

172  
D 30  
П.Г. ДЕМИДОВ  
В.А. ШАНДЫБА  
П.П. ЩЕГЛОВ

# ГОРЕНИЕ И СВОЙСТВА ГОРЮЧИХ ВЕЩЕСТВ



П. Г. ДЕМИДОВ  
В. А. ШАНДЫБА  
П. П. ЩЕГЛОВ

ГОРЕНИЕ  
И СВОЙСТВА  
ГОРЮЧИХ  
Веществ

*Допущено Управлением учебных заведений МВД СССР в качестве учебного пособия для пожарно-технических училищ*

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ, ПЕРЕРАБОТАННОЕ



МОСКВА «ХИМИЯ» 1981

844841

541

Д30

УДК [536.46+541.427.32] (075.3)

**Демидов П. Г., Шандыба В. А., Щеглов П. П.**

Горение и свойства горючих веществ.— 2-е изд., перераб.— М.: Химия, 1981.— 272 с., ил.

Учебное пособие составлено применительно к действующей программе по специальной химии для пожарно-технических училищ. В книге представлены основные показатели, определяющие пожарную опасность веществ, рассмотрены процесс горения, в частности диффузионное горение, и пожароопасные свойства различных классов соединений. Материал книги иллюстрирован справочными данными, графиками и примерами.

Книга предназначена в качестве учебного пособия для пожарно-технических училищ и может быть полезна для работников пожарной охраны.

272 с., 45 рис., 34 табл., список литературы 22 ссылки.

Д  $\frac{31401-087}{050(01)-81}$  87.81.2801000000

© Издательство «Химия», 1981 г.

## ЧАСТЬ ПЕРВАЯ. ГОРЕНИЕ ВЕЩЕСТВ . . . 7

---

ГЛАВА I.	ПРОЦЕСС ГОРЕНИЯ . . . . .	7
I.1.	Диффузионное и кинетическое горение . . . . .	11
I.2.	Диффузионное пламя . . . . .	14
I.3.	Расход воздуха на горение . . . . .	18
I.4.	Продукты сгорания. Дым . . . . .	23
I.5.	Теплота сгорания . . . . .	29
I.6.	Температура горения . . . . .	33
I.7.	Оценка пожарной опасности веществ и материалов . . . . .	38
ГЛАВА II.	САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ И ВОЗГОРАНИЕ	42
II.1.	Кинетика химических реакций . . . . .	42
II.2.	Превращение горючих веществ при нагревании	47
II.3.	Теория окисления горючих веществ . . . . .	48
II.4.	Теория самовоспламенения . . . . .	53
II.5.	Температура самовоспламенения . . . . .	56
II.6.	Процесс возгорания и воспламенения . . . . .	65
ГЛАВА III.	СКЛОННОСТЬ ВЕЩЕСТВ К САМОВОЗГОРАНИЮ . . . . .	68
III.1.	Температура самонагрева . . . . .	68
III.2.	Тепловое самовозгорание . . . . .	70
III.3.	Микробиологическое самовозгорание . . . . .	80
III.4.	Химическое самовозгорание . . . . .	82

ГЛАВА IV.	ГОРЕНИЕ СМЕСЕЙ ГАЗОВ И ПАРОВ С ВОЗДУХОМ . . . . .	86
IV.1.	Теория горения газовых смесей. Давление при взрыве . . . . .	86
IV.2.	Концентрационные пределы воспламенения	94
IV.3.	Методы определения концентрационных пределов воспламенения . . . . .	104
ГЛАВА V.	ГОРЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ . . . . .	108
V.1.	Испарение жидкостей. Насыщенный пар . . . . .	108
V.2.	Температурные пределы воспламенения. Температура вспышки . . . . .	114
V.3.	Процесс горения жидкостей. Скорость выгорания . . . . .	119
V.4.	Прогрев жидкостей при горении. Вскипание. Выброс . . . . .	121
ГЛАВА VI.	ГОРЕНИЕ ПЫЛЕВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ	129
VI.1.	Свойства, определяющие пожароопасность пылей . . . . .	129
VI.2.	Теория горения аэровзвесей . . . . .	136
VI.3.	Пределы воспламенения аэровзвесей . . . . .	141
ГЛАВА VII.	ГОРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ. . . . .	148
VII.1.	Состав и свойства твердых горючих веществ	148
VII.2.	Горение древесины . . . . .	154
VII.3.	Горение металлов . . . . .	156

*ЧАСТЬ ВТОРАЯ. СВОЙСТВА И ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ ГОРЮЧИХ ВЕЩЕСТВ . . . . .* 159

---

ГЛАВА VIII.	ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ А. М. БУТЛЕРОВА И КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ . . . . .	159
VIII.1.	Теория химического строения А. М. Бутлерова. Изомерия . . . . .	159
VIII.2.	Классификация органических веществ . . . . .	164

ГЛАВА IX.	СВОЙСТВА И ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ УГЛЕВОДОРОДОВ . . . . .	168
IX.1.	Предельные углеводороды . . . . .	168
IX.2.	Непредельные углеводороды . . . . .	172
IX.3.	Ароматические углеводороды . . . . .	179
IX.4.	Нефть и нефтепродукты . . . . .	183
ГЛАВА X.	СВОЙСТВА И ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕР- ЖАЩИХ КИСЛОРОД И АЗОТ . . . . .	186
X.1.	Спирты и простые эфиры . . . . .	186
X.2.	Альдегиды и кетоны . . . . .	194
X.3.	Карбоновые кислоты . . . . .	199
X.4.	Сложные эфиры карбоновых кислот . . . . .	202
X.5.	Нитросоединения . . . . .	205
X.6.	Сложные эфиры азотной кислоты . . . . .	208
X.7.	Аминосоединения . . . . .	213
ГЛАВА XI.	СВОЙСТВА И ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕ- НИЙ . . . . .	215
XI.1.	Кремнийорганические соединения . . . . .	215
XI.2.	Металлорганические соединения . . . . .	222
XI.3.	Фосфорорганические соединения . . . . .	226
ГЛАВА XII.	СВОЙСТВА И ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ . . . . .	235
XII.1.	Синтетические полимеры и способы их полу- чения . . . . .	235
XII.2.	Пластические массы . . . . .	238
XII.3.	Синтетические волокна . . . . .	245
XII.4.	Натуральный и синтетический каучук . . . . .	252

ГЛАВА XIII. СВОЙСТВА И ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ ВЕЩЕСТВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ. . . . .	260
XIII.1. Классификация веществ, применяемых в сель- ском хозяйстве . . . . .	260
XIII.2. Пестициды . . . . .	261
XIII.3. Удобрения . . . . .	265
<i>Приложения</i> . . . . .	270
<i>Литература</i> . . . . .	271

## Горение веществ

Горением называют физико-химический процесс, для которого характерны три признака: химическое превращение, выделение тепла, излучение света. По этим признакам горение можно отличить от других явлений. Например, «горение» электрической лампочки нельзя назвать горением, хотя при этом выделяется тепло и свет. В этом явлении нет одного из признаков горения — химического процесса. Свечение нити лампочки — это накаливание ее при пропускании электрического тока.

### Глава I

---

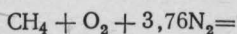
#### ПРОЦЕСС ГОРЕНИЯ

Горение в большинстве случаев сложный химический процесс. Он состоит из элементарных химических реакций окислительно-восстановительного типа, приводящих к перераспределению валентных электронов между атомами взаимодействующих молекул. Окислителями могут быть самые различные вещества: хлор, бром, сера, кислород, кислородсодержащие вещества и т. п. Однако чаще всего приходится иметь дело с горением в атмосфере воздуха, при этом окислителем является кислород. Известно, что воздух представляет собой смесь газов, основными компонентами которой являются азот (78%), кислород (21%) и аргон (0,9%). Аргон, содержащийся в воздухе, является инертным газом и в процессе горения участия не принимает. Азот в процессе горения органи-

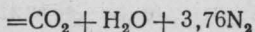


ческих веществ также практически участия не принимает.

Для многих расчетов (определение объема воздуха, необходимого для сгорания одной массовой или объемной единицы вещества, нахождение объема продуктов сгорания, температуры горения и т. п.) необходимо составлять уравнения реакций горения веществ в воздухе. При составлении этих уравнений поступают следующим образом: горючее вещество и участвующий в горении воздух пишут в левой части, после знака равенства пишут образующиеся продукты реакции. Например, необходимо составить уравнение реакции горения метана в воздухе. Сначала записывают левую часть уравнения реакции: химическую формулу метана плюс химические формулы веществ, входящих в состав воздуха. Для простоты расчетов принимают, что воздух состоит из 21% кислорода и 79% азота, т. е. на один объем кислорода в воздухе приходится  $79/21=3,76$  объема азота, или на каждую молекулу кислорода приходится 3,76 молекулы азота. Таким образом, состав воздуха может быть представлен так:  $O_2+3,76 N_2$ . Тогда левая часть уравнения будет иметь вид

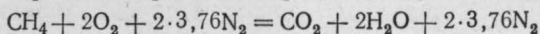


Какие будут получаться продукты? Ориентироваться необходимо на состав горючего вещества. Углерод горючего всегда при полном сгорании превращается в диоксид углерода ( $CO_2$ ), водород — в воду ( $H_2O$ ). Так как в данном горючем веществе нет других элементов, то в продуктах сгорания будет диоксид углерода и вода. Азот воздуха ( $3,76 N_2$ ) в процессе горения участия не принимает, он целиком перейдет в продукты сгорания. Таким образом, правая часть уравнения реакции горения метана будет следующей:

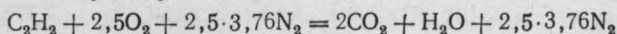


Написав левую и правую части, необходимо найти коэффициенты перед формулами. Известно, что суммарная масса веществ, вступивших в реакцию, должна быть равна массе всех веществ, получившихся в результате реакции. Это означает, что число атомов одного и того же элемента в правой и левой частях уравнения должно быть одинаковым, независимо от того, в состав какого

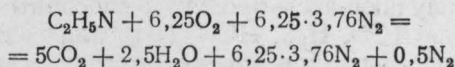
вещества этот элемент входит. Сначала уравнивают число атомов углерода, затем водорода, потом кислорода. Множитель перед коэффициентом (3,76), поставленный у молекулы азота, всегда будет равен коэффициенту перед кислородом. Уравнение реакции будет иметь вид



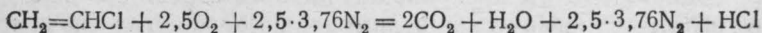
Учитывая, что расчет ведут обычно на 1 моль или 1 м<sup>3</sup> горючего вещества, в уравнении реакции коэффициент перед горючим веществом не ставят. Поэтому в некоторых уравнениях реакций горения могут появиться перед кислородом или другим веществом дробные коэффициенты; например, уравнение реакции горения ацетилена в воздухе будет иметь вид



Если в состав горючего вещества, кроме углерода и водорода, входит азот, то он выделяется при горении в свободном виде N<sub>2</sub>, например при горении пиридина



Если в состав горючего вещества входит хлор, то он при горении обычно выделяется в виде хлористого водорода, например при горении хлористого винила



Сера, входящая в состав горючего вещества, выделяется в виде SO<sub>2</sub>.

Содержащийся в горючем веществе кислород выделяется в виде соединений с другими элементами горючего, например CO<sub>2</sub> или H<sub>2</sub>O, в свободном виде он не выделяется. При горении веществ, богатых кислородом, как правило, требуется меньше воздуха. Сгорание веществ может происходить также за счет кислорода, находящегося в составе других веществ, способных его легко отдавать. Такими веществами являются азотная кислота HNO<sub>3</sub>, бертолетова соль KClO<sub>3</sub>, селитра KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, перманганат калия KMnO<sub>4</sub>, пероксид бария BaO<sub>2</sub> и др. Смеси перечисленных выше окислителей с горючими веществами взаимодействуют с большой скоростью, часто со взрывом. Примером таких смесей мо-

жет служить черный порох, сигнальные осветительные составы и т. п.

Чтобы возникло горение, необходимы определенные условия: наличие горючего вещества, окислителя (кислорода) и источника зажигания. Горючее вещество и окислитель должны быть нагреты до определенной температуры источником тепла (источником зажигания): пламенем, искрой, накалившимся телом или теплом, выделяемым при какой-либо химической реакции или механической работе. В установившемся процессе горения постоянным источником воспламенения является зона горения, т. е. область, где происходит реакция, выделяется тепло и свет. Для возникновения и протекания процесса горения горючее вещество и окислитель должны находиться в определенном количественном соотношении.

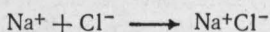
Сгорание веществ может быть полным и неполным. При полном сгорании образуются продукты, не способные к дальнейшему горению ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ); при неполном — получающиеся продукты способны к дальнейшему горению ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{NH}_3$ , альдегиды и т. д.). В условиях пожара при горении органических веществ на воздухе чаще всего полного сгорания не происходит. Признаком неполного сгорания является наличие дыма, содержащего несгоревшие частицы углерода.

Однако как бы ни проходил процесс горения, в основе его лежит химическое взаимодействие между горючим веществом и окислителем.

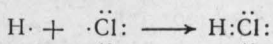
Современная теория окисления — восстановления основана на следующих положениях. Сущность окисления состоит в отдаче окисляющимся веществом (восстановителем) валентных электронов окислителю, который, принимая электроны, восстанавливается. Сущность восстановления состоит в присоединении восстанавливающимся веществом (окислителем) электронов восстановителя, который, отдавая электроны, окисляется. В результате передачи электронов изменяется структура внешнего (валентного) электронного уровня атома. Каждый атом при этом переходит в наиболее устойчивое в данных условиях состояние.

В химических процессах электроны могут полностью переходить из электронной оболочки атомов одного вида в оболочку атомов другого вида. Так, при горении

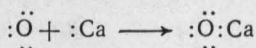
металлического натрия в хлоре атомы натрия отдают по одному электрону атомам хлора. При этом на внешнем электронном уровне атома натрия оказывается восемь электронов (устойчивая структура), а атом, лишившийся одного электрона, превращается в положительно заряженный ион. У атома хлора, получившего один электрон, внешний уровень заполняется восемью электронами, но атом превращается в отрицательно заряженный ион. В результате действия кулоновских электростатических сил происходит сближение разноименно заряженных ионов и образуется молекула хлорида натрия (ионная связь)



В других процессах электроны внешних оболочек двух различных атомов как бы поступают в общее пользование, стягивая тем самым атомы в молекулы (ковалентная связь)



И, наконец, один атом может отдавать в общее пользование свою пару электронов



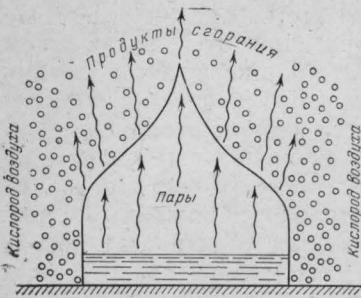
Но во всех случаях атомы стремятся приобрести устойчивые внешние электронные структуры.

Процесс горения — весьма активный процесс, протекающий с выделением значительного количества энергии (в виде тепла и света). Следовательно, в этом процессе происходит такое превращение веществ, при котором из менее устойчивых веществ получают более устойчивые.

### 1.1. Диффузионное и кинетическое горение

Горючие системы могут быть химически однородными и неоднородными. К химически однородным относятся системы, в которых горючее вещество и воздух равномерно перемешаны: смеси горючих газов, паров или пылей с воздухом. К химически неоднородным относятся системы, в которых горючее вещество и воздух не перемешаны.

Рис. 1. Схема зоны горения паров (гомогенное горение).



ны и имеют поверхности раздела: твердые горючие материалы и жидкости, находящиеся в воздухе, струи горючих газов и паров, поступающие в воздух, и т. д.

Примером горения паров и газов (гомогенное горение)

является горение паров, поднимающихся со свободной поверхности жидкости (рис. 1), или горение газа, выходящего из трубы. Так как парциальное давление кислорода воздуха равно 21,2 кПа, а в зоне горения давление равно нулю, кислород из воздуха диффундирует через слой продуктов сгорания к зоне горения. Следовательно, скорость реакции горения зависит от скорости диффузии кислорода.

Примером горения на поверхности твердого вещества (гетерогенное горение) является горение антрацита, кокса, древесного угля. В этом случае диффузии кислорода к зоне горения также препятствуют продукты сгорания, что видно из схемы, показанной на рис. 2. Концентрация кислорода в объеме воздуха ( $C_1$ ) значительно больше концентрации его вблизи зоны горения ( $C_0$ ). В отсутствие достаточного количества кислорода в зоне горения химическая реакция горения тормозится.

Таким образом, полное время сгорания химически неоднородной горючей системы складывается из времени, необходимого для возникновения физического контакта

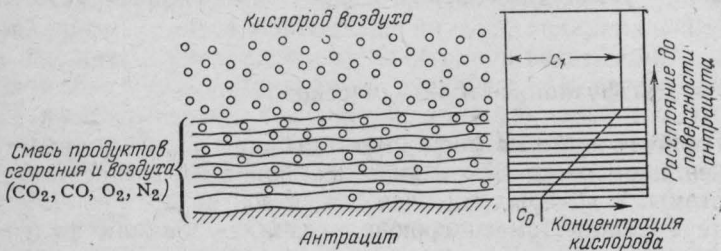


Рис. 2. Схема диффузии кислорода в зону горения твердого вещества (гетерогенное горение).

между горючим веществом и кислородом воздуха  $\tau_{\phi}$ , и времени, затрачиваемого на протекание самой химической реакции  $\tau_x$

$$\tau_r = \tau_{\phi} + \tau_x$$

В случае гомогенного горения величина  $\tau_{\phi}$  называется временем смесеобразования, а в случае гетерогенного горения — временем транспортировки кислорода из воздуха к твердой поверхности горения.

В зависимости от соотношения  $\tau_{\phi}$  и  $\tau_x$  горение называют диффузионным или кинетическим. При горении химически неоднородных горючих систем время диффузии кислорода к горючему веществу несоизмеримо больше времени, необходимого для протекания химической реакции, т. е.  $\tau_{\phi} \gg \tau_x$ , и практически  $\tau_r \approx \tau_{\phi}$ . Это значит, что скорость горения определяется скоростью диффузии кислорода к горючему веществу. В этом случае говорят, что процесс протекает в диффузионной области. Такое горение и называется диффузионным. Все пожары представляют собой диффузионное горение.

Если время физической стадии процесса оказывается несоизмеримо меньше времени, необходимого для протекания химической реакции, т. е.  $\tau_{\phi} \ll \tau_x$ , то можно принять  $\tau_r \approx \tau_x$ . Скорость процесса практически определяется только скоростью химической реакции. Такое горение называется кинетическим. Так горят химически однородные горючие системы, в которых молекулы кислорода хорошо перемешаны с молекулами горючего вещества, и не затрачивается время на смесеобразование. Так как скорость химической реакции при высокой температуре велика, горение таких смесей происходит мгновенно и носит характер взрыва. Если продолжительность химической реакции и физическая стадия процесса горения соизмеримы, то горение протекает в так называемой промежуточной области, в которой на скорость горения влияют как химические, так и физические факторы.

На рис. 3 показана зависимость скорости реакции горения от температуры в различных областях. Кривая 1 показывает изменение скорости реакции при кинетическом горении. При низких температурах скорость реакции окисления в смеси слабо зависит от изменения температуры, и кривая 1 на этом участке медленно подни-

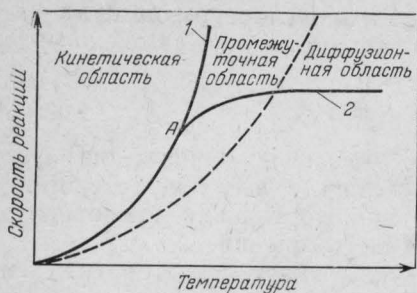


Рис. 3. Зависимость скорости кинетического (1) и диффузионного (2) горения от температуры.

мается вверх. При более высоких температурах реакция окисления начинает сильно ускоряться с повышением температуры, и кривая 1 круто поднимается. Таким образом, скорость реакции в кинетической области зависит только от температуры реагирующих веществ.

Кривая 2 показывает изменение скорости реакции при диффузионном горении. При низких температурах ход кривой 2 одинаков с кривой 1, так как скорость реакции окисления меньше скорости диффузии кислорода в зону горения и, следовательно, реакция протекает в кинетической области. При повышении температуры реагирующих веществ скорость реакции становится равной скорости диффузии кислорода в зону горения, а затем значительно превышает ее. В этих условиях скорость всего процесса определяется скоростью диффузии кислорода. Кривая 2 в точке А изменяет свое направление, отклоняясь вправо от кривой 1. Дальнейший ход кривой 2 показывает, что скорость процесса горения в диффузионной области, определяемая скоростью диффузии, очень мало зависит от температуры.

## 1.2. Диффузионное пламя

Пространство, в котором сгорают пары и газы, называется пламенем или факелом. Пламя может быть кинетическим или диффузионным в зависимости от того, горит ли заранее подготовленная смесь паров или газов с воздухом или такая смесь образуется в пламени в процессе горения. В условиях пожара газы, жидкости и твердые вещества горят диффузионным пламенем.

Структура диффузионного пламени существенно зависит от сечения потока горючих паров и газов и его скорости. По характеру потока различают ламинарное и турбулентное диффузионное пламя. Ламинарное пла-

мя возникает при малых сечениях потока паров или газов, движущихся с небольшой скоростью (пламя свечи, спички, газа в горелке небольшого диаметра и т. д.). При пожарах образуется турбулентное пламя. Оно меньше изучено, и для объяснения этого явления используют положения теории ламинарного пламени. На рис. 4 показано строение ламинарного диффузионного пламени жидкости, горящей в сосуде небольшого диаметра. Пламя состоит из зоны горения и зоны паров, последняя занимает почти весь объем пламени. Подобное по строению пламя образуется также при горении газов и твердых веществ, если скорость движения газов и паров соответствует ламинарному режиму. Зона горения в диффузионном пламени представляет собой очень тонкий слой, в котором протекает реакция горения. Превращение веществ и выделение тепла в этом слое вызывают возникновение молекулярной диффузии в прилегающих к нему слоях воздуха и горючего. Причиной молекулярной диффузии является разность парциальных давлений и температур газов, участвующих в горении.

На рис. 5 показана схема распределения концентраций газов и паров в ламинарном диффузионном пламени и окружающей его среде. Эта схема отражает процессы диффузии, происходящие в пламени. Образующиеся в зоне горения продукты сгорания диффундируют как в воздух, так и в горючие пары и газы (см. рис. 4). В пла-

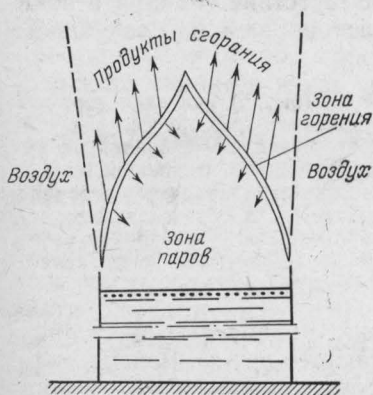


Рис. 4. Строение ламинарного диффузионного пламени.

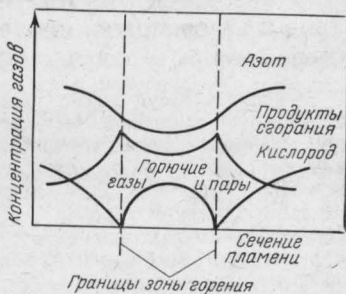


Рис. 5. Распределение концентраций газов и паров в ламинарном диффузионном пламени.



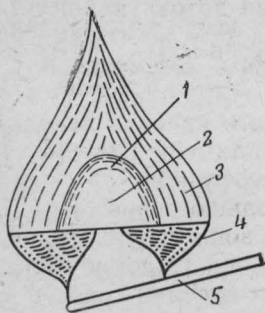


Рис. 6. «Окно» в зоне горения:  
1 — зона горения; 2 — «окно»; 3 —  
пламя; 4 — сосуд; 5 — лучина.

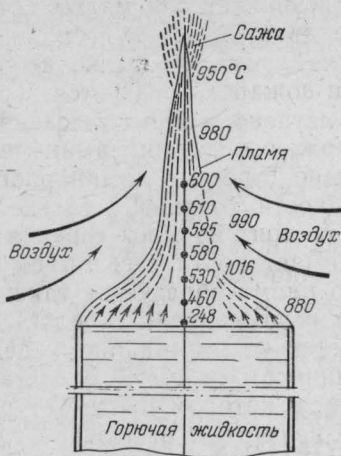


Рис. 7. Температура зон пламени при горении керосина.

мени малого размера (на рис. 5 диаметр горелки равен 6,53 мм) продукты сгорания находятся во всем объеме зоны паров и газов, а в пламени большого размера только в слое, прилегающем к зоне горения (см. рис. 4). Концентрация кислорода в зоне горения равна нулю, так как он полностью вступает в реакцию. Вследствие этого кислород в зону паров диффундировать не может, и горение в ней отсутствует. Отсутствие горения в зоне паров и газов можно продемонстрировать на следующем опыте.

В плоский сосуд диаметром 5—6 см (рис. 6) наливают горячую жидкость и зажигают ее. Когда жидкость разгорится, снизу к краю сосуда подносят горящую лучину. Продукты сгорания от лучины огибают край сосуда и движутся вверх, прекращая доступ кислорода к пламени. В месте соприкосновения продуктов сгорания лучины с пламенем горения не наблюдается. В образовавшееся отверстие («окно») можно видеть, что горение в зоне паров и газов отсутствует, и зона горения, видимая по ее свечению, представляет собой тонкий газовый слой.

Отсутствие кислорода в зоне горения вызывает диффузию в нее воздуха из окружающей среды. Воздух диффундирует через слой продуктов сгорания, поэтому концентрации кислорода и азота по мере приближения к зоне горения понижаются (см. рис. 5). Поступающий в зо-

ну горения кислород реагирует с диффундирующим в нее горючим, а азот диффундирует в зону паров и газов. В результате этого состав горючей смеси по фронту пламени стремится к стехиометрическому.

Температура в зоне паров значительно ниже, чем в зоне горения. Так, в пламени керосина (рис. 7) температура потока паров около поверхности жидкости равна температуре кипения ее. По мере движения потока к зоне горения температура паров (на рис. 7 — точки на вертикальной линии) повышается: сначала за счет излучения зоны горения, а затем в результате диффузии из нее нагретых продуктов сгорания. Нагрев обуславливает термическую диссоциацию паров около зоны горения; при этом образующиеся свободные атомы и радикалы совместно с продуктами сгорания поступают в зону горения. Атомы углерода, поступая в зону горения, возбуждаются и, будучи некоторое время в свободном состоянии, светятся. Если вместо углерода вводить в пламя частицы других твердых веществ, пламя приобретает иной, чем при горении углерода, цвет. Так, если в несветящее пламя метилового спирта ввести соль стронция, то пламя окрасится в красный цвет, при введении соли меди — в синий или зеленый.

Температура зоны горения пламени меняется по высоте его. Объясняется это изменением состава стехиометрической смеси в зоне горения и затратой тепла на нагрев поступающего в нее воздуха. В нижней части пламени, хотя и образуется стехиометрическая смесь с наибольшей теплотой горения, однако температура горения не является здесь максимальной, так как значительное количество тепла затрачивается на нагрев холодного воздуха. В средней части пламени теплота горения стехиометрической смеси меньше, чем в нижней, что обусловлено диффузией в нее продуктов сгорания, однако поступающий в зону горения нагретый воздух компенсирует потери тепла, и температура горения в этой части пламени является максимальной. В верхней части диффузионного пламени стехиометрическая смесь имеет еще меньшую теплоту горения, и нагретый воздух, поступающий для ее образования, не может компенсировать всех потерь тепла, поэтому температура горения здесь минимальная. Поэтому в верхней части пламени часто образуется сажа.

Турбулентное пламя отличается от ламинарного тем, что не имеет четких очертаний и постоянного положения фронта пламени. Температура его при горении нефтепродуктов составляет: 1200°С для бензина, 1100°С для керосина тракторного, дизельного топлива, сырой нефти и 1000°С для мазута. При горении древесины в штабелях температура турбулентного пламени составляет 1200—1300°С.

### 1.3. Расход воздуха на горение

Минимальное количество воздуха, необходимого для полного сгорания единицы массы (кг) или объема (м<sup>3</sup>) горючего вещества, называется теоретически необходимым и обозначается  $V_B^0$ . В табл. 1 приведены значения  $V_B^0$  для различных горючих веществ при нормальных условиях (0°С и 101,3 кПа).

Значения величин, приведенных для древесины, торфа, бензина, керосина, нефти и водяного газа, являются средними, так как состав этих горючих материалов непостоянен. Вид формулы для расчета теоретически необходимого количества воздуха зависит от состава горючего вещества.

Таблица 1. Теоретически необходимое количество воздуха для полного сгорания веществ

Горючее вещество	Количество воздуха для сгорания 1 кг вещества		Горючее вещество	Количество воздуха для сгорания 1 кг вещества	
	кг	м <sup>3</sup>		кг	м <sup>3</sup>
Ацетон	9,45	7,35	Ацетилен	15,4	11,9
Бензол	13,2	10,25	Бутан	39,8	30,94
Бензин	14,3	11,1	Водород	3,08	2,38
Древесина ( $W=7\%$ )	5,4	4,18	Водяной газ	2,84	2,2
Керосин	14,85	11,5	Метан	12,3	9,52
Нефть	13,9	10,8	Оксид углерода	3,08	2,38
Толуол	12,9	10,0	Пропан	30,6	23,8
Торф (воздушно-сухой)	7,5	5,8	Природный газ	6,45	5,0

*Горючее вещество* — индивидуальное химическое соединение. Для таких горючих веществ независимо от их агрегатного состояния теоретически необходимое количество воздуха определяется из уравнений реакции горения. На  $m$  кмоль горючего вещества приходится  $n$  кмоль кислорода и азота из уравнения реакции горения. Обозначив массу (в кг) горючего вещества, численно равную молекулярной массе его, через  $M$ , составляют пропорцию

$$\begin{aligned} mM \text{ кг} &= n \cdot 22,4 \text{ м}^3 \\ 1 \text{ кг} &= V_B^0 \cdot \text{м}^3 \end{aligned}$$

где 22,4 — объем 1 кмоль газов (при 0 °С и 101325 Па).

Теоретически необходимый объем воздуха для сгорания 1 кг вещества равен (из пропорции)

$$V_B^0 = \frac{22,4n}{mM} \quad (1)$$

Если объем воздуха, полученный по формуле (1), необходимо привести к иным условиям, то пользуются формулой

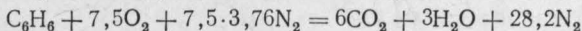
$$V_B = \frac{V_B^0 T \cdot 101325}{273p} \quad (2)$$

где  $T$  — заданная температура газов, К;  $p$  — заданное давление, Па.

Теоретически необходимый объем воздуха для сгорания 1 м<sup>3</sup> горючих газов определяется по формуле

$$V_B^0 = n/m \quad (3)$$

**Пример 1.** Определить объем воздуха, необходимый для сгорания 1 кг бензола при 20 °С и давлении 99992 Па. Составляем уравнение реакции горения бензола в воздухе



Согласно уравнению реакции на горение 1 кмоль бензола требуется  $n = 7,5 + 7,5 \cdot 3,76 = 35,7$  кмоль воздуха.

Молекулярная масса бензола 78.

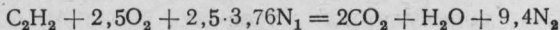
По уравнению (1) определяем теоретически необходимый объем воздуха для сгорания 1 кмоль бензола при нормальных условиях

$$V_B^0 = \frac{35,7 \cdot 22,4}{78} = 10,25 \text{ м}^3/\text{кг}$$

При заданных условиях этот объем будет равен [уравнение (2)]

$$V_{\text{в}} = \frac{10,25 \cdot 293 \cdot 101 \cdot 325}{273 \cdot 99 \cdot 992} = 11,14 \text{ м}^3/\text{кг}$$

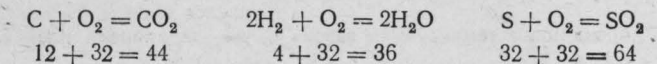
Пример 2. Определить объем воздуха, необходимый для сгорания 4 м<sup>3</sup> ацетилена. Составляем уравнение реакции горения ацетилена в воздухе



Согласно уравнению реакции, на горение 1 кмоль ацетилена необходимо  $2,5 + 2,5 \cdot 3,76 = 11,9$  кмоль воздуха. Определяем объем воздуха, необходимый для горения 4 м<sup>3</sup> ацетилена

$$V_{\text{в}} = \frac{11,9 \cdot 4}{1} = 47,6 \text{ м}^3$$

*Горючее вещество — сложная смесь химических соединений.* Такими веществами являются древесина, торф, каменный уголь и др. Для определения теоретически необходимого объема воздуха нужно знать элементный состав горючего вещества, выраженный в массовых процентах, т. е. содержание С, Н, О, S, N, золы (А), влаги (W). Элементный состав вещества определяют в аналитической лаборатории. Чтобы рассчитать  $V_{\text{в}}^0$ , запишем уравнение реакции горения углерода, водорода и серы и массовое соотношение реагирующих веществ



Если для сгорания 12 кг углерода требуется 32 кг кислорода, то для 0,01 кг углерода, т. е. 1% (масс.) его потребуется кислорода  $0,01 \cdot 32/12 = 0,01 \cdot 8/3$  кг, для водорода соответственно потребуется  $0,01 \cdot 32/4 = 0,01 \cdot 8$  кг и для серы  $0,01 \cdot 32/32 = 0,01 \cdot 1$  кг кислорода.

Для полного сгорания 1 кг горючего вещества потребуются кислорода (в кг)

$$\frac{8 \cdot 0,01}{3} [\text{C}] + 8 \cdot 0,01 [\text{H}] + 0,01 [\text{S}] - 0,01 [\text{O}]$$

где [C], [H], [S], [O] — содержание углерода, водорода, серы и кислорода в горючем веществе, % (масс.).

На вычисленное количество кислорода в воздухе приходится в 77/23 раза больше азота. Сумма азота и

кислорода составляет массу воздуха  $L_{\text{в}}^0$  (в кг), необходимую для горения 1 кг вещества

$$L_{\text{в}}^0 = \left(1 + \frac{77}{23}\right) \left(\frac{8 \cdot 0,01}{3} [\text{C}] + 8 \cdot 0,01 [\text{H}] + 0,01 [\text{S}] - 0,01 [\text{O}]\right)$$

После преобразования получим

$$L_{\text{в}}^0 = 0,3478 \left(\frac{[\text{C}]}{3} + [\text{H}] + \frac{[\text{S}]}{8} - \frac{[\text{O}]}{8}\right) \quad (4)$$

Чтобы выразить количество воздуха в объемных единицах, нужно правую часть выражения (4) разделить на массу 1 м<sup>3</sup> воздуха при нормальных условиях, т. е. на 1,293 кг/м<sup>3</sup>. В результате получим

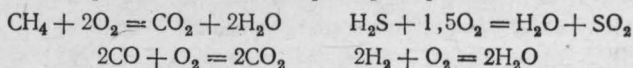
$$V_{\text{в}}^0 = 0,269 \left(\frac{[\text{C}]}{3} + [\text{H}] + \frac{[\text{S}]}{8} - \frac{[\text{O}]}{8}\right) \quad (5)$$

**Пример 3.** Определить объем воздуха, необходимый для сгорания 5 кг торфа, состоящего из 40,0% С, 4,0% Н, 13,0% О и 20,0% N; А=10%; W=13,0%. Азот, зола и влага горючего вещества при определении количества воздуха не учитываются, так как они не принимают участия в реакции. Объем воздуха, необходимый для сгорания 1 кг торфа, определяем по формуле (5)

$$V_{\text{в}}^0 = 0,269 \frac{40,0}{3} + 4,0 - \frac{13}{8} = 4,3 \text{ м}^3/\text{кг}$$

Для сгорания 5 кг торфа потребуется воздуха  $4,3 \cdot 5 = 21,5 \text{ м}^3$ .

*Горючее вещество — смесь газов.* К этой группе веществ относятся горючие газы, например природный, доменный, коксовый и др. Все они в том или ином количестве содержат СО, СН<sub>4</sub>, Н<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>С, С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub> и др. Состав горючих газов обычно выражают в объемных процентах. Для вывода формулы расчета  $V_{\text{в}}^0$  напишем уравнение реакции горения наиболее распространенных газов:



Если для сгорания 1 м<sup>3</sup> метана требуется 2 м<sup>3</sup> кислорода, как это видно из уравнения, то для сгорания 0,01 м<sup>3</sup> метана, т. е. 1% (об.) потребуется 0,01 · 2 м<sup>3</sup> кислорода. Для сгорания 1 м<sup>3</sup> оксида углерода потребуется 0,01/2 м<sup>3</sup> кислорода, такое же количество кислорода потребуется для сгорания 1 м<sup>3</sup> водорода, а для сгорания сероводорода необходимо 0,01 · 1,5 м<sup>3</sup> кислорода.

Для полного сгорания 1 м<sup>3</sup> горючего газа потребует-  
ся кислорода (в м<sup>3</sup>)

$$0,01 \cdot 2 [\text{CH}_4] + \frac{0,01}{2} [\text{H}_2] + \\ + \frac{0,01}{2} [\text{CO}] + 0,01 \cdot 1,5 [\text{H}_2\text{S}] - 0,01 [\text{O}_2]$$

где  $[\text{CH}_4]$ ,  $[\text{H}_2]$ ,  $[\text{CO}]$ ,  $[\text{H}_2\text{S}]$  и  $[\text{O}_2]$  — содержание метана, водорода, оксида углерода, сероводорода и кислорода, % (об.).

В воздухе на этот объем кислорода приходится в 79/21 раза больше азота. Сумма азота и кислорода составляет объем (м<sup>3</sup>) воздуха, необходимый для сгорания 1 м<sup>3</sup> газа

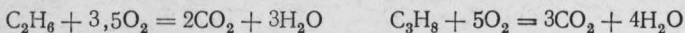
$$V_{\text{в}}^0 = \left( 1 + \frac{79}{21} \right) \left( 0,01 \cdot 2 [\text{CH}_4] + \frac{0,01}{2} [\text{H}_2] + \right. \\ \left. + \frac{0,01}{2} [\text{CO}] + 0,01 \cdot 1,5 [\text{H}_2\text{S}] - 0,01 [\text{O}_2] \right)$$

После преобразования получим

$$V_{\text{в}}^0 = \frac{2 [\text{CH}_4] + 0,5 [\text{H}_2] + 0,5 [\text{CO}] + 1,5 [\text{H}_2\text{S}] - [\text{O}_2]}{21} \quad (6)$$

Как видно из уравнения (6), числа в его числителе есть коэффициенты при кислороде в уравнениях реакций горения. Поэтому если в составе газа будут другие горючие компоненты, они могут быть поставлены в уравнение (6) с коэффициентами, взятыми из их уравнений горения.

Пример 4. Определить объем воздуха при 15 °С и давлении 101325 Па, необходимый для сгорания 1 м<sup>3</sup> природного газа, содержащего 86,5% CH<sub>4</sub>; 3% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>; 1% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 7,3% CO<sub>2</sub> и 2,2% N<sub>2</sub>. Определяем коэффициенты для этана и пропана



Объем воздуха определяем по уравнению (6)

$$V_{\text{в}}^0 = \frac{2 \cdot 86,5 + 3,5 \cdot 3 + 5 \cdot 1}{21} = 8,97 \text{ м}^3$$

Приводим объем к заданной температуре (уравнение 2)

$$V_{\text{в}}^0 = \frac{8,97 \cdot 288 \cdot 101 \ 325}{273 \cdot 101 \ 325} = 9,46 \text{ м}^3$$

Практически при горении во время пожара расходуется воздуха значительно больше теоретически необходимого. Разность между количеством воздуха, практически расходуемым на горение, и теоретически необходимым, называется избытком воздуха. Отношение же количества воздуха, практически расходуемого на горение ( $V_{в.пр}$ ), к теоретически необходимому называется коэффициентом избытка воздуха и обозначается

$$\alpha = V_{в.пр}/V_{в}^0 \quad (7)$$

Таким образом, в условиях пожара, когда горение протекает с естественным притоком воздуха, коэффициент избытка воздуха в большинстве случаев больше единицы и колеблется в широких пределах (2—20 и выше). Коэффициент избытка воздуха можно определить по составу продуктов сгорания, если произвести их газовый анализ. Учитывая, что концентрация кислорода в воздухе составляет 21% (об.), а процентное содержание свободного кислорода в продуктах сгорания определится из анализа, можно легко найти коэффициент избытка воздуха

$$\alpha = \frac{21}{21 - [O_2]} \quad (8)$$

#### 1.4. Продукты сгорания. Дым

Продуктами сгорания называют газообразные, жидкие и твердые вещества, образующиеся в результате соединения горючего вещества с кислородом в процессе горения. Состав их зависит от состава горящего вещества и условий его горения. В условиях пожара чаще всего горят органические вещества (древесина, ткани, бензин, керосин, резина и др.), в состав которых входят главным образом углерод, водород, кислород и азот. При горении их в достаточном количестве воздуха и при высокой температуре образуются продукты полного сгорания:  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ . При горении в недостаточном количестве воздуха или при низкой температуре кроме продуктов полного сгорания образуются продукты неполного сгорания:  $CO$ ,  $C$  (сажа).

Продукты сгорания называют влажными, если при расчете их состава учитывают содержание паров воды, и



сухими, если содержание паров воды не входит в расчетные формулы.

Реже во время пожара горят неорганические вещества, такие как сера, фосфор, натрий, калий, кальций, алюминий, титан, магний и др. Продуктами сгорания их в большинстве случаев являются твердые вещества, например  $P_2O_5$ ,  $Na_2O_2$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ . Образуются они в дисперсном состоянии, поэтому поднимаются в воздух в виде плотного дыма. Продукты сгорания алюминия, титана и других металлов в процессе горения находятся в расплавленном состоянии.

Дым представляет собой дисперсную систему, состоящую из мельчайших твердых частиц, взвешенных в смеси продуктов сгорания с воздухом. Диаметр частиц дыма колеблется от 1 до 0,01 мкм. Объем дыма, образующегося при горении единицы массы (кг) или объема ( $m^3$ ) горючего вещества в теоретически необходимом объеме воздуха ( $\alpha=1$ ), приведен ниже:

Горючее вещество, $m^3/kg$	Горючее вещество, $m^3/m^3$
Ацетон . . . . . 8,14	Ацетилен . . . . . 12,40
Бензин . . . . . 12,59	Бутан . . . . . 33,44
Бумага . . . . . 4,21	Водород . . . . . 2,88
Древесина (сосна)	Метан . . . . . 10,52
воздушносухая	Оксид углерода . . . . . 2,88
( $W=20\%$ ) . . . . . 4,40	Пропан . . . . . 25,80
в конструкциях зда-	Природный газ . . . . . 10,40
ний ( $W=7\%$ ) . . . . . 4,90	Этан . . . . . 18,16
Керосин . . . . . 12,80	
Резина . . . . . 10,82	

В составе дыма, образующегося на пожарах при горении органических веществ, кроме продуктов полного и неполного сгорания, содержатся продукты термоокислительного разложения горючих веществ. Образуются они при нагреве еще негорящих горючих веществ, находящихся в среде воздуха или дыма, содержащего кислород. Обычно это происходит перед факелом пламени или в верхних частях помещений, где находятся нагретые продукты сгорания.

Состав продуктов термоокислительного разложения зависит от природы горючих веществ, температуры и условий контакта с окислителем. Так, исследования показывают, что при термоокислительном разложении горючих веществ, в молекулах которых содержатся гидрок-

сильные группы, всегда образуется вода. Если в составе горючих веществ находятся углерод, водород и кислород, продуктами термоокислительного разложения чаще всего являются углеводороды, спирты, альдегиды, кетоны и органические кислоты. Если в составе горючих веществ, кроме перечисленных элементов, есть хлор или азот, то в дыме находятся также хлористый и цианистый водород, оксиды азота и другие соединения. Так, в дыме, при горении капрона, содержится цианистый водород, при горении линолеума «Релин» — сероводород, диоксид серы, при горении органического стекла — оксиды азота. Продукты неполного сгорания и термоокислительного разложения, в большинстве случаев являются токсичными веществами, поэтому тушение пожаров в помещениях производят только в кислородных изолирующих противогазах.

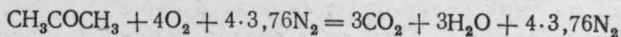
Вид формулы для расчета объема продуктов полного сгорания при теоретически необходимом количестве воздуха зависит от состава горючего вещества.

*Горючее вещество — индивидуальное химическое соединение.* В этом случае расчет ведут, исходя из уравнения реакции горения. Объем влажных продуктов сгорания единицы массы (кг) горючего вещества при нормальных условиях рассчитывают по формуле

$$V_{п.с} = \frac{(m_{CO_2} + m_{H_2O} + m_{N_2}) 22,4}{m_{гор}M} \quad (9)$$

где  $V_{п.с}$  — объем влажных продуктов сгорания, м<sup>3</sup>/кг;  $m_{CO_2}$ ,  $m_{H_2O}$ ,  $m_{N_2}$ ,  $m_{гор}$  — число киломолей диоксида углерода, паров воды, азота и горючего вещества в уравнении реакции горения;  $M$  — масса горючего вещества, численно равная молекулярной массе, кг.

**Пример 5.** Определить объем сухих продуктов сгорания 1 кг ацетона при нормальных условиях. Составляем уравнение реакции горения ацетона в воздухе



Определяем объем сухих продуктов сгорания ацетона

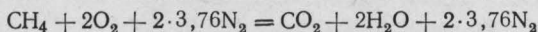
$$V_{п.с} = \frac{(m_{CO_2} + m_{N_2}) 22,4}{m_{гор}M} = \frac{(3 + 4 \cdot 3,76) 22,4}{1 \cdot 58} = 6,96 \text{ м}^3/\text{кг}$$

Объем влажных продуктов сгорания 1 м<sup>3</sup> горючего вещества (газа) можно рассчитать по формуле

$$V_{п.с} = \frac{m_{CO_2} + m_{H_2O} + m_{N_2}}{m_{гор}} \quad (10)$$

где  $V_{п.с}$  — объем влажных продуктов сгорания 1 м<sup>3</sup> горючего газа, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;  $m_{CO_2}$ ;  $m_{H_2O}$ ;  $m_{N_2}$ ,  $m_{гор}$  — число молей диоксида углерода, паров воды, азота и горючего газа.

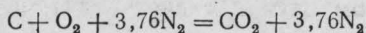
Пример 6. Определить объем влажных продуктов сгорания 1 м<sup>3</sup> метана. Составляем уравнение горения метана в воздухе



Определяем объем влажных продуктов сгорания метана

$$V_{п.с} = \frac{m_{CO_2} + m_{H_2O} + m_{N_2}}{m_{гор}} = \frac{1 + 2 + 2 \cdot 3,76}{1} = 10,52 \text{ м}^3/\text{м}^3$$

*Горючее вещество — сложная смесь химических соединений.* Если известен элементный состав сложного горючего вещества, то состав и количество продуктов сгорания 1 кг вещества можно определить по уравнению реакции горения отдельных элементов. Для этого составляют уравнения реакции горения углерода, водорода, серы и определяют объем продуктов сгорания, приходящийся на 1 кг горючего вещества. Уравнение реакции горения углерода имеет вид



При сгорании 1 кг углерода получается  $22,4/12 = 1,86$  м<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> и  $22,4 \cdot 3,76/12 = 7,0$  м<sup>3</sup> N<sub>2</sub>.

Аналогично определяют объем (в м<sup>3</sup>) продуктов сгорания 1 кг серы и водорода. Полученные данные приведены ниже

	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	SO <sub>2</sub>
Углерод . . . . .	1,86	7,0	—	—
Водород . . . . .	—	21,0	11,2	—
Сера . . . . .	—	2,63	—	0,7

При горении углерода, водорода и серы кислород поступает из воздуха. Однако в состав горючего вещества может входить кислород, который также принимает участие в горении. В этом случае воздуха на горение вещества расходуется соответственно меньше.

В составе горючего вещества могут находиться азот и влага, которые в процессе горения переходят в продукты сгорания. Для учета их необходимо знать объем 1 кг азота и паров воды при нормальных условиях. Объем 1 кг азота равен 0,8 м<sup>3</sup>, а паров воды 1,24 м<sup>3</sup>.

В воздухе при 0°C и давлении 101325 Па на 1 кг кислорода приходится  $3,76 \cdot 22,4/32 = 2,63$  м<sup>3</sup> азота.

На основании приведенных данных определяют состав и объем продуктов сгорания 1 кг горючего вещества.

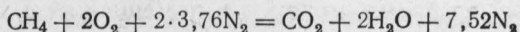
Пример 7. Определить объем и состав влажных продуктов сгорания 1 кг каменного угля, состоящего из 75,8% С, 3,8% Н, 2,8% О, 1,1% N, 2,5% S, W=3,0%, A=11,0%. Объем продуктов сгорания будет следующий, м<sup>3</sup>:

	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Углерод . . . . .	1,86 · 0,758 = 1,4	—
Водород . . . . .	—	11,2 · 0,038 = 0,425
Сера . . . . .	—	—
Азот в горючем веществе	—	—
Влага в горючем веществе	—	1,24 · 0,03 = 0,037
Сумма . . . . .	1,4	0,462
	N <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>
Углерод . . . . .	7 · 0,758 = 5,306	—
Водород . . . . .	21 · 0,038 = 0,798	—
Сера . . . . .	2,63 · 0,025 = 0,658	0,7 · 0,025 = 0,017
Азот в горючем веществе	0,8 · 0,011 = 0,0088	—
Влага в горючем веществе	—	—
Сумма . . . . .	6,7708 — 0,0736 = = 6,6972	0,017

Из общего объема азота вычитают объем азота, приходящийся на кислород в составе каменного угля  $0,028 \cdot 2,63 = 0,0736$  м<sup>3</sup>. Итог таблицы указывает состав продуктов сгорания каменного угля. Объем влажных продуктов сгорания 1 кг каменного угля равен

$$V_{п.с} = 1,4 + 0,462 + 6,6972 + 0,017 = 8,576 \text{ м}^3/\text{кг}$$

*Горючее вещество — смесь газов.* Количество и состав продуктов сгорания для смеси газов определяют по уравнению реакции горения компонентов, составляющих смесь. Например, горение метана протекает по следующему уравнению



Согласно этому уравнению, при сгорании 1 м<sup>3</sup> метана получается 1 м<sup>3</sup> диоксида углерода, 2 м<sup>3</sup> паров воды и 7,52 м<sup>3</sup> азота. Аналогично определяют объем (в м<sup>3</sup>) продуктов сгорания 1 м<sup>3</sup> различных газов:

	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>
Водород . . . . .	—	1,0	1,88	—
Окись углерода . . . . .	1,0	—	1,88	—
Сероводород . . . . .	—	1,0	5,64	1,0
Метан . . . . .	1,0	2,0	7,52	—
Ацетилен . . . . .	2,0	1,0	9,4	—
Этилен . . . . .	2,0	2,0	11,28	—

На основании приведенных цифр определяют состав и количество продуктов сгорания смеси газов.

Пример 8. Определить объем влажных продуктов сгорания 1 м<sup>3</sup> доменного газа, состоящего из 10,5% CO<sub>2</sub>, 28% CO, 0,3% CH<sub>4</sub>, 2,7% H<sub>2</sub> и 58,5% N<sub>2</sub>. Объем продуктов сгорания будет следующий, м<sup>3</sup>:

	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>
Окисл углерода	1·0,28=0,28	—	1,88·0,28=0,526
Водород . . . . .	—	1·0,027=0,027	1,88·0,027=0,05
Метан . . . . .	1·0,003=0,003	2·0,003=0,006	7,52·0,003=0,022
Диоксид углерода в составе газа . . . . .	0,105	—	—
Азот в составе газа . . . . .	—	—	0,585
Сумма . . . . .	0,388	0,033	1,183

Объем продуктов сгорания 1 м<sup>3</sup> доменного газа равен

$$V_{п.с} = 0,388 + 0,033 + 1,183 = 1,604 \text{ м}^3/\text{м}^3$$

Анализ продуктов сгорания, взятых на пожарах в различных помещениях, показывает, что в них всегда содержится значительное количество кислорода. Если пожар возникает в помещении с закрытыми оконными, дверными или другими проемами, то пожар при наличии горючего может продолжаться до тех пор, пока содержание кислорода в смеси воздуха с продуктами сгорания в помещении не снизится до 14—16% (об.). Следовательно, на пожарах в закрытых помещениях содержание кислорода в продуктах сгорания может быть в пределах от 21 до 14% (об.). Состав продуктов сгорания, взятых во время пожаров в помещениях с открытыми проемами (подвал, чердак), показывает, что содержание в них кислорода может быть ниже 14% (об.):

	CO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
В подвалах . . . . .	0,15—0,5	0,8—8,5	10,6—19
На чердаках . . . . .	0,1—0,6	0,3—4,0	16,0—20,2

По содержанию кислорода в продуктах сгорания на пожарах можно судить о коэффициенте избытка воздуха, при котором происходило горение.

Пример 9. Определить коэффициент избытка воздуха при пожаре в помещении, если во взятом на анализ дыме содержалось 19% (об.)  $O_2$ . Коэффициент избытка воздуха находим, пользуясь отношением (8)

$$\alpha = \frac{21}{21 - 19} = 10,5$$

## 1.5. Теплота сгорания

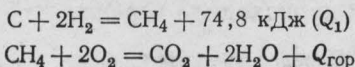
Химические реакции сопровождаются поглощением или выделением энергии, в частности тепла. Реакции, сопровождающиеся поглощением тепла, а также образующиеся при этом соединения называются эндотермическими. При эндотермических реакциях нагрев реагирующих веществ необходим не только для возникновения реакции, но и в течение всего времени их протекания. Без нагревания извне эндотермическая реакция прекращается.

Реакции, сопровождающиеся выделением тепла, а также образующиеся при этом соединения называются экзотермическими. Все реакции горения относятся к экзотермическим. Вследствие выделения тепла они, возникнув в одной точке, способны распространяться на всю массу реагирующих веществ.

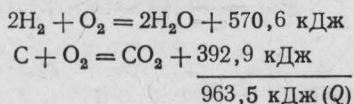
Количество тепла, выделяемое при полном сгорании вещества и отнесенное к одному молю, единице массы (кг, г) или объема ( $m^3$ ) горючего вещества, называется теплотой сгорания. Теплоту сгорания можно вычислить по табличным данным, пользуясь законом Гесса. Русский химик Г. Г. Гесс в 1840 г. открыл закон, который является частным случаем закона сохранения энергии. Закон Гесса состоит в следующем: тепловой эффект химического превращения не зависит от пути, по которому реакция протекает, а зависит лишь от начального и конечного состояний системы при условии, что температура и давление (или объем) в начале и конце реакции одинаковы.

Поясним это на примере вычисления теплоты сгорания метана. Метан можно получить из 1 моль углерода

и 2 моль водорода. При сжигании метана получаются 2 моль воды и 1 моль диоксида углерода



Те же продукты образуются при сгорании водорода и углерода. При этих реакциях общее количество выделившегося тепла равно 963,5 кДж.



Поскольку начальные и конечные продукты в обоих случаях одинаковы, их общие тепловые эффекты должны быть равны согласно закону Гесса, т. е.

$$Q_1 + Q_{\text{гор}} = Q$$

откуда

$$Q_{\text{гор}} = Q - Q_1 \quad (11)$$

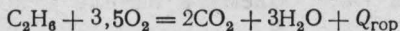
следовательно, теплота сгорания метана будет равна

$$Q_{\text{гор}} = 963,5 - 74,8 = 888,7 \text{ кДж/моль}$$

Таким образом, теплота сгорания химического соединения (или их смеси) равна разности между суммой теплот образования продуктов сгорания и теплотой образования сгоревшего химического соединения (или веществ, составляющих горючую смесь)\*. Следовательно, для определения теплоты сгорания химических соединений необходимо знать теплоту их образования и теплоту образования продуктов, получающихся после сгорания. Ниже приведены значения теплот образования некоторых химических соединений. кДж/моль:

Оксид алюминия	$\text{Al}_2\text{O}_3$	1631,6	Метан	$\text{CH}_4$	. . . . .	75,0
» железа	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	. 822,5	Этан	$\text{C}_2\text{H}_6$	. . . . .	88,4
» углерода	$\text{CO}$	. 110,6	Ацетилен	$\text{C}_2\text{H}_2$	. . . . .	224,6
Диоксид углерода	$\text{CO}_2$	396,9	Бензол	$\text{C}_6\text{H}_6$	. . . . .	34,8
Вода	$\text{H}_2\text{O}$	. . . 286,6	Этилен	$\text{C}_2\text{H}_4$	. . . . .	48,6
Водяной пар	$\text{H}_2\text{O}$	. . . 242,2	Толуол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	. . . . .	4,19

Пример 10. Определить теплоту сгорания этана, если теплота его образования  $Q_1 = 88,4$  кДж. Напишем уравнение горения этана



\* Теплота образования — теплота, выделяющаяся (+) или поглощаемая (—) при образовании соединений из простых веществ.

Для определения  $Q_{гор}$  необходимо знать теплоты образования продуктов сгорания. Теплота образования диоксида углерода 396,9 кДж, а воды 286,6 кДж. Следовательно,  $Q$  будет равно

$$Q = 2 \cdot 396,9 + 3 \cdot 286,6 = 1653,6 \text{ кДж}$$

а теплота сгорания этана

$$Q_{гор} = Q - Q_1 = 1653,6 - 88,4 = 1565,2 \text{ кДж}$$

Теплоту сгорания экспериментально определяют в калориметрической бомбе и газовом калориметре. Различают высшую и низшую теплоты сгорания. Высшей теплотой сгорания  $Q_v$  называют количество тепла, выделяемое при полном сгорании 1 кг или 1 м<sup>3</sup> горючего вещества при условии, что содержащийся в нем водород сгорает с образованием жидкой воды. Низшей теплотой сгорания  $Q_n$  называют количество тепла, выделяемое при полном сгорании 1 кг или 1 м<sup>3</sup> горючего вещества при условии сгорания водорода до образования водяного пара и испарении влаги горючего вещества.

Высшую и низшую теплоты сгорания твердых и жидких горючих веществ можно определить по формулам Д. И. Менделеева

$$Q_v = 339,4 [C] + 1257 [H] - 108,9 ([O] - [S]) \quad (12)$$

$$Q_n = 339,4 [C] + 1257 [H] - 108,9 ([O] - [S]) - 25,1 (9 [H] + W) \quad (13)$$

где  $Q_v$ ,  $Q_n$  — высшая и низшая теплота сгорания, кДж/кг; [C], [H], [O], [S], W — содержание в горючем веществе углерода, водорода, кислорода, горючей серы и влаги, %.

Пример 11. Определить низшую теплоту сгорания сернистого мазута, состоящего из 82,5% С, 10,65% Н, 3,1% S и 0,5% О; А (зола) = 0,25%; W = 3%. Используя уравнение Д. И. Менделеева (13), получаем

$$Q_n = 339,4 \cdot 82,5 + 1257 \cdot 10,65 - 108,9 (0,5 - 3,1) - \\ - 25,1 (9 \cdot 10,65 + 3) = 38622,7 \text{ кДж/кг}$$

Низшую теплоту сгорания 1 м<sup>3</sup> сухих газов можно определить по уравнению

$$Q_n = 126,5 [CO] + 107,7 [H_2] + 358,2 [CH_4] + 590,8 [C_2H_4] + \\ + 636,9 [C_2H_6] + 913,4 [C_3H_8] + 1185,8 [C_4H_{10}] + \\ + 1462,3 [C_5H_{12}] + 234,6 [H_2] \text{ кДж/м}^3$$

Низшая теплота сгорания некоторых горючих газов и жидкостей, полученная экспериментально, приведена ниже:



	кДж/кг	кДж/м <sup>3</sup>	кДж/моль
Углеводороды			
метан . . . . .	50004,0	35874,8	803,6
этан . . . . .	47569,0	63838,8	1430,4
пропан . . . . .	46441,9	91350,4	2047,6
Спирты			
метиловый . . . . .	22374,6	—	716,0
этиловый . . . . .	29874,7	—	1374,3
пропиловый . . . . .	33658,3	—	2019,5

Низшая теплота сгорания некоторых горючих материалов, рассчитанная по их элементарному составу, имеет следующие значения, кДж:

Бензин . . . . .	43157,0— —43785,5	Каучук синтетиче- ский . . . . .	37710
Бумага . . . . .	13408,0	Керосин . . . . .	42109,5— —42947,5
Древесина		Органическое стек- ло . . . . .	25140
воздушносухая	12570—14665	Резина . . . . .	33520
в конструкци- ях зданий . . . . .	16760—17070	Торф (W=20%)	15125,9

Существует нижний предел теплоты сгорания, ниже которого вещества становятся не способными к горению в атмосфере воздуха. Эксперименты показывают, что вещества являются негорючими, если они не относятся к взрывоопасным и если их низшая теплота сгорания в воздухе не превышает 2100 кДж/кг. Следовательно теплота сгорания может служить для ориентировочной оценки горючести веществ. Однако следует отметить, что горючесть твердых веществ и материалов в значительной степени зависит и от их состояния. Так, лист бумаги, легко воспламеняющийся от пламени спички, будучи нанесенным на гладкую поверхность металлической плиты или бетонной стены, становится трудногорючим. Следовательно горючесть веществ зависит также от скорости отвода тепла из зоны горения.

Практически в процессе горения, особенно на пожарах, указанная в таблицах теплота сгорания полностью не выделяется, так как горение сопровождается недожогом. Известно, что нефтепродукты, также бензол, толуол, ацетилен, т. е. вещества, богатые углеродом, горят на пожарах с образованием значительного количества сажи. Сажа (углерод) способна гореть и выделять тепло. Если при горении она образуется, то, следовательно,

горючее вещество выделяет тепла меньше того количества, которое указано в таблицах. Для веществ, богатых углеродом, коэффициент недожога  $\eta$  составляет 0,8—0,9. Следовательно, на пожарах при горении 1 кг резины может выделиться не  $33520$  кДж, а только  $33520 \cdot 0,8 = 26816$  кДж.

Размер пожара обычно характеризуется площадью пожара. Количество тепла, выделяющееся с единицы площади пожара в единицу времени, называется тепловой пожары  $Q_{\text{п}}$

$$Q_{\text{п}} = Q_{\text{н}} v_{\text{м}} \eta$$

где  $v_{\text{м}}$  — массовая скорость выгорания, кг/(м<sup>2</sup>·с).

Удельная теплота пожара при внутренних пожарах характеризует тепловую нагрузку на конструкции зданий и сооружений и используется для расчета температуры пожара.

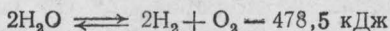
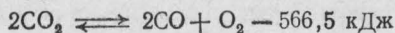
## 1.6. Температура горения

Выделяющееся в зоне горения тепло воспринимается продуктами сгорания, поэтому они нагреваются до высокой температуры. Та температура, до которой в процессе горения нагреваются продукты сгорания, называется температурой горения. Различают калориметрическую, теоретическую и действительную температуры горения. Действительная температура горения для условий пожара называется температурой пожара.

Под калориметрической температурой горения понимают ту температуру, до которой нагреваются продукты полного сгорания при следующих условиях: 1) все выделяющееся при горении тепло расходуется на нагревание продуктов сгорания (потери тепла равны нулю); 2) начальные температуры воздуха и горючего вещества равны 0 °С; 3) количество воздуха равно теоретически необходимому ( $\alpha = 1$ ); 4) происходит полное сгорание. Калориметрическая температура горения зависит только от состава горючего вещества и не зависит от его количества.

Теоретическая температура в отличие от калориметрической характеризует горение с учетом эндотермичес-

кого процесса диссоциации продуктов сгорания при высокой температуре



Практически диссоциацию продуктов сгорания необходимо учитывать только при температурах выше  $1700^\circ\text{C}$ . При диффузионном горении веществ (см. п. 1.2) в условиях пожара действительные температуры горения не достигают таких значений, поэтому для оценки условий пожара используют только калориметрическую температуру горения и температуру пожара. Различают температуру внутреннего и наружного пожара. Температура внутреннего пожара — это средняя температура дыма в помещении, где происходит пожар. Температура наружного пожара — температура пламени.

При расчете калориметрической температуры горения и температуры внутреннего пожара исходят из того, что низшая теплота сгорания  $Q_n$  горючего вещества равна энергии  $q_r$ , необходимой для нагревания продуктов сгорания от  $0^\circ\text{C}$  до калориметрической температуры горения

$$Q_n = q_r$$

Величину  $q_r$  назовем условно теплосодержанием продуктов сгорания

$$q_r = V_{п.с} C'_{рм} t_r$$

где  $V_{п.с}$  — объем продуктов сгорания,  $\text{м}^3/\text{кг}$ ;  $C'_{рм}$  — средняя объемная теплоемкость продуктов сгорания,  $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{K})$ ;  $t_r$  — температура горения,  $^\circ\text{C}$ .

Поскольку продукты сгорания состоят из нескольких газообразных веществ, теплоемкость которых различна, суммарное теплосодержание их может быть выражено следующим образом:

$$q_r = q_{\text{RO}_2} + q_{\text{H}_2\text{O}} + q_{\text{N}_2} = V_{\text{RO}_2} c'_{\text{CO}_2} t_r + V_{\text{H}_2\text{O}} c'_{\text{H}_2\text{O}} t_r + V_{\text{N}_2} c'_{\text{N}_2} t_r$$

где  $V_{\text{RO}_2}$ ,  $V_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $V_{\text{N}_2}$  — объемы компонентов продуктов сгорания ( $\text{RO}_2 = \text{CO}_2 + \text{SO}_2$ );  $c'_{\text{CO}_2}$ ,  $c'_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $c'_{\text{N}_2}$  — теплоемкость компонентов продуктов сгорания (теплоемкость  $\text{CO}_2$  принимается для смеси  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$ ).

Теплосодержания различных газообразных веществ, которые обычно являются продуктами сгорания, приве-

дены в табл. 1 приложений. Для определения  $t_r$  рассчитывают теплосодержание продуктов сгорания при нескольких температурах и выбирают два значения, между которыми находится значение низшей теплоты сгорания вещества. Искомую температуру определяют затем интерполяцией. Пример расчета приведен ниже.

**Пример 12.** Определить калориметрическую температуру горения керосина, состоящего из 86% С, 13,7% Н и 0,3% S. Определяем низшую теплоту сгорания керосина по уравнению Д. И. Менделеева

$$Q_H = 339,4 \cdot 86 + 1257 \cdot 13,7 + 108,9 \cdot 0,3 - 25,1 \cdot 13,7 \cdot 9 = 43347,1 \text{ кДж/кг}$$

Вычисляем объем продуктов сгорания, м<sup>3</sup>

$$V_{H_2O} = 11,2 \cdot 0,137 = 1,53$$

$$V_{CO_2} = 1,86 \cdot 0,86 = 1,6$$

$$V_{SO_2} = 0,7 \cdot 0,003 = 0,002$$

$$V_{N_2} = 7 \cdot 0,86 + 21 \cdot 0,137 + 2,63 \cdot 0,003 = 8,905$$

Объем продуктов сгорания керосина равен:

$$V_{п.с} = 1,53 + 1,6 + 0,002 + 8,905 = 12,037 \text{ м}^3/\text{кг}$$

Теплосодержание 1 м<sup>3</sup> продуктов сгорания составляет

$$q_r = Q_H / V_{п.с} = 43347,1 / 12,037 = 3601 \text{ кДж/м}^3$$

Продукты сгорания в большей степени состоят из азота, следовательно, на его теплосодержание необходимо ориентироваться при подборе температуры горения. Поскольку теплосодержание диоксида углерода и паров воды выше, чем азота, их присутствие в продуктах сгорания несколько понижает температуру горения, поэтому ее нужно принимать несколько ниже, чем по азоту. В табл. 1 приложений вычисленному теплосодержанию (3601 кДж/м<sup>3</sup>) по азоту соответствует температура, находящаяся в пределах 2300—2400 °С. Принимаем температуру горения 2200 °С, так как присутствие в продуктах сгорания диоксида углерода и паров воды несколько понижает температуру горения. Определяем при этой температуре теплосодержание продуктов сгорания, кДж:

$$H_2O - 1,53 \cdot 4405,8 = 6740,8$$

$$CO_2, SO_2 - 1,602 \cdot 5392,5 = 8638,7$$

$$N_2 - 8,905 \cdot 3306,3 = 29442,6$$

---


$$44822,1$$

При горении керосина теплосодержание продуктов сгорания не может превышать 43347,1 кДж/кг, следовательно истинная температура горения ниже 2200 °С. Принимаем температуру горения

2100 °С. Теплосодержание продуктов сгорания керосина при этой температуре равно, кДж:

$$\begin{array}{r} \text{H}_2\text{O} - 1,53 \cdot 4166,1 = 6374,1 \\ \text{CO}_2, \text{SO}_2 - 1,602 \cdot 5118,2 = 8199,3 \\ \text{N}_2 - 8,905 \cdot 3142,9 = 27987,5 \\ \hline 42560,9 \end{array}$$

Как видно из значений теплосодержания продуктов сгорания, температура их находится между 2100—2200 °С. Истинную температуру продуктов сгорания находим интерполяцией, принимая теплоемкость их в интервале 2100—2200 °С постоянной. На разность температур 100 °С теплосодержание продуктов сгорания изменяется на 44822,1—42560,9=2261,2 кДж. Разность между теплотой сгорания керосина и теплосодержанием продуктов сгорания при 2100 °С равна: 43347,1—42560,9=786,2 кДж. Следовательно, истинная калориметрическая температура горения равна

$$t_r = 2100 + \frac{786,2 \cdot 100}{2261,2} = 2100 + 34 = 2134 \text{ °С}$$

В действительности не вся теплота, выделяющаяся при горении в условиях пожара, расходуется на нагревание продуктов сгорания. Большая часть ее расходуется на нагревание конструкций, подготовку горючих веществ к горению, нагревание избыточного воздуха и др. Поэтому температура внутреннего пожара значительно ниже калориметрической. Методика расчета температуры горения предполагает, что весь объем продуктов сгорания нагрет до одной и той же температуры. В действительности температура в различных точках очага горения неодинакова. Наиболее высокой является температура в области пространства, где протекает реакция горения, т. е. в зоне горения (пламени). Значительно ниже температура в местах, где находятся горючие пары и газы, выделившиеся из горящего вещества и продуктов сгорания, смешавшихся с избытком воздуха.

Чтобы судить о характере изменения температуры при пожаре в зависимости от различных условий горения, введено понятие среднеобъемной температуры пожара, под которой понимают среднее значение из величины температур, измеренных термометрами в различных точках внутреннего пожара. Эта температура определяется из опыта.

Во Всесоюзном научно-исследовательском институте противопожарной обороны (ВНИИПО) среднеобъемную температуру пожара определяли в помещении площадью

Рис. 8. Температурный режим пожара при горении различных веществ:

1 — каучук; 2 — резина; 3 — триацетатная пленка; 4 — древесина.

10 м<sup>2</sup>, где было установлено восемь термодпар, фиксирующих температуру в различных точках помещения. Через определенный промежуток времени показания всех термодпар одновременно фиксировали, сумму показаний делили на число термодпар. По полученным средним температурам в координатах температура — время строили график, который отражал температурный режим пожара. На рис. 8 показано изменение температуры внутреннего пожара (температурный режим пожара) при горении различных твердых материалов. Как показывает ход кривых, температура пожара при горении всех веществ первоначально растет, достигая максимума, а затем по мере выгорания материала постепенно понижается. С увеличением количества горючего вещества на

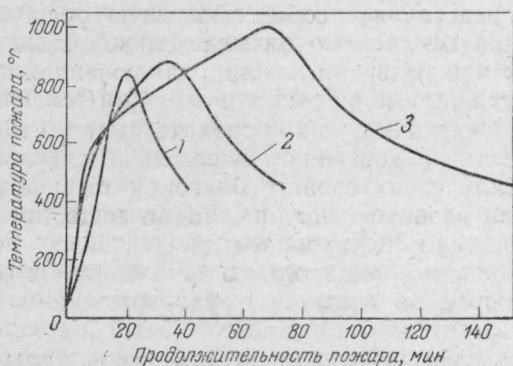
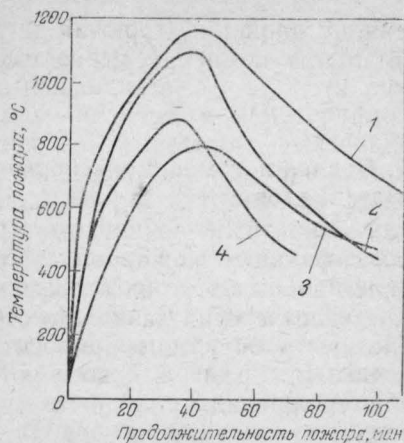


Рис. 9. Температурный режим пожара при различной горючей загрузке древесины, кг/м<sup>2</sup>:

1 — 25; 2 — 50; 3 — 100.

единицу площади (горючая загрузка) повышаются максимальная температура и продолжительность пожара (рис. 9).

## 1.7. Оценка пожарной опасности веществ и материалов

**Классификация пожароопасных веществ.** Человек научился добывать огонь и применять его для своих нужд много тысячелетий назад. Но огонь не только выполняет полезную работу, но и приносит человеку материальный ущерб. Пожарами, в основе которых лежит химическая реакция горения, могут быть уничтожены жилые и производственные здания, корабли, самолеты, продукты питания, т. е. все, что способно гореть, разрушаться от действия температуры и гибнуть в среде продуктов сгорания.

*Пожаром называется неконтролируемое горение вне специального очага, наносящее материальный ущерб (Ост 78 2—73).* Ранее были указаны условия, необходимые для возникновения горения, а следовательно, для возникновения пожара. В отсутствие контроля при создании этих условий возникает пожар, который может развиваться до больших размеров и нанести значительный материальный ущерб. Следовательно, возможность создания условий возникновения пожара или его быстрого развития представляет собой пожарную опасность.

*Пожарной опасностью* называется возможность возникновения или развития пожара, заключенная в каком-либо веществе, состоянии или процессе (Ост 78 2—73). Из этого определения можно сделать вывод, что пожарную опасность представляют вещества и материалы, если они в силу своих свойств благоприятствуют возникновению или развитию пожара. Такие вещества и материалы относятся к пожароопасным.

*Пожароопасные вещества*, по способности к горению, подразделяются на горючие, трудногорючие и негорючие.

*Горючими* называются вещества (материалы, смеси, изделия), способные самостоятельно гореть после удаления источника зажигания. Среди пожароопасных веществ большинство являются горючими. Горючие ве-

щества в свою очередь разделяются на легковоспламеняющиеся и трудновоспламеняющиеся.

*Легковоспламеняющимся веществом* (материалом, смесью) называется горючее вещество (материал, смесь), способное воспламеняться от кратковременного воздействия пламени спички, искры, накаливаемого электропровода и тому подобных источников зажигания с низкой энергией (Ост 78 2—73). Следует отметить, что воспламенение этих веществ происходит при хранении на открытом воздухе или в помещении без предварительного подогрева. К легковоспламеняющимся веществам относятся все горючие газы (водород, метан, этан, пропан и др.), горючие жидкости (ацетон, бензин, бензол, диэтиловый эфир и др.) и горючие твердые вещества (целлюлоза, полистирол, древесная стружка, лист бумаги и др.).

*Трудновоспламеняющимся веществом* (материалом, смесью) называется горючее вещество (материал, смесь), способное воспламеняться только под воздействием мощного источника зажигания. К таким веществам относятся гетинакс, полихлорвиниловая плитка, фенольноформальдегидный стеклопластик, древесина, подвергнутая поверхностной огнезащитной обработке, и другие.

*Трудногорючими* называют вещества (материалы, смеси, изделия), способные гореть под воздействием источника зажигания, но не способные к самостоятельному горению после удаления его.

По пожарной опасности их можно подразделить на три группы:

1) вещества, горение которых происходит только при нагреве до температур, близких к температуре их самовоспламенения (трихлорацетат натрия, дихлоральмофенилметан и др.);

2) вещества, имеющие определенную область зажигания при температурах, до которых возможен их нагрев в производстве, а также имеющие температуру вспышки в закрытом тигле (дихлорметан);

3) вещества, выделяющие пары или газы, обладающие определенной областью воспламенения в воздухе (слабые водные растворы спиртов, кетонов, альдегидов, органических кислот, аммиачная вода).

*Негорючими* называют вещества (материалы, смеси, изделия), не способные к горению в атмосфере воздуха.



Среди негорючих веществ находится много весьма пожароопасных. Они могут быть объединены в следующие группы:

1) вещества, выделяющие горючие продукты или тепло при взаимодействии с водой или друг с другом, например карбид кальция  $\text{CaC}_2$ , металлический натрий и негашеная известь с водой, разбавленные кислоты (серная, соляная и др.) с металлами;

2) окислители:  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , сжатый и жидкий кислород и др.;

3) вещества, самовозгорающиеся на воздухе: желтый фосфор, триизобутилалюминий, жидкий фосфористый водород и др.

**Показатели пожарной опасности веществ.** Всесоюзный научно-исследовательский институт противопожарной обороны (ВНИИПО) создал систему оценки пожарной опасности обычных горючих веществ и материалов. Она состоит из описания параметров пожарной опасности веществ и материалов, указаний области их применения и методов определения, а также рекомендаций по использованию параметров пожарной опасности в практической работе пожарной охраны, проектных и других организаций. Для оценки пожарной опасности каждого горючего вещества определяется комплекс показателей, вид и число которых зависят от его агрегатного состояния. Для оценки пожарной опасности газов определяют следующие показатели:

- 1) температура самовоспламенения;
- 2) область воспламенения в воздухе;
- 3) максимальное давление взрыва;
- 4) категория взрывоопасной смеси;
- 5) минимальная энергия зажигания;
- 6) минимальное взрывоопасное содержание кислорода;
- 7) нормальная скорость горения;
- 8) критический (гасящий) диаметр;
- 9) характер взаимодействия горящего вещества с водопенными средствами тушения.

Для оценки пожарной опасности жидкостей определяют показатели:

- 1) температура самовоспламенения;
- 2) группа горючести;
- 3) температура вспышки;

- 4) температура воспламенения;
- 5) температурные пределы воспламенения паров в воздухе;
- 6) скорость выгорания;
- 7) характер взаимодействия горящего вещества с огнетушащими средствами тушения.

При оценке пожарной опасности легковоспламеняющихся жидкостей дополнительно определяются параметры, требуемые при оценке газов (п. 2—8).

Для оценки пожарной опасности всех твердых веществ и материалов определяют показатели:

- 1) температура самовоспламенения;
- 2) группа горючести;
- 3) температура воспламенения;
- 4) характер взаимодействия горящего вещества с огнетушащими средствами.

Для твердых веществ с температурой плавления ниже  $300^{\circ}\text{C}$  дополнительно определяют:

- 1) температуру вспышки;
- 2) температурные пределы воспламенения паров в воздухе.

При оценке пористых, волокнистых и сыпучих материалов рекомендуется дополнительно определять:

- 1) температуру самонагрева;
- 2) температуру тления при самовозгорании;
- 3) температурные условия теплового самовозгорания.

При оценке порошкообразных или образующих пыль веществ дополнительно определяют:

- 1) нижний предел воспламенения аэрозвеси;
- 2) максимальное давление взрыва смеси;
- 3) минимальную энергию зажигания;
- 4) минимальное взрывное содержание кислорода.

Из всех показателей пожарной опасности веществ и материалов в учебнике будут рассмотрены только основные, характеризующие процесс возникновения горения веществ и материалов всех агрегатных состояний и процесс горения их.

## САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ И ВОЗГОРАНИЕ

### II.1. Кинетика химических реакций

Химической кинетикой называется учение о скоростях химических реакций. Скорость химической реакции зависит от условий, в которых она протекает, от природы реагирующих веществ и их агрегатного состояния. Взаимодействие веществ в паровой и газовой фазах протекает быстрее, чем в жидком или твердом состоянии. Так, жидкий бензин сгорает относительно медленно коптящим пламенем (неполное сгорание), а смесь паров бензина с воздухом сгорает со взрывом. Скорость взаимодействия с участием твердых веществ сильно зависит от степени измельченности твердого вещества. Например, уголь и другие твердые горючие вещества в пылевидном состоянии образуют с воздухом взрывчатые смеси, в то время как эти же вещества при обычных условиях (не в пылеобразном состоянии) сгорают довольно медленно.

К условиям, влияющим на скорость химической реакции, относятся концентрация реагирующих веществ, температура и катализаторы.

**Влияние концентрации.** Скорость химической реакции измеряется изменением концентрации веществ в единицу времени. Чтобы молекулы двух веществ  $A$  и  $B$  могли вступить в реакцию, они должны столкнуться. Чем выше концентрация реагирующих веществ, тем больше молекул находится в единице объема, тем больше вероятность соударения молекул. Таким образом, повышение концентрации реагирующих веществ приводит к повышению скорости химической реакции. Количественно зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ определяется законом действия масс\*.

---

\* Закон действия масс был открыт в 1867 г. норвежскими учеными Гульдбергом и Вааге.

В наиболее простом случае, когда молекулы двух реагирующих веществ взаимодействуют друг с другом в соотношении 1 : 1, согласно этому закону

$$v = k [A] [B] \quad (14)$$

где  $[A]$  и  $[B]$  — концентрации веществ  $A$  и  $B$ ;  $k$  — коэффициент пропорциональности, константа скорости реакции.

В общем виде скорость реакции  $mA + nB = yAB$  выразится формулой

$$v = k [A]^m [B]^n \quad (15)$$

Сумма показателей степеней ( $m+n$ ) называется порядком реакции.

Пример 1. Как изменится скорость реакции  $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ , протекающей в закрытом сосуде, если давление увеличить в 4 раза? Обозначим концентрацию  $H_2$  при начальном давлении через  $C_1$ , а концентрацию  $O_2$  через  $C_2$ , скорость реакции  $v_1$  будет равна  $v_1 = kC_1^2 C_2$ . Если давление увеличивается в 4 раза, то во столько же раз увеличатся концентрации реагирующих веществ

$$[H_2] = 4C_1 \quad [O_2] = 4C_2$$

Скорость реакции в новых условиях будет равна

$$v_2 = 16kC_1^2 \cdot 4C_2 = 64kC_1^2 C_2$$

Скорость реакции возрастет в 64 раза.

**Влияние температуры.** Скорость большинства химических реакций с повышением температуры увеличивается.

Согласно правилу Вант-Гоффа (1884 г.), при повышении температуры на каждые  $10^\circ C$  скорость реакции увеличивается приблизительно в 2—4 раза.

Почему нагревание вызывает такое значительное ускорение химического процесса? Скорость реакции пропорциональна частоте столкновений. На первый взгляд увеличение скорости можно объяснить увеличением частоты соударений реагирующих частиц. Согласно кинетической теории газов, число столкновений за единицу времени возрастает пропорционально квадратному корню из абсолютной температуры ( $\sqrt{T}$ ). Следовательно, при нагревании реакционной смеси от 0 до  $100^\circ C$  число столкновений молекул должно возрасти всего в  $\sqrt{373/273} = 1,2$  раза. Однако опыт показывает, что скорость реакции при нагревании системы на  $100^\circ C$  возрастает в 60 000 раз.

Таким образом, объяснить увеличение скорости только увеличением числа столкновений нельзя.

Если бы необходимым условием протекания реакций было лишь соударение частиц, то нельзя было бы объяснить различие в скоростях процессов при одинаковых концентрациях реагентов; было бы непонятным действие катализатора и его специфичность. Если бы каждое столкновение оканчивалось актом взаимодействия, то все реакции протекали бы со скоростью взрыва; молекулы, содержащиеся в 1 см<sup>3</sup> газа, испытывают такое колоссальное число соударений, что ему отвечали бы скорости, превышающие экспериментальные в сотни миллиардов раз.

Основываясь на огромном разрыве между числом реагирующих молекул (их называют активными молекулами) и общим числом столкновений, а также характере изменения скорости реакций от температуры, шведский ученый Аррениус (1889 г.) предложил уравнение, показывающее зависимость константы скорости реакции от температуры

$$k = Ae^{-E/RT}$$

где  $A$  — фактор частоты;  $e$  — основание натуральных логарифмов;  $E$  — энергия активации;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура, К.

Причина увеличения скорости химической реакции с повышением температуры заключается в том, что при этом увеличивается число эффективных соударений. Известно, что те молекулы при столкновении вступают во взаимодействие, которые обладают избыточной энергией по сравнению со средней энергией молекулы. Такие молекулы называют *активными*, а энергию, необходимую для перевода молекул в это состояние, называют *энергией активации*. Если молекулы не обладают необходимым избытком энергии, их столкновение не приводит к реакции. Например, молекулы кислорода могут сталкиваться при комнатной температуре с молекулами бензола или спирта, но реакция между ними при этом не начинается, так как сталкивающиеся частицы не обладают достаточной энергией. Если же нагреть указанные вещества до определенной температуры, т. е. сообщить им избыток энергии, то произойдет воспламенение. Молекулы активизируются чаще всего за счет тепла, но

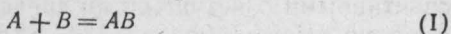
в некоторых случаях это может происходить и за счет химической энергии веществ, вступающих в реакцию с кислородом.

**Влияние катализаторов.** Роль катализаторов в химии исключительно велика. Многие важнейшие химические производственные процессы основаны на применении катализаторов, в частности синтез высокомолекулярных соединений, являющийся основой производства пластических масс. Большую роль катализаторы играют при воспламенении и горении веществ. Влияние посторонних веществ на скорость химической реакции было замечено в начале XIX в. Впервые его наблюдал русский ученый К. С. Кирхгоф, установивший в 1811 г., что серная кислота ускоряет процесс превращения крахмала в сахар. Большое значение имело открытие В. Деберейнера, установившего в 1823 г., что при направлении струи водорода на губчатую платину, представляющую собой мелкодробленый металл, водород загорается и что для его воспламенения не требуется никакого подвода энергии. В 1835 г. И. Я. Берцелиус предложил для веществ, активизирующих процесс, название *катализаторы* (каталио — развязываю).

Катализаторы — вещества, которые могут активизировать реакцию или изменять ее скорость, но не изменяют саму реакцию, ее направление, иначе говоря катализаторы изменяют (понижают положительный катализ или повышают отрицательный) энергию активации процесса. Видимого участия в реакции катализаторы не принимают и остаются неизменными и качественно, и количественно. Катализаторы, замедляющие процесс (т. е. повышающие его энергию активации), называются ингибиторами.

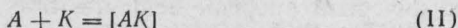
Различают два вида катализа: гомогенный и гетерогенный. При гомогенном катализе катализатор и то вещество, которое участвует в реакции, образуют гомогенную смесь.

Ускоряющее влияние катализаторов при гомогенном катализе объясняется теорией промежуточных реакций, иначе — образованием промежуточного комплекса. Так, реакция между веществами *A* и *B* протекает по схеме

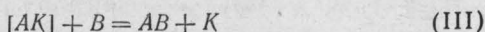


При добавлении катализатора *K* реакция пойдет с

образованием промежуточного комплекса по схеме



который взаимодействует с веществом  $B$ ; при этом образуются вещество  $AB$  и катализатор в свободном виде



Такой комплекс обычно нельзя выделить в свободном виде, так как процесс с его участием (образование и взаимодействие со следующим компонентом реакции) идет мгновенно. Количество применяемого катализатора не является стехиометрическим; для ускорения процесса часто достаточно лишь его следов.

При гетерогенном катализе агрегатное состояние катализатора отличается от состояния реагирующих веществ. Например, для ускоренного разложения  $H_2O_2$  (жидкость) в качестве катализатора применяют  $MnO_2$  (твердое вещество).

Основную роль в гетерогенном катализе, особенно если катализатор находится в твердой фазе, а реагирующие вещества — в растворенном или газообразном состоянии, играет адсорбция, т. е. поглощение молекул реагирующих веществ поверхностью катализатора.

Для увеличения поверхности катализаторы обрабатывают специальными методами: измельчают, наносят на пористый материал, готовят в виде смеси с каким-либо компонентом, который затем растворяют, получая при этом катализатор в виде губчатой массы, и т. п. В качестве пористых материалов используют активный уголь, асбест, пемзу, кизельгур и т. п.

Отрицательные катализаторы — ингибиторы, замедляющие течение реакции, также имеют важное значение. Их применяют для предотвращения коррозии металлов, самовозгорания некоторых веществ, детонации топлива в двигателях внутреннего сгорания и др. Ингибиторы находят большое применение как средства пожаротушения и подавления взрывов паро-газовоздушных смесей. Наиболее эффективными ингибиторами и перспективными огнетушащими средствами являются тетрафтордибромэтан (фреон 114 В2) и трифторбромметан (фреон 3В1).

## 11.2. Превращение горючих веществ при нагревании

Горючие вещества могут различаться по составу, агрегатному состоянию и другим свойствам. Однако воспламенение и самовоспламенение их происходят аналогично. На рис. 10 показана последовательность процессов, предшествующих самовоспламенению горючих веществ и заканчивающихся горением последних.

Твердые горючие вещества в зависимости от состава и строения ведут себя при нагревании по-разному. Например, сера, стеарин, каучук плавятся и испаряются. Такие вещества, как древесина, торф, каменный уголь, бумага при нагревании разлагаются с образованием газообразных продуктов и твердого остатка — угля. Некоторые горючие вещества при нагревании не плавятся и не разлагаются. К ним относятся кокс, антрацит, древесный уголь. Жидкие горючие вещества при нагревании испаряются.

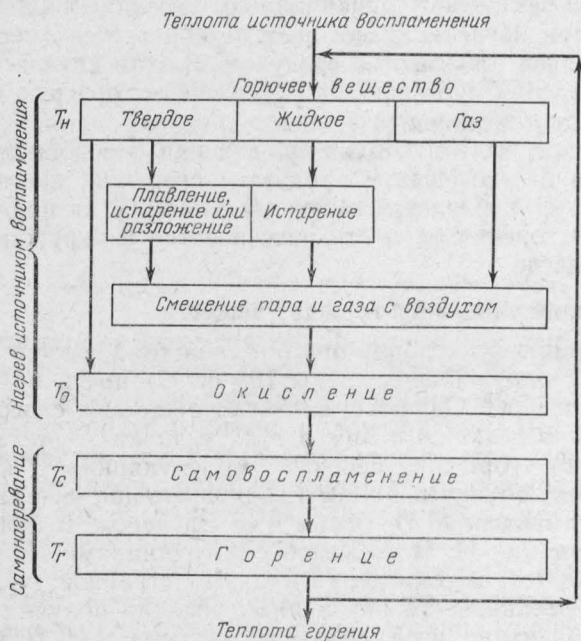


Рис. 10. Схема процессов, протекающих при горении.



Таким образом, большинство горючих веществ независимо от их начального агрегатного состояния при нагревании переходит в газообразные продукты. С воздухом они образуют горючие смеси, подготовленные к горению.

Нагрев смеси горючего с воздухом приводит к тому, что при определенной температуре  $T_0$  начинается процесс окисления. Окисление горючих веществ сопровождается выделением тепла, которое при невысокой температуре и, следовательно, малой скорости реакции рассеивается в окружающую среду, поэтому самонагревания смеси не происходит. Только при более высокой температуре смеси и значительной скорости окисления не все выделяющееся тепло успевает отводиться в окружающую среду, и начинается самонагревание горючей смеси. В результате самонагревания смесь без внешнего источника тепла нагревается до температуры горения  $T_g$ , появляется пламя и возникает устойчивый процесс горения, который может продолжаться до полного выгорания вещества.

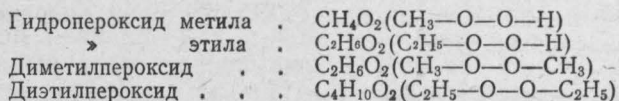
Точно так же возникает процесс горения твердых веществ, при нагревании которых не образуется смесь горючих паров или газов с воздухом. В этом случае реакция окисления протекает на поверхности горючего материала, где и возникает горение.

Теплота, выделяющаяся при горении, в основном расходуется на нагревание продуктов сгорания, некоторая же часть ее передается горючему веществу на подготовку его к горению, а часть рассеивается в окружающем пространстве.

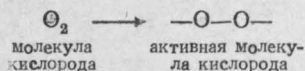
### II.3. Теория окисления горючих веществ

Молекулярный кислород при обычной температуре (температура окружающей среды 10—50 °С) почти не реакционноспособен. Однако существуют вещества, способные вступать в реакцию с ним в этих условиях. Механизм окисления горючих веществ молекулярным кислородом был объяснен в 1897 г. одновременно и независимо академиками А. Н. Бахом и К. Энглером. В дальнейшем академик Н. Н. Семенов с сотрудниками развил и дополнил теорию окисления и создал стройное учение о цепных реакциях. Теория цепных реакций получила мировое признание, и ее создателю академику Н. Н. Семёнову в 1956 г. была присуждена Нобелевская премия.

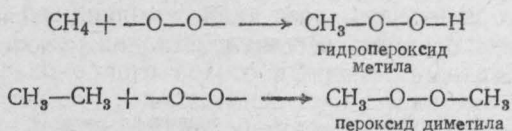
Предложенная А. Н. Бахом и К. Энглером теория окисления была названа перекисной, так как согласно этой теории первыми продуктами окисления являются пероксиды и гидропероксиды. Органические пероксиды обычно рассматривают как производные пероксида водорода  $\text{H—O—O—H}$ , в котором один или два атома водорода замещены органическими радикалами  $\text{R—O—O—R}$ . Если в перексиде водорода один атом водорода замещен радикалом, такие окисные соединения называются гидропероксидами  $\text{R—O—O—H}$ . Ниже приведены формулы некоторых простейших гидропероксидов и пероксидов:



Согласно перекисной теории окисления, активация кислорода происходит в результате разрыва одной связи между атомами в молекуле кислорода, на что требуется меньше энергии (343,6 кДж/моль), чем на полную диссоциацию молекулы кислорода (488,3 кДж/моль)



Активная молекула кислорода легко вступает в соединение с горючими веществами, не распадаясь на атомы



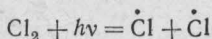
Энергия разрыва связи  $\text{—O—O—}$  в пероксидах и гидропероксидах значительно ниже (125—167 кДж/моль), чем в молекуле кислорода  $\text{O}_2$ , поэтому они весьма реакционноспособны и обычно малоустойчивы. При нагревании и механических воздействиях они легко распадаются с образованием новых веществ или радикалов. Образующиеся при распаде пероксидов радикалы являются активными центрами реакций окисления.

Однако перекисная теория окисления не в состоянии объяснить некоторые характерные особенности процесса окисления, как например существование индукционного периода, предшествующего видимой реакции, резкое дей-

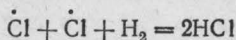
ствии следов примесей на скорость процесса и др. Это было объяснено учением о цепных реакциях.

Цепными называются реакции, идущие через ряд стадий (через ряд промежуточных реакций), в которых образуются промежуточные соединения со свободными валентностями, так называемые активные центры, являющиеся зародышами последующих быстропротекающих стадий процесса.

Впервые представление о цепной реакции появилось в 1913 г., когда немецкий физикохимик М. Боденштейн установил, что при освещении смеси водорода с хлором молекула хлора, поглощая квант световой энергии  $h\nu$ , распадается на атомы



Атомы хлора мгновенно вступают в реакцию с водородом, в результате чего происходит взрыв смеси. Активация одной молекулы хлора должна была вызвать образование двух молекул HCl



Однако опыты показывают, что при этом образуется 100 000 молекул хлористого водорода. Это можно объяснить, если предположить, что при взаимодействии атома хлора с водородом образуется продукт, который, вступая во вторичные реакции, вновь возрождается и может продолжать реакцию. Этому предположению соответствует такая схема реакции

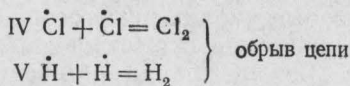
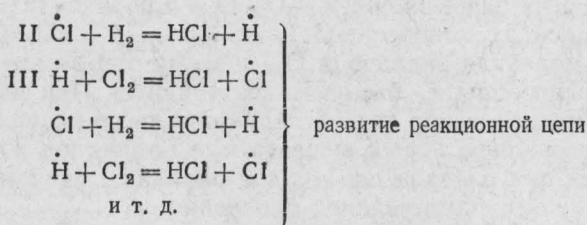
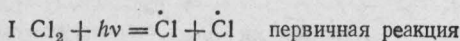
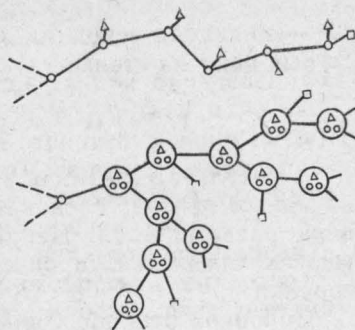


Рис. 11. Схема неразветвляющейся и разветвляющейся цепной реакции:

1 — активные центры; 2 — продукты реакции; 3 — побочные продукты.



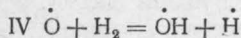
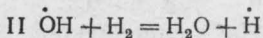
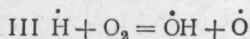
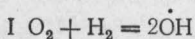
○ — 1  
 △ — 2  
 □ — 3

По этой схеме активация одной молекулы хлора (I) вызывает появление двух атомов хлора — двух активных центров цепной реакции. Каждый из атомов хлора дает начало своей цепной реакции, в которой активный центр непрерывно восстанавливается (II, III). Таким образом, под влиянием иницирующей реакции (I) возникают следующие друг за другом реакции, образующие цепь (II, III и т. д.). Число таких реакций от момента зарождения цепи до ее обрыва называют длиной цепи. Цепь может обрываться при столкновении атомов хлора (IV) или атомов водорода (V) и образовании из них молекул или при столкновении активных центров с поверхностью твердого вещества.

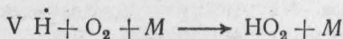
Цепные реакции могут быть разветвляющиеся и неразветвляющиеся (рис. 11). Типичной неразветвляющейся цепной реакцией является взаимодействие хлора с водородом. В ней каждый активный центр вызывает появление только одного нового активного центра; поэтому реакция может продолжаться, но не ускоряться. В разветвляющейся цепной реакции каждый активный центр зарождает два или более новых активных центра. Один из новых центров будет продолжать цепь, а второй начинает новую. Примером разветвляющейся цепной реакции может служить реакция водорода с кислородом, протекающая при низких давлениях и температуре около 900 °С.

Цепь

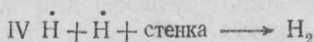
Разветвление



Обрыв цепи в объеме



(M — молекула вещества, не участвовавшего в реакции).  
Обрыв цепи на стенке



В результате реакций (III) и (IV) образуется по два активных центра; следовательно, при этих реакциях цепь разветвляется. Цепные реакции лежат в основе многих химических процессов, в том числе окисления и горения.

Основное отличие современного представления о механизме окисления от перекисной теории состоит в том, что начальной фазой процесса является не активация молекул кислорода, а активация молекул окисляющегося вещества.

Начальная температура окисления горючих веществ зависит от структуры их молекул и молекулярной массы. Так, в каждом гомологическом ряду начальная температура окисления гомологов понижается с увеличением их молекулярной массы. Из предельных углеводородов наиболее устойчивым к окислению является метан. Он окисляется только при температуре выше 400 °С. Среди продуктов окисления метана обнаружены муравьиный альдегид, муравьиная кислота и водород. Этан энергично окисляется уже при 400 °С, а нормальный октан — при 250 °С. Углеводороды изостроения окисляются труднее, чем нормальные. Так, если нормальный октан начинает окисляться при 250 °С, то его изомер 2,2,4-триметилпентан в аналогичных условиях начинает окисляться при температуре выше 500 °С. Окисление непредельных углеводородов протекает при более высоких температурах, чем предельных, хотя они и имеют двойную связь. Непредельные соединения других классов, например непредельные жирные кислоты, окисляются по месту двойной связи. Окисление ароматических углеводородов происходит при более высоких температурах, чем предельных и непредельных, содержащих то же число углеродных атомов и молекул. Бензол окисляется при температуре выше 500 °С, а гексан — при 300 °С.

Вещества с низкой начальной температурой окисления представляют наибольшую опасность, ибо они способны в процессе окисления самонагреваться, что иногда ведет к возникновению горения.

## 11.4. Теория самовоспламенения

Реакция окисления горючих веществ при определенных условиях может самопроизвольно ускоряться и переходить в реакцию горения. Такой процесс возникновения горения называется самовоспламенением. Самовоспламенение может быть тепловое и цепное. При тепловом самовоспламенении причиной ускорения реакции окисления и возникновения горения является превышение скорости выделения тепла над скоростью теплоотвода, а при цепном — превышение вероятности разветвлений цепей над вероятностью их обрывов. Обычно горение возникает в результате теплового самовоспламенения, хотя само химическое превращение при этом может протекать в виде цепных реакций.

Представление о том, что ускорение реакции в газовой смеси обусловлено преобладанием скорости тепловыделения над скоростью теплоотвода, высказывал еще знаменитый голландский химик Я. Г. Вант-Гофф. Однако только в 1928 г. академик Н. Н. Семенов разработал детальную количественную теорию теплового самовоспламенения.

Рассмотрим эту теорию на примере самовоспламенения смеси горючих газов с воздухом, находящейся в сосуде объемом  $V$ . При низкой температуре смеси  $T_n$  реакция между горючим газом и кислородом воздуха практически не протекает. Чтобы она началась, нужно смесь нагреть до более высокой температуры. Если сосуд и смесь в нем нагреть до температуры  $T_0$ , значительно превышающей  $T_n$ , начнется химическая реакция окисления с выделением тепла. Скорость выделения тепла  $q_1$  (в кДж/с) в сосуде определяется значением теплоты горения газа, объемом смеси и скоростью реакции окисления

$$q_1 = QVv$$

где  $Q$  — теплота горения газа, кДж/моль;  $V$  — объем горючей смеси, м<sup>3</sup>;  $v$  — скорость реакции, моль/(м<sup>3</sup>·с).

Подставляя выражение скорости реакции, получим

$$q_1 = QVkc^v e^{-E/RT} \quad (16)$$

где  $k$  — константа скорости реакции;  $v$  — порядок реакции;  $e^{-E/RT}$  — экспоненциальная функция Аррениуса, выражающая зависимость скорости реакции от температуры.

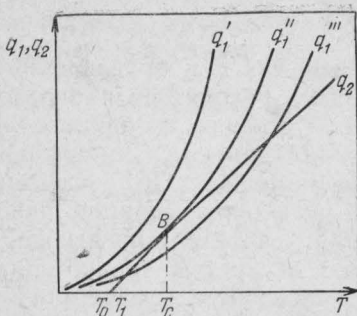


Рис. 12. Изменение скорости тепловыделения и теплоотвода при различных концентрациях горючей смеси.

Выделившаяся теплота передается горючей смеси, и она нагревается. Как только температура смеси превысит температуру внешней среды, начнется теплоотвод через стенки сосуда в окружающую среду.

Количество отводимого тепла  $q_2$  в единицу времени в первом приближении можно считать пропорциональным разности температур смеси и окружающей среды

$$q_2 = \alpha S (T - T_0) \quad (17)$$

где  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи от газа стенке сосуда,  $\text{кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{К})$ ;  $S$  — поверхность стенок сосуда,  $\text{м}^2$ ;  $T$  — температура смеси,  $\text{К}$ ;  $T_0$  — температура стенок сосуда,  $\text{К}$ .

Если предположить, что коэффициент теплоотдачи  $\alpha$  не зависит от температуры, то потери тепла [уравнение (17)] окажутся линейной функцией температуры. Предположим также, что до начала горения концентрация газа практически не меняется, тогда уравнение (16) в системе координат  $q - T$  будет представлять экспоненциальную кривую.

На рис. 12 представлено графическое изображение уравнений (16) и (17) с учетом принятых допущений. Система кривых  $q_1$  соответствует различным скоростям химической реакции в зависимости от различных начальных концентраций реагирующего газа. При протекании реакции по кривой  $q_1''$  самовоспламенения не произойдет. Вначале вследствие превышения тепловыделения над теплоотводом смесь, начиная с температуры  $T_0$ , будет разогреваться до температуры  $T_1$ , после чего наступит устойчивое тепловое равновесие. При этом скорость реакции, достигнув некоторого значения при  $T_1$ , начнет непрерывно падать, поскольку уменьшаются концентрации реагирующих веществ. Рассматриваемый случай соответствует процессу медленного окисления. Если реакция протекает по кривой  $q_1'$ , то тепловыделение всегда

превышает теплоотвод. В этом случае смесь с самого начала будет непрерывно саморазогреваться, скорость реакции быстро примет высокие значения и в результате этого в системе произойдет самовоспламенение.

Граница между областями неограниченного и ограниченного разогрева реагирующей смеси соответствует протеканию реакции по кривой  $q_1''$ . При этом смесь может саморазогреваться до температуры, при которой наступает тепловое равновесие (точка  $B$ ). Однако, в отличие от ранее разобранных случаев, это равновесие неустойчивое. Даже незначительное повышение температуры  $T_0$  вызовет прогрессирующий саморазогрев системы, приводящий к самовоспламенению.

Таким образом, условием перехода реагирующей системы к самовоспламенению является касание линий тепловыделения и теплоотвода, когда тепловыделение и теплоотвод равны ( $q_1 = q_2$ ). Температура этого теплового равновесия является температурой самовоспламенения.

Н. Н. Семенов первым показал, что в химических системах, в которых возможна разветвленная цепная реакция, самоускорение реакции, приводящее к самовоспламенению, может произойти при постоянной температуре. Такое самовоспламенение было названо цепным. Условием цепного самовоспламенения является превышение в системах числа разветвляющихся цепей над числом обрывающихся цепей.

Чисто цепное самовоспламенение — довольно редкое явление, так как оно протекает при таких низких давлениях и температурах, при которых немногие горючие вещества самовоспламеняются. Например, цепное самовоспламенение смеси водорода с кислородом при  $485^\circ\text{C}$  происходит в интервале давлений от 773 до 1093 Па.

В процессе неразветвляющейся цепной реакции, как правило, не развивается большая скорость химического превращения, и процесс обычно не завершается самовоспламенением. Тот общеизвестный факт, что фотохимическая реакция хлора с водородом все же оканчивается взрывом (самовоспламенением), объясняется тем, что при достаточно большой скорости цепной реакции тепловыделение превышает теплоотвод, в результате чего смесь сильно нагревается, и возникают условия, необходимые для теплового самовоспламенения.



## II.5. Температура самовоспламенения

Согласно тепловой теории, под температурой самовоспламенения понимают самую низкую температуру вещества (материала, смеси), при которой происходит резкое увеличение скорости экзотермических реакций, заканчивающихся возникновением пламенного горения. На рис. 12 такой температурой является температура  $T_c$ , соответствующая точке  $B$ , в которой линия теплоотвода  $q_2$  касается линии тепловыделения  $q_1''$ . Измерение температуры  $T_c$  практически очень затруднено, что обусловлено большими скоростями изменения температуры смеси при ее самонагревании. Поэтому за температуру самовоспламенения принимают ту наименьшую температуру стенки сосуда или окружающей среды, при которой в данных условиях происходит самовоспламенение вещества, т. е.  $T_0$ . Это не влечет за собой слишком большой ошибки.

Время с момента установления в горючем веществе температуры  $T_0$  до достижения температуры  $T_c$  называется *периодом индукции* или *временем запаздывания самовоспламенения*. Период индукции для одного и того же вещества неодинаков и сильно зависит от состава горючей смеси, температуры и давления. Чем ниже температура нагрева горючего вещества при самовоспламенении, тем больше период индукции. Поэтому часто за температуру самовоспламенения принимают ту температуру окружающей среды или стенок сосуда, при которой период индукции самый большой.

Ниже показано изменение периода индукции смесей метана с воздухом в зависимости от их состава и температуры сосуда:

Содержание метана в смеси с воздухом, %	6	8	10
Период индукции, с			
при 775 °С	1,08	1,23	1,4
> 825 °С	0,58	0,62	0,68
> 875 °С	0,35	0,37	0,41

При определении температуры самовоспламенения невозможно измерить период индукции, поэтому за период индукции принимают время с момента нагрева вещества до появления пламени. Период индукции имеет практическое значение при действии на горючее вещество ма-

ломощных источников воспламенения (искры). При падании искры в горючую смесь паров или газов с воздухом некоторый объем смеси нагревается и в то же время охлаждается искра. Воспламенение смеси в этом случае зависит от соотношения периода индукции смеси и времени охлаждения искры. Если период индукции больше времени охлаждения искры до температуры, которая ниже температуры самовоспламенения, то воспламенение смеси не происходит. Если же период индукции меньше времени охлаждения искры, смесь воспламеняется. Таким образом, искра небольшой мощности может воспламенить смесь с малым периодом индукции и может не воспламенить смесь с большим периодом индукции.

Период индукции твердых веществ отличается от периода индукции газовых и пылевых смесей. Если период индукции для газовых смесей составляет десятки и сотни секунд, то период индукции для твердых горючих веществ может составлять часы, дни и месяцы. При температуре самовоспламенения вещества горение еще не возникает. Оно возникает и развивается при температуре горения (пламени), значительно превышающей температуру самовоспламенения. Например, температура самовоспламенения бензина  $260^{\circ}\text{C}$ , а температура его пламени  $1200\text{--}1300^{\circ}\text{C}$ . Скачок в подъеме температуры с  $260$  до  $1200^{\circ}\text{C}$  — результат самонагревания смеси паров бензина с воздухом.

Температура самовоспламенения горючего вещества не является постоянной величиной. Согласно тепловой теории самовоспламенения, эта температура зависит от скорости тепловыделения и скорости теплоотвода, которые в свою очередь зависят от объема горючего вещества, его концентрации, давления и других факторов.

В опытах по определению температуры самовоспламенения установлено, что она изменяется не только с изменением объема горючего вещества, но и от формы сосуда (тары), в котором вещество находится. Объясняется это тем, что с изменением формы или размера сосуда изменяется удельная поверхность теплоотвода  $S/V$ . В одинаковых по форме сосудах она тем меньше, чем больше объем сосуда. Следовательно, с увеличением объема сосуда скорость теплоотвода уменьшается и в соответствии с этим температура самовоспламенения должна понижаться. Приведенные ниже температуры

самовоспламенения паров жидкостей в сосудах различного объема подтверждают это предположение:

Объем сосуда, л . . . . .	0,003	0,035	0,2	1	12
Температура самовоспламенения, К					
ацетона . . . . .	949	853	792	764	740
бензола . . . . .	941	792	852	832	—
бензина . . . . .	—	556	521	516	497
диэтилового эфира . . . . .	485	470	453	443	433
керосина . . . . .	556	521	506	500	483
метилового спирта . . . . .	771	746	714	701	659
сероуглерода . . . . .	424	400	393	383	363
толуола . . . . .	922	857	811	792	755

Температура самовоспламенения при увеличении объема снижается до тех пор, пока объем не достигнет некоторого значения (форма сосуда не изменяется); при дальнейшем увеличении объема температура самовоспламенения остается постоянной. Так, эксперимент показывает, что при объеме более 12 л температура самовоспламенения горючей смеси изменяется незначительно. Объясняется это тем, что в больших объемах горючая смесь самовоспламеняется не во всем объеме одновременно, а в части его, в которой создались наиболее оптимальные условия. Поэтому в малом объеме горючего вещества изменение теплоотвода через наружные поверхности влияет на изменение температуры самовоспламенения, а в большом объеме — нет.

Повышение температуры самовоспламенения горючего вещества при уменьшении объема также не бесконечно. При очень малом объеме удельная поверхность теплоотвода становится такой большой, что скорость выделения тепла за счет окисления горючей смеси даже при очень высоких температурах не может превысить скорость теплоотвода, и самовоспламенения не происходит. На этом принципе сконструированы и работают многие устройства, предназначенные для предотвращения распространения горения по газовым смесям (огнепреградители).

Простейшим огнепреградителем является защитная сетка, помещаемая в горючую газовую смесь, которая разбивается сеткой на мелкие объемы. При этом самовоспламенения произойти не может. Защитную сетку применяют в шахтерских лампах, а также в трубопрово-

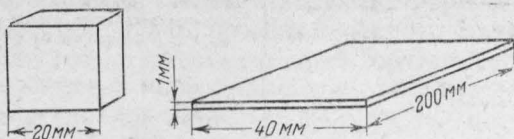


Рис. 13. Сосуды одинаковой емкости с разной скоростью теплоотвода.

дах небольшого диаметра, по которым транспортируется смесь воздуха с парами нефтепродуктов. Защитную сетку нельзя применять для смесей воздуха с водородом, ацетиленом, парами сероуглерода, спиртами, эфирами и другими веществами, имеющими либо низкую температуру самовоспламенения, либо высокую теплоту сгорания. В таких условиях горящая смесь при прохождении через защитную сетку не охлаждается ниже температуры самовоспламенения и продолжает гореть за сеткой.

Большую удельную поверхность теплоотвода можно получить не только в результате уменьшения объема сосуда, но и приданием ему соответствующей формы. На рис. 13 изображены сосуды разной формы, которые вмещают одинаковые количества горючей смеси. В первом сосуде (куб) при нагреве происходит самовоспламенение смеси, во втором, представляющем собой тонкую щель, смесь не самовоспламеняется. Объясняется это тем, что

второй сосуд имеет в несколько раз большую поверхность теплоотвода, чем первый. Щелевыми огнепреградителями снабжены взрывобезопасные светильники и электромоторы. На рис. 14 изображен светильник ВЗГ-200 с щелевой защитой. Взрывчатая смесь, образовавшаяся в объеме помещения, по зазору между фланцами (щель) проникает внутрь светильника. Если по какой-

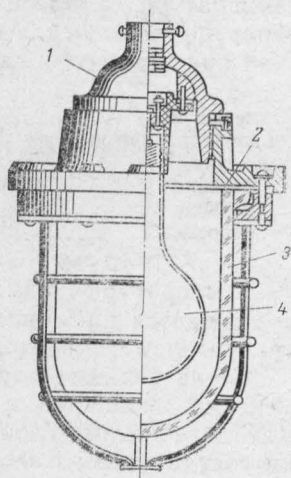


Рис. 14. Взрывобезопасный светильник с щелевой защитой:

1 — корпус; 2 — щель; 3 — защитное стекло; 4 — лампа.

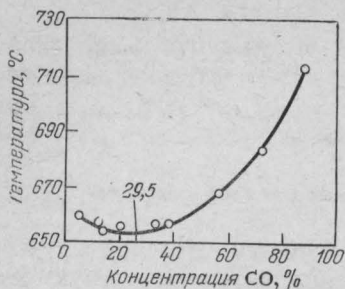


Рис. 15. Зависимость температуры самовоспламенения смеси оксида углерода CO с воздухом от ее состава.

либо причине в светильнике произойдет взрыв смеси, горение ее возможно только внутри светильника, так как в зазоре смесь вследствие большого теплоотвода не может самовоспламениться и гореть. Таким образом, горение из светильника не может распространиться через щель, заполненную взрывчатой смесью, в помещение и вызвать в нем взрыв.

Температура самовоспламенения смесей горючих паров и газов с воздухом изменяется в зависимости от их состава. Самая низкая температура самовоспламенения у стехиометрической смеси или смеси, близкой к ней. На рис. 15 приведен график зависимости температуры самовоспламенения смеси оксида углерода CO с воздухом от ее состава. Из графика видно, что наименьшая температура самовоспламенения у стехиометрической смеси, содержащей 29,5% (об.) CO, и у смесей, близких к ней по составу.

Температура самовоспламенения горючих смесей зависит от давления. Чем выше давление, тем ниже температура самовоспламенения. Ниже приведены температуры самовоспламенения бензина, бензола и керосина при различных давлениях:

Давление, кПа . . . . .	100	500	1000	1500	2000	2500
Температура самовоспламенения, К						
бензина . . . . .	753	623	583	563	553	523
бензола . . . . .	953	893	863	793	773	763
керосина . . . . .	733	603	523	493	483	473

Температура самовоспламенения горючей смеси уменьшается при повышении давления, что обусловлено увеличением скорости реакции.

Очень большое влияние на температуру самовоспламенения жидкостей и газов оказывают катализаторы. Каталитическими свойствами могут обладать даже стенки сосуда (тары и т. д.), в котором находится горючая

смесь, или же нагретые поверхности твердого тела, являющегося источником воспламенения. Катализаторы могут быть также введены в само горючее вещество.

Температура самовоспламенения твердых веществ зависит от степени их измельчения. Чем больше измельчено твердое вещество, тем ниже температура его самовоспламенения.

Для определения температуры самовоспламенения горючих газов и жидкостей разработано много методов. Наиболее распространенным из них является метод капли. Метод капли применяют для определения температуры самовоспламенения жидкостей и легкоплавких твердых веществ. В нагретый до определенной температуры сосуд вводят по каплям горючую жидкость. Та температура сосуда, при которой произойдет самовоспламенение жидкости, является ее температурой самовоспламенения. Для определения стандартной температуры самовоспламенения паров жидкостей по этому методу разработан стандартный прибор (ГОСТ 13920—68). Прибор (рис. 16) состоит из реакционного сосуда, выполненного из термически устойчивого материала (стек-

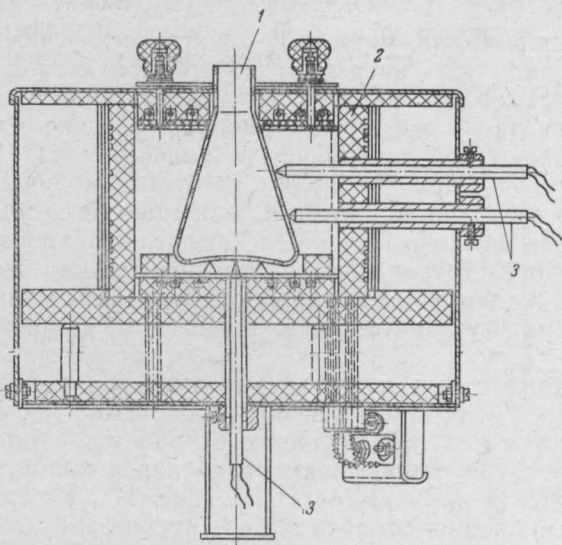


Рис. 16. Прибор для определения стандартной температуры самовоспламенения:

1 — реакционный сосуд; 2 — печь; 3 — термопары.

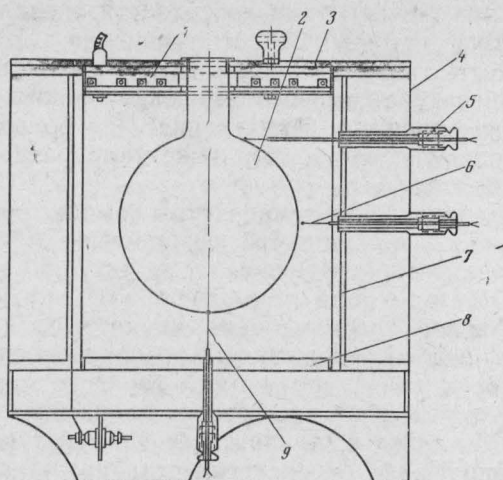


Рис. 17. Схема прибора МакНИИ для определения минимальной температуры самовоспламенения:

1, 7, 8 — нагреватели; 2 — реакционная колба; 3 — крышка печи; 4 — нагревательная печь; 5, 6, 9 — термопары.

ла, кварца или металла), электрической печи и трех термопар. Печь нагревают до предполагаемой температуры самовоспламенения и регулируют нагрев так, чтобы показания всех трех термопар в течение 5 мин были одинаковы или изменялись не более чем на  $1^{\circ}\text{C}$ . В пипетку или шприц набирают требуемое количество жидкости и быстро вводят ее в реакционный сосуд. При появлении пламени в колбе считают, что произошло самовоспламенение. Опыт повторяют с таким же количеством жидкости до тех пор, пока не найдут минимальную температуру, при которой происходит самовоспламенение.

Стандартные температуры самовоспламенения паров жидкостей не являются минимальными, так как определяются в сосуде небольшого объема. Минимальная температура самовоспламенения паров жидкостей определяется в приборе МакНИИ (рис. 17), в котором объем реакционного сосуда в 8 раз превышает объем сосуда в стандартном приборе.

Температура самовоспламенения газов определяется обычно методом впуска на установке, показанной на рис.

18. Установка состоит из электропечи 5 с двумя термопарами 4 и кварцевым сосудом 3, имеющим два штуцера. Один штуцер подсоединен к датчику давления 2 с блоком записи давления 1, второй — к электромагнитному клапану 6 для быстрого пропуска смеси из смесителя 8 через огнепреградитель 7 в реакционный сосуд. В смеситель 8, имеющий предохранительный клапан 9, через гребенку 11 подаются компоненты газовой смеси, парциальное давление которых измеряется ртутным манометром 10. Однородность смеси в смесителе поддерживается мешалкой 12.

Перед испытанием печь нагревают до требуемой температуры и через открытый клапан эвакуируют всю систему до остаточного давления 400—700 Па. Затем, перекрыв клапан 6, подготавливают в смесителе испытываемую смесь и, открыв клапан 6, впускают ее в реакционный сосуд. За эффектом самовоспламенения наблюдают визуально через смотровое стекло. Если в течение 5 мин самовоспламенения не произойдет, опыт прекращают и готовят новый нагрев сосуда до более высокой температуры. Так продолжают до определения температуры самовоспламенения испытываемой газовой смеси.

Температуру самовоспламенения твердых неплавких веществ и материалов определяют на приборе ВНИИПО

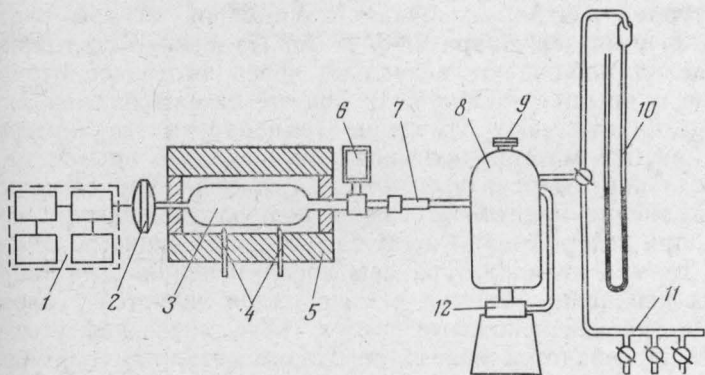


Рис. 18. Схема установки для определения температуры самовоспламенения газов методом впуска:

1 — блок записи давления; 2 — датчик давления; 3 — реакционный сосуд; 4 — термопары; 5 — нагревательная печь; 6 — электромагнитный клапан; 7 — огнепреградитель; 8 — смеситель; 9 — предохранительный клапан; 10 — ртутный манометр; 11 — гребенка; 12 — насос-мешалка.



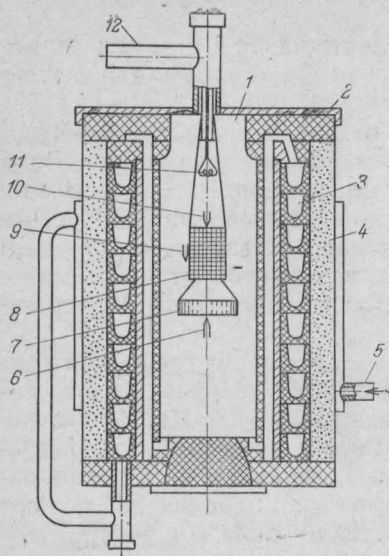


Рис. 19. Прибор ВНИПО:

1 — реакционная камера; 2 — крышка; 3 — нагреватель; 4 — теплоизоляция; 5, 12 — штуцера; 6, 9, 10 — термопары; 7 — противовень; 8 — корзинка; 11 — спираль — источник зажигания.

(рис. 19). Основная часть прибора — цилиндрическая печь с реакционной камерой 1, закрытой крышкой 2. Печь, равномерно по высоте нагреваемая электрическим током (нагреватели 3), защищена асбестовой изоляцией 4. Воздух, необходимый для горения, подается в реакционную камеру по штуцере

5, а продукты сгорания отводятся по штуцере 12. Образец исследуемого вещества помещают в цилиндрическую корзинку 8 из проволочной сетки. При испытании плавящихся веществ под корзинкой подвешивают противовень 7. Корзинку с образцом помещают в предварительно нагретую до заданной температуры печь. Температура в различных точках реакционной камеры контролируется термопарами 6, 9, 10. Изменение состояния образца наблюдают визуально через смотровое отверстие в крышке прибора. В момент самовоспламенения образца отмечают изменение температуры в камере. С каждым материалом проводят несколько опытов при различной температуре печи. За температуру самовоспламенения принимают самую низкую температуру печи, при которой происходит самовоспламенение образца.

Термин «температура самовоспламенения» для твердых неплавких веществ и материалов является условным, так как некоторые из них (кокс, древесный уголь, графит, сернистое железо, некоторые металлы) горят без образования пламени (в виде каления или накала). Другие неплавкие материалы (древесина, торф, бумага) при нагревании разлагаются с выделением горючих продуктов, сгорающих с образованием пламени, и угля, сгорающего в виде накала или тления.

## II.6. Процесс возгорания и воспламенения

Возгоранием называется возникновение горения под воздействием источника зажигания. Под источником зажигания понимается горящее или накалившее тело, а также электрический разряд с запасом энергии и температурой, достаточными для возникновения горения других веществ.

Если возгорание сопровождается появлением пламени, то такой процесс возникновения горения называется воспламенением. Воспламенение хотя и является частным случаем возгорания, однако в практике имеет наибольшее распространение.

Физическая сущность процесса воспламенения та же, что и самовоспламенения, так как условия самоускорения реакции окисления у них одни и те же. Основное различие между ними заключается в том, что процесс воспламенения пространственно ограничен частью объема горючего вещества, в то время как процесс самовоспламенения происходит во всем объеме. Поэтому при воспламенении удельная поверхность теплоотвода горючего вещества обычно выше, чем при самовоспламенении, и ускорение реакции окисления начинается при более высокой температуре.

На рис. 20 приведены результаты опытов по воспламенению смесей светильного газа с воздухом накаливаемыми платиновыми и кварцевыми шариками разного ди-

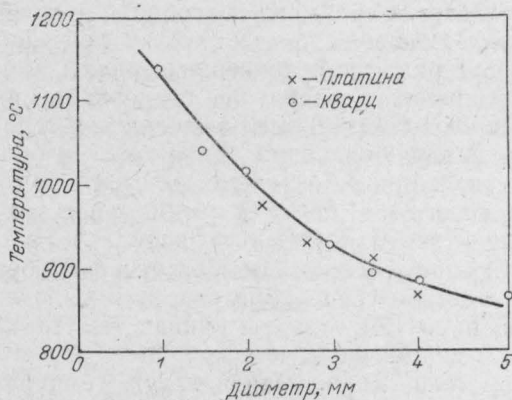


Рис. 20. Температура самовоспламенения светильного газа.

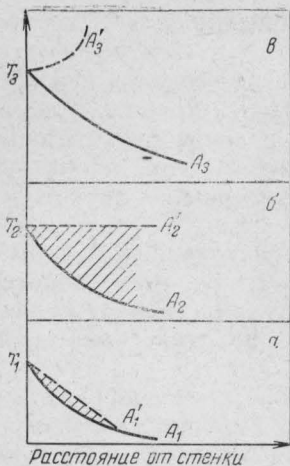


Рис. 21. Изменение температуры в горючей смеси, нагреваемой твердым телом.

аметра. Так как физическая сущность процессов воспламенения и самовоспламенения одна и та же, то и температуры самовоспламенения их должны изменяться под влиянием тех же факторов. Кривая, приведенная на рис. 20, показывает, что температура самовоспламенения светильного газа увеличивается с уменьшением диаметра шариков, т. е. подобно тому, как увеличивается температура самовоспламенения газовой смеси при уменьшении ее объема. Эта общая закономерность становится понятной, если учесть, что с уменьшением диаметра шариков уменьшается нагреваемый ими объем газовой смеси. В соответствии с тепловой теорией самовоспламенения дальнейшее уменьшение диаметра накаливаемых шариков должно привести к тому, что при некотором очень малом диаметре они не смогут воспламенить газовую смесь.

Рассмотрим механизм воспламенения. Предположим, что температура поверхности тела повысилась до некоторого значения  $T_1$  (рис. 21, а). Если с этой поверхностью соприкасается среда, не способная к реакции окисления, то распределение температуры в ней изобразится кривой  $T_1A_1$ . При соприкосновении горючей смеси с поверхностью кривая температур становится иной, что обусловлено дополнительным выделением тепла в результате реакции окисления. Ее можно изобразить в виде штриховой линии  $T_1A'_1$ . Если повысить температуру тела до  $T_2$  (рис. 21, б), то в инертной среде это вызовет распределение температуры по кривой  $T_2A_2$ , но с более резким спадом, чем в предыдущем случае. В горючей же смеси в результате увеличения скорости выделения тепла с повышением температуры кривая температур будет опускаться медленнее, чем кривая  $T_2A_2$ . Повышая температуру тела, можно найти такую температуру  $T_2$ , при которой температура смеси около тела понижается

не будет и кривая температур примет вид  $T_2A'_2$ . Если еще повысить температуру, то температура горючей смеси вследствие большой скорости выделения тепла не сможет быть постоянной и начнет быстро возрастать (по мере удаления от тела) до тех пор, пока не произойдет воспламенение (кривая  $T_3A'_3$  на рис. 21, в). Таким образом, температура  $T_2$  является для этих условий предельной, т. е. температурой самовоспламенения. Механизм воспламенения от искр при ударе металла о металл, металла о камень ничем не отличается от рассмотренного.

Опытами установлено, что при трении стали о сталь образуются искры, способные воспламенить смеси воздуха с водородом, сероуглеродом, ацетиленом, сероводородом, коксовым газом и некоторыми другими веществами. Трение алюминиевых сплавов по стальным, покрытым ржавчиной поверхностям вызывает воспламенение всех известных взрывоопасных газовых смесей.

Из твердых горючих веществ наиболее подвержены возгоранию или воспламенению от искр волокнистые и мелкодробленые материалы: хлопок, войлок, ткань, сено, мякина, шерсть и др. Все они имеют малую теплопроводность и большую поверхность, что способствует сохранению тепловой энергии искры в небольшом объеме горючего вещества и быстрому нагреву его.

Пламя, представляющее собой нагретые газы, является мощным тепловым источником воспламенения не только газообразных веществ, но и твердых.

Причинами пожаров довольно часто являются электрические искры. Они могут воспламенить не только газы, жидкости, пыли, но и твердые вещества. При возникновении электрической искры в объеме газа между электродами образуются свободные атомы и радикалы, которые, диффундируя в горючую смесь, инициируют цепную реакцию окисления. Одновременно в объеме около искры интенсивно повышается температура. Ниже приведены величины минимальной энергии электрической искры, необходимой для воспламенения смесей горючих паров и газов с воздухом при нормальном давлении:

Горючее вещество	Диэтиловый эфир	Метан	Пропан	Циклопропан
Концентрация горючего вещества в смеси, %	5,3	8,45	5,07	6,34
Минимальная энергия, Дж	0,188	0,280	0,263	0,180

## СКЛОННОСТЬ ВЕЩЕСТВ К САМОВОЗГОРАНИЮ

## III.1. Температура самонагрева

Температурой самонагрева называется самая низкая температура вещества (материала, смеси), при которой возникает его самонагревание. Самонагревание веществ, находящихся в атмосфере воздуха, обычно обусловлено происходящими в них химическими и физическими процессами, выделяющими тепло: окисления, разложения, замещения, адсорбции и др.

Температуру самонагрева твердых (неплавких) материалов определяют в термостате, в котором образец материала можно выдерживать при заданной температуре длительное время. За температуру самонагрева принимают минимальную температуру термостата, при которой наблюдается резкое повышение температуры материала, заканчивающееся тлением или горением.

Для вычисления температуры самонагрева и времени нагрева твердого материала предложены следующие формулы:

$$\lg t = A_p + n_p \lg S \quad \lg t = A_b - n_b \lg \tau$$

где  $t$  — температура окружающей среды, °С;  $A_p$ ,  $A_b$ ,  $n_p$ ,  $n_b$  — константы, определяемые из опыта;  $S$  — удельная поверхность образца, м<sup>2</sup>;  $\tau$  — время нагревания образца, ч.

Ниже приведены значения констант\* для некоторых горючих материалов:

	$A_p$	$A_b$	$n_p$	$n_b$
Опилки сосновые . . . . .	1,855	2,296	0,219	0,096
Плита торфяная . . . . .	1,760	2,271	0,248	0,117
Сено . . . . .	2,103	2,311	0,109	0,058
Солома пшеничная . . . . .	2,185	2,301	0,067	0,035
Хлопок . . . . .	2,018	2,332	0,140	0,057

\* Данные из справочника «Пожарная опасность веществ и материалов». М., Химия, 1970.

Пример 1. Определить температуру самонагрева и время нагрева кипы сена размером  $0,8 \times 0,8 \times 0,8$  м. Определяем температуру самонагрева сена в кипе. Удельная поверхность кипы равна

$$S = \frac{6 \cdot 0,8^2}{0,8^3} = 7,5 \text{ м}^{-1}$$

$$\lg t = 2,103 + 0,109 \lg 7,5 = 2,198 \quad t = 158^\circ\text{C}$$

Определяем время нагрева кипы сена

$$\lg 158 = 2,311 - 0,058 \lg \tau \quad \tau = 85 \text{ ч}$$

Нагрев горючих веществ или материалов до их температуры самонагрева может потенциально привести их к самовозгоранию или самовоспламенению. Температура самонагрева многих горючих веществ и материалов равна или ниже обычной температуры в помещениях, т. е. ниже  $17\text{--}25^\circ\text{C}$ . Так, алюминиевая пудра при соприкосновении с воздухом способна окисляться и при этом самонагреваться до возникновения горения даже при температуре окружающего воздуха  $10^\circ\text{C}$ . Следовательно, температура самовоспламенения ее может быть ниже температуры воздуха складских и производственных помещений, а также температуры воздуха в южных районах нашей страны. Кусочек белого фосфора, вынутый из воды и осушенный фильтровальной бумагой, самовозгорается при комнатной температуре.

Среди горючих веществ с низкой температурой самонагрева имеются жидкости и газы. Из жидкостей в качестве примера может быть приведен скипидар. Распределенный тонким слоем на поверхности волокнистых веществ, он способен при обычной температуре помещений самовозгораться. Из газов этим свойством обладают водородистый кремний (силан), фосфористый водород (фосфин), бромацетилен и др. Такие вещества представляют большую пожарную опасность. При хранении, транспортировании и применении требуется постоянно контролировать температуру этих веществ или содержать их в условиях, препятствующих соприкосновению с воздухом (под водой, в герметично закрытых сосудах и т. д.).

Вещества, имеющие температуру самонагрева ниже  $50^\circ\text{C}$  условно выделили в отдельную группу и стали называть *пирофорными веществами*, а процесс возникновения горения в результате их самонагрева — *самовозгоранием*.

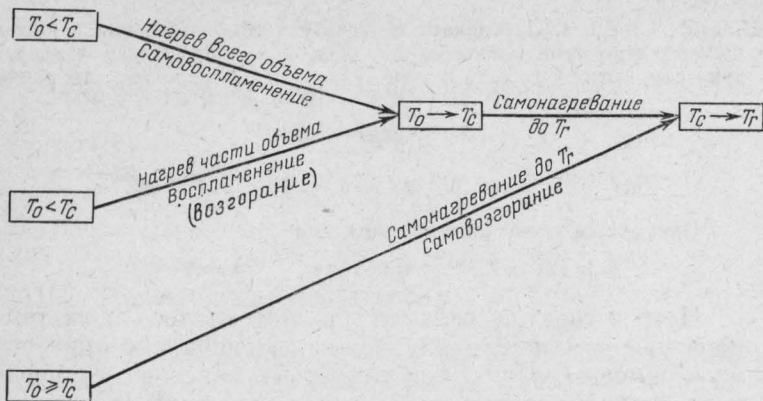


Рис. 22. Схема возникновения горения.

Из приведенной на рис. 22 схемы видно, что независимо от температуры горючих веществ  $T_0$  ( $T_0 < T_c$  и  $T_0 \geq T_c$ ) в процессах возникновения горения существует общая для всех их стадия самонагревания, которая завершается достижением температуры горения  $T_r$ .

Различают самовозгорание тепловое, микробиологическое и химическое в зависимости от причины выделения тепла в начальной фазе самонагревания веществ и материалов.

### III.2. Тепловое самовозгорание

Тепловым называется самовозгорание, вызванное самонагреванием, возникшим под воздействием внешнего нагрева вещества (материала, смеси) выше температуры самонагревания. Так как тепловое самовозгорание происходит при нагреве веществ в атмосфере воздуха, оно не имеет резкого отличия от химического самовозгорания веществ при контакте их с кислородом воздуха.

К тепловому самовозгоранию имеют склонность многие вещества и материалы, но к пирофорным (в особом состоянии) можно отнести масла и жиры, каменные угли и некоторые химические вещества.

**Масла и жиры.** Самовозгорание масел и жиров часто является причиной пожаров. Существует три вида масел:

минеральные, растительные и животные. Минеральные масла — машинное, трансформаторное, соляровое — получают при переработке нефти. Они представляют собой смесь углеводородов, главным образом предельных. Эти масла окисляются на воздухе только при высоких температурах, поэтому к самовозгоранию не способны. Отработанные минеральные масла, подвергавшиеся нагреву до высокой температуры, могут содержать непредельные соединения, которые способны к самовозгоранию. Следовательно, такие масла могут самовозгораться.

Растительные масла (льняное, конопляное, хлопковое и др.) и животные (например, сливочное) по своему составу отличны от минеральных. Они представляют собой смесь глицеридов жирных кислот: пальмитиновой  $C_{15}H_{31}COOH$ , стеариновой  $C_{17}H_{35}COOH$ , олеиновой  $C_{17}H_{33}COOH$ , линолевой  $C_{17}H_{31}COOH$ , линоленовой  $C_{17}H_{29}COOH$  и др. Пальмитиновая и стеариновая кислоты являются предельными, олеиновая, линолевая и линоленовая — непредельными. Глицериды предельных кислот, а следовательно и масла, содержащие их в большом количестве (табл. 2), окисляются при температурах выше  $150^{\circ}C$  и не способны самовозгораться. Масла, содержащие большое количество глицеридов непредельных кислот, способны самовозгораться.

Масла и жиры могут самовозгораться только при определенных условиях:

Таблица 2. Состав жиров и масел

Жиры и масла	Глицериды кислот, % (масс.)			
	пальмитиновой и стеариновой	олеиновой	линолевой	других кислот
<i>Жиры</i>				
Бараний	60	38	2	0
Говяжий	60	40	0	0
Свиной	46	50	4	0
<i>Масла</i>				
Льняное	5	18	30	47
Подсолнечное	9	38	53	0
Хлопковое	25	25	47	3

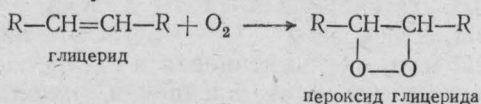


а) при содержании в масле и жире значительного количества глицеридов непредельных кислот; б) при большой поверхности окисления масел и жиров и малой теплоотдаче; в) если жирами и маслами пропитаны какие-либо горючие материалы; г) при определенной уплотненности промасленного материала.

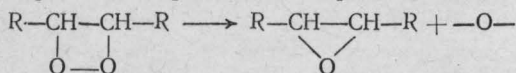
Рассмотрим эти условия.

Различная способность растительных масел и животных жиров к самовозгоранию объясняется тем, что они содержат глицериды различного состава и строения и не в одинаковом количестве.

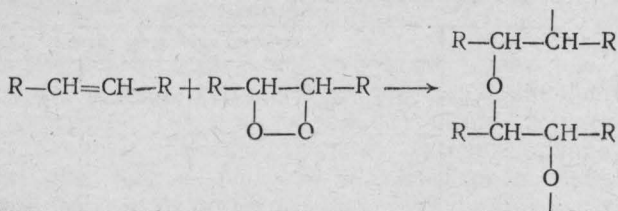
Так, глицериды непредельных кислот способны окисляться на воздухе при обычной температуре помещений, так как их молекулы имеют двойные связи:



Пероксиды легко разлагаются с образованием атомного кислорода, который весьма реакционноспособен



Атомарный кислород взаимодействует даже с трудно окисляющимися компонентами масел (например, глицеридами предельных кислот). Одновременно с окислением протекает и полимеризация непредельных соединений

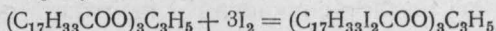


Полимеризация глицеридов, так же как и окисление, протекает при низкой температуре и с выделением тепла.

Если глицерид олеиновой кислоты имеет одну двойную связь и может присоединить одну молекулу кислорода, то глицерид линолевой кислоты содержит две двойные связи и, следовательно, может присоединить две молекулы кислорода. Чем больше кислорода присоединяет-

ся к молекуле глицерида, тем больше тепла выделяется при окислении и, следовательно, тем больше способность глицеридов к самовозгоранию. О количестве глицеридов непредельных кислот в масле и жире судят по иодному числу масла, т. е. по количеству иода, поглощенному 100 г масла.

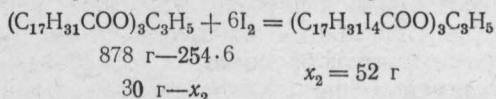
Пример 2. Определить иодное число льняного масла состава, указанного в табл. 2. Глицериды пальмитиновой и стеариновой кислот являются предельными, поэтому при низких температурах не присоединяют иод. Определяем количество иода, присоединяющегося к глицериду олеиновой кислоты



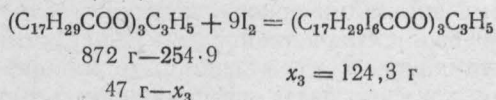
Молекулярная масса глицерида олеиновой кислоты 884, иода 254. К 18 г глицерида присоединяется иода

$$\begin{array}{r} 884 \text{ г} - 254 \cdot 3 \\ 18 \text{ г} - x_1 \end{array} \quad x_1 = 15,5 \text{ г}$$

К 30 г глицерида линолевой кислоты присоединяется иода



К глицеридам других кислот в табл. 2 отнесены глицериды линоленовой кислоты (47 г)



Иодное число льняного масла данного состава равно

$$x_1 + x_2 + x_3 = 15,5 + 52 + 124,3 = 191,8 \text{ г}$$

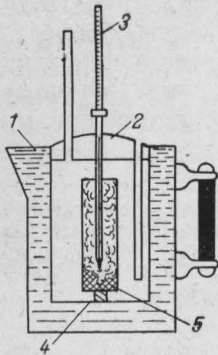
Чем выше иодное число масла, тем больше способно масло к самовозгоранию. Ниже приведены иодные числа некоторых растительных масел и животных жиров:

<i>Жиры</i>		<i>Масла</i>	
Бараний . . . . .	31—46	Касторовое . . . . .	82—86
Свиной . . . . .	42—66	Хлопковое . . . . .	100—120
Олеиновая кисло-		Соевое . . . . .	114—139
та, техническая	80—115	Подсолнечное . . . . .	127—136
Тюлений . . . . .	122—162	Конопляное . . . . .	145—167
Моржовый . . . . .	168	Льняное . . . . .	175—192

Самое большое иодное число имеет льняное масло. Волокнистые материалы, пропитанные льняным маслом, при всех прочих равных условиях самовозгораются бы-

Рис. 23. Прибор Маккея:

1 — цилиндрический сосуд; 2 — крышка; 3 — термометр; 4 — выступ; 5 — сетчатый цилиндр.



стрее, чем материалы, пропитанные другими маслами. Олифа, приготовленная из льняного масла, способна самовозгораться, хотя ее иодное число меньше, чем льняного масла. Объясняется это тем, что в олифу добавляют сиккатив, ускоряющий ее высыхание, т. е. окисление и полимеризацию. Полунаатуральные олифы, представляющие собой смеси окисленного льня-

ного масла с растворителями, имеют небольшие иодные числа и мало способны к самовозгоранию. Искусственные олифы совершенно не способны самовозгораться.

Жиры рыб и морских животных имеют высокое иодное число, но обладают незначительной способностью к самовозгоранию, что обусловлено присутствием в них продуктов, замедляющих окисление.

Способность масел к самовозгоранию можно определить на приборе Маккея (рис. 23). В пространство между стенками цилиндрического сосуда 1 наливают воду для подогрева промасленной ваты. Внутри цилиндра на выступ 4 помещают сетчатый цилиндр 5 с промасленной ватой. Температуру ваты измеряют термометром 3, вставленным в крышку 2. Крышка имеет две трубки для циркуляции воздуха. Воду в приборе нагревают до кипения и поддерживают температуру  $100^{\circ}\text{C}$  в течение всего опыта. Если температура промасленной ваты поднимается выше  $100^{\circ}\text{C}$ , масло считают способным к самовозгоранию. Если же температура ваты не поднимается выше  $100^{\circ}\text{C}$  при нагревании ее в течение 1 ч, масло считают не способным к самовозгоранию.

Масла, жиры или олифы, хранящиеся в бочке, бутылки или резервуаре, самовозгораться не могут, так как поверхность соприкосновения их с воздухом (поверхность окисления) очень мала. Чтобы создать условия самовозгорания, необходимо увеличить поверхность окисления, например смочить маслом, жиром или олифой волокнистые или мелко раздробленные и пористые вещества (вату, обтирочные концы, тряпки, паклю, стружки, опил-

кий и т. п. Однако для самовозгорания необходимо также, чтобы поверхность окисления была значительно больше поверхности теплоотдачи. Такие условия создаются в том случае, когда промасленные материалы сложены в кучи, штабеля, пакеты и прилегают близко один к другому. Однако если в промасленной вате или ткани содержится большое количество масла, оно не способно к самовозгоранию, так как масло закрывает поры ткани и склеивает волокна, в результате чего поверхность окисления уменьшается. Соотношение материалов при самовозгорании определяется как свойствами пропитанного материала, так и свойствами масел и жиров. Например, самовозгорание хлопковой ваты, смоченной олифой, наиболее вероятно при соотношении 2:1, т. е. 2 ч. олифы (по массе) на 1 ч. ваты. Для других веществ это соотношение может быть иным, и его можно определить экспериментально на приборе Маккея.

Способность масел и жиров к самовозгоранию тем больше, чем больше уплотнен промасленный материал. Но если материал слишком уплотнен, то способность промасленного материала к самовозгоранию уменьшается, так как при сжатии поверхность окисления уменьшается и подвод кислорода к маслу сокращается.

Способность промасленных материалов к самовозгоранию увеличивается в присутствии в них катализаторов, ускоряющих окисление и полимеризацию масел, а также при повышении температуры воздуха. Катализаторами для самовозгорания масел являются соли различных металлов — марганца, свинца, кобальта, так называемых сиккативов. Наиболее низкая температура, при которой на практике наблюдали самовозгорание масел и жиров, составляла 10—15 °С.

Индукционный период самовозгорания промасленных материалов может составлять от нескольких часов до нескольких дней. Это зависит от объема промасленного материала, вида масла или жира, их количества, температуры воздуха и других факторов.

**Каменный уголь.** Ископаемые угли (бурый и каменный угли), хранящиеся в кучах или штабелях, способны самовозгораться. Основными причинами самовозгорания являются способность углей окисляться и адсорбировать пары и газы при низких температурах. Несмотря на то, что при низких температурах окисление углей идет мед-

ленно и тепла выделяется мало (12,5 Дж на 1 мл присоединенного кислорода), в больших скоплениях угля, где теплоотдача в окружающую среду затруднена, самовозгорание все же происходит.

Возникающее в штабелях самонагревание угля первоначально бывает общим, т. е. по всему объему штабеля, исключая поверхностный слой толщиной 0,3—0,5 м, но по мере повышения температуры оно приобретает гнездовой характер. Рост температуры в очаге самовозгорания до 60°C происходит очень медленно и может быть приостановлен проветриванием штабеля. Начиная с 60°C скорость самонагревания резко увеличивается, поэтому эту температуру угля называют критической.

Возникновение очага самовозгорания в штабеле всегда связано с двумя условиями: притоком воздуха и небольшим отводом тепла в окружающее пространство. Поэтому они зарождаются на откосах штабеля преимущественно на высоте 0,5—1 м от основания и на глубине 0,5 м от поверхности. Если штабель неоднороден по плотности и размерам кусков, то очаги самовозгорания могут зарождаться и в других местах, главным образом более рыхлых. Отвод тепла от очагов самовозгорания обусловлен в основном размерами штабеля и выносом тепла потоками воздуха. Основное значение для возникновения очагов имеют потоки воздуха внутри штабеля. Возникновение этих потоков обусловлено разностью температур в штабеле и окружающем воздухе, а также под воздействием ветра. Влияние ветра проявляется в том, что очаги самовозгорания зарождаются преимущественно с наветренной стороны, где создается напор воздуха.

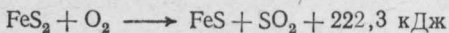
Склонность углей к самовозгоранию в штабелях различна. Она тем выше, чем больше выход летучих веществ дают угли. Самовозгоранию углей способствует измельченность и присутствие в них пирита и влаги. Согласно нормам хранения углей, все ископаемые угли по их подверженности к самовозгоранию делятся на две категории: категория А — опасные, категория Б — устойчивые. К категории А относят бурые и каменные угли, за исключением марки Т, а также смеси разных категорий. К категории Б относят антрацит и каменные угли марки Т. Наиболее опасны в отношении самовозгорания угли марок ОС (кузнецкие), Ж (ткварчельские), Г (ткибульские), Д (печерские, кузнецкие и донецкие), Б

(райчихинские, украинские, ленинские, ангрские и др.). Эти угли нельзя хранить долго. Устойчивы при длительном хранении все антрациты и угольные брикеты, угли марок Т (донецкие, кузнецкие), Ж (печерские и сучанские), Г (сучанские), Д (чернеховские).

Для предотвращения самовозгорания углей при хранении нормами установлено: 1) ограничение высоты штабелей угля; 2) уплотнение угля в штабелях с тем, чтобы предотвратить проникновение воздуха. Первое не препятствует протеканию в штабеле угля процессов окисления, но предотвращает повышение в нем температуры, поскольку обеспечивается усиленная теплоотдача, так как увеличивается отношение  $S/V$  штабеля. Площадка под штабель должна иметь мягкий грунт, так как на твердом грунте (асфальтированном, дощатом настиле и т. д.) воздух легко проникает в штабель, в связи с чем увеличивается скорость выделения тепла при окислении.

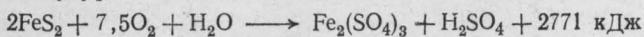
При уплотнении штабеля значительно уменьшается количество пустот и затрудняется проникновение в него воздуха. Это сводит к минимуму скорость процессов окисления и адсорбции в угле, что исключает возможность повышения температуры в штабеле. При сильном уплотнении штабеля воздух проникает к углю в количествах, при которых рост температуры в штабелях становится невозможным. Кроме того, уплотнение угля препятствует проникновению в штабель атмосферных осадков, которые способствуют самовозгоранию угля. Наиболее эффективно во время закладки штабеля уголь послойно уплотнять трамбованием или укаткой катками и гусеницами тракторов после того, как будет насыпан слой угля высотой 1—2 м.

**Другие неорганические и органические вещества.** Сульфиды железа  $FeS$ ,  $FeS_2$ ,  $Fe_2S_3$  способны самовозгораться, что неоднократно приводило к пожару. Основной причиной самовозгорания сульфидов является их способность реагировать с кислородом воздуха при обычной температуре с выделением большого количества тепла.



Отмечены случаи самовозгорания пирита или серного колчедана ( $FeS_2$ ) на складах сернокислотных заводов, а также в рудниках.

Самовозгоранию пирита способствует влага. Предполагается, что реакция в этом случае протекает по следующему уравнению

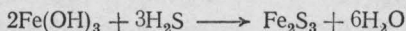


При образовании железного купороса объем увеличивается и происходит растрескивание пирита и его измельчение, что благоприятствует процессу самовозгорания.

Сульфиды  $\text{FeS}$  и  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  образуются в емкостях для хранения нефтепродуктов, горючих газов и в аппаратуре различных производств, где имеются примеси сероводорода. В зависимости от температуры образование сульфидов железа протекает различно. Если температура выше температуры диссоциации сероводорода, т. е. выше  $310^\circ\text{C}$ , сульфиды железа образуются при взаимодействии железа с элементарной серой, получившейся в результате разложения сероводорода или других сернистых соединений. Элементарная сера может также получиться в результате окисления сероводорода, и тогда образование сернистого железа происходит по следующим реакциям:



При температурах ниже  $310^\circ\text{C}$  сульфиды железа в производственной аппаратуре образуются при воздействии сероводорода не на железо, а на продукты его коррозии



Все пожары в производственной аппаратуре, возникшие в результате самовозгорания сульфидов железа, происходили после освобождения аппаратуры от хранимого или обрабатываемого в ней продукта.

На нефтеперегонном заводе, перерабатывающем сернистую нефть, была поставлена на ремонт бензиновая ректификационная колонна. При вскрытии люка на стенках колонны и тарелках был обнаружен слой сульфида железа. Быстрая подача пара в колонну позволила предотвратить окисление и самовозгорание сульфида железа. Как видно, сульфид железа в колонне образовался уже давно, но из-за отсутствия воздуха окисление не протекало.

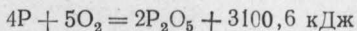
Самовозгорание сульфидов железа в производственной аппаратуре предотвращают следующими методами: очисткой от сероводорода обрабатываемого или храни-

мого продукта, антикоррозийным покрытием внутренней поверхности аппаратуры, продуванием аппаратуры паром или продуктами сгорания для удаления горючих паров и газов, заполнением аппаратуры водой и медленным спуском ее, что ведет к окислению сульфида без ускорения реакции.

Фосфор белый (желтый), фосфористый водород (фосфин), водородистый кремний (силан), цинковая пыль, алюминиевая пудра, карбиды щелочных металлов, сульфиды металлов — рубидия и цезия, арсины, стибины, фосфины сульфоуголь и другие вещества также способны окисляться на воздухе с выделением тепла, за счет которого реакция ускоряется до горения. Некоторые из перечисленных веществ способны самовозгораться очень быстро после соприкосновения с воздухом, другие же — через длительный промежуток времени.

Рассмотрим свойства и причины самовозгорания перечисленных веществ.

Фосфор белый (желтый) интенсивно окисляется при температуре помещений, поэтому быстро самонагревается и загорается с образованием белого дыма



При смачивании раствором фосфора в сероуглероде горючих веществ происходит испарение сероуглерода; остающийся на поверхности тонкий слой фосфора быстро окисляется и самовозгорается. В зависимости от концентрации раствора смоченные им вещества самовозгораются через различные промежутки времени.

Хранить и резать фосфор следует под водой, так как на воздухе он может воспламениться от теплоты трения. (Белый фосфор очень ядовит!).

Некоторые металлы, металлические порошки, пудры способны самовозгораться на воздухе за счет тепла, выделяющегося при реакции окисления. Из металлов в компактном состоянии этой способностью обладают рубидий и цезий, из металлических пудр — алюминиевая пудра и др. Для предотвращения самовозгорания алюминиевой пудры ее готовят в среде инертного газа и затем перетирают с жирами, пленка которых предохраняет пудру от окисления. Известны случаи, когда алюминиевая пудра под действием растворителя или нагревания обезжиривалась и самовозгоралась.



Карбиды щелочных металлов  $K_2C_2$ ,  $Na_2C_2$ ,  $Li_2C_2$  самовозгораются не только на воздухе, но даже и в атмосфере  $CO_2$  и  $SO_2$ .

К самовозгоранию на воздухе способны также диэтиловый эфир и скипидар. Диэтиловый эфир при длительном соприкосновении с воздухом на свету способен образовывать перекись диэтила  $(C_2H_5)_2O_2$ , которая при ударе или нагревании до  $75^\circ C$  разлагается со взрывом и воспламеняет эфир. Скипидар также может самовозгораться, если им смочены волокнистые материалы. Причина самовозгорания — способность скипидара окисляться на воздухе при низких температурах. Известен случай самовозгорания ваты, смоченной скипидаром. Такой ватой смывали масляную краску с декорации. Ночью вата, собранная в одном месте, самовозгорелась. Известны также случаи самовозгорания мха, смоченного скипидаром.

Сульфоуголь, находясь в бумажных мешках, уложенных в штабель, способен самовозгораться. Были случаи его самовозгорания в первые 2—3 дня после укладки мешков в штабель.

### III.3. Микробиологическое самовозгорание

Микробиологическим называется самовозгорание в результате самонагревания, возникшего под воздействием жизнедеятельности микроорганизмов в массе вещества (материала, смеси).

**Торф.** Из всех видов торфа способностью к самовозгоранию обладает фрезерный. Причиной самовозгорания его являются биологические и химические процессы, возникающие при низких температурах. Первоначальное выделение тепла в торфе происходит вследствие биологического процесса — жизнедеятельности бактерий и грибков. Развитие их в торфе может начаться при  $10$ — $18^\circ C$  и заканчивается при  $70^\circ C$ . Питательной средой для них служат водорастворимые вещества, образующиеся в результате распада растений.

**Растительные материалы.** Сено, клевер, силосная масса, листья, солод, хлопок и подобные им материалы способны при определенных условиях самовозгораться.

Скошенное сено, длительное время находившееся в небольших скирдах, было сложено в большую скирду высотой 3,5 м и размера-

ми в плане 8,5×9 м. Через 12 дней около скирды появился запах силоса, а еще через 3—4 дня запах дыма. При этом скирда в одном месте дала значительную осадку. На 18-й день появился дым, затем пламя. Пожаром были объаты верхние слои скирды, горение которых было через некоторое время ликвидировано. При выяснении причины пожара было установлено, что в день пожара на территории сенопункта никаких работ с огнем не проводили. При снятии верхнего слоя сена высотой около 2 м в одном месте скирды был обнаружен очаг с высокой температурой. На глубине 1 м от поверхности температура была 90 °С, на глубине 1,4 м — 120 °С, на глубине 1,6 м — 210 °С и на глубине 1,8 м — 276 °С. При вскрытии очага нашли, что цвет сена с увеличением глубины слоя изменялся от желтого к темно-коричневому и черному. Извлеченное на воздух обугленное сено через 5—6 мин воспламенилось. Причиной пожара было самовозгорание сена.

Считают, что особенно подвержены самовозгоранию недосушенные материалы. Влага и тепло способствуют размножению микроорганизмов. Вследствие плохой теплопроводности растительных материалов выделяющаяся при гниении теплота идет в основном на разогрев этого материала, температура его повышается и может достигнуть 70 °С. При этом микроорганизмы погибают, но процесс повышения температуры в растительных материалах не заканчивается. Некоторые органические соединения обугливаются уже при 70 °С. Образующийся при этом пористый уголь имеет свойство поглощать (адсорбировать) пары и газы.

Поглощение (адсорбция) сопровождается выделением тепла, и в случае малой теплоотдачи уголь нагревается до начала процесса окисления. В результате этого температура растительных материалов повышается и достигает 200 °С. При 200 °С начинает разлагаться клетчатка, входящая в состав растительных материалов, что ведет к дальнейшему обугливанию и дальнейшей интенсификации окисления. В результате этого температура поднимается до возникновения горения.

Хлопок представляет собой по химическому составу почти чистую целлюлозу, в которой жизнедеятельность микроорганизмов затруднена, однако известны случаи самовозгорания хлопка-сырца. Причиной самовозгорания считают биологические процессы, протекающие во влажном хлопке-сырце при хранении его в больших массах.

В практике отмечались случаи самовозгорания древесных опилок при большом их скоплении.

На склад льда осенью была завезена смесь буковых и сосновых опилок. Опилки были сложены в кучи высотой 2,5—3 м. Через 2—3 дня после того как выпал снег и покрыл опилки, они загорелись в нескольких местах. Причиной самовозгорания явилась жизнедеятельность микроорганизмов.

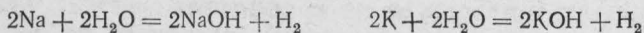
### III.4. Химическое самовозгорание

Химическим называется самовозгорание, возникающее в результате химического взаимодействия веществ.

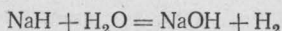
#### **Вещества, самовозгорающиеся при контакте с водой.**

К этой группе материалов относятся калий, натрий, рубидий, цезий, карбид кальция и карбиды щелочных металлов, гидриды щелочных и щелочноземельных металлов, фосфиды кальция и натрия, силаны, негашеная известь, гидросульфид натрия и др.

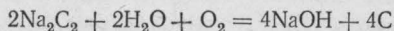
Щелочные металлы — калий, натрий, рубидий и цезий — взаимодействуют с водой с выделением водорода и значительного количества тепла



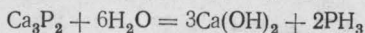
Выделяющийся водород самовоспламеняется и горит совместно с металлом только в том случае, если кусок металла по объему больше горошины. Взаимодействие указанных металлов с водой иногда сопровождается взрывом с разбрызгиванием расплавленного металла. Так же ведут себя гидриды щелочных и щелочноземельных металлов ( $\text{KH}$ ,  $\text{NaN}$ ,  $\text{CaH}_2$ ) при взаимодействии с небольшим количеством воды



При взаимодействии карбида кальция с небольшим количеством воды выделяется столько тепла, что в присутствии воздуха образующийся ацетилен самовозгорается. При большом количестве воды этого не происходит. Карбиды щелочных металлов (например,  $\text{Na}_2\text{C}_2$ ,  $\text{K}_2\text{C}_2$ ) при соприкосновении с водой взрываются, причем металлы сгорают, а углерод выделяется в свободном состоянии

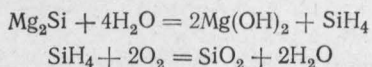


Фосфид кальция  $\text{Ca}_3\text{P}_2$  при взаимодействии с водой образует фосфористый водород (фосфин)



Фосфин  $\text{PH}_3$  является горючим газом, но самовозгораться не способен. Совместно с  $\text{PH}_3$  выделяется некоторое количество жидкого  $\text{P}_2\text{H}_4$ , который способен самовозгораться на воздухе и может быть причиной воспламенения  $\text{PH}_3$ .

Силаны, т. е. соединения кремния с различными металлами, например  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Si}$ , при действии воды выделяют водородистый кремний, самовозгорающийся на воздухе



Перекись бария и перекись натрия хотя и взаимодействуют с водой, но горючих газов при этом не образуется. Горение может возникнуть, если перекиси смешаны или соприкасаются с горючими веществами.

Оксид кальция (негашеная известь), реагируя с небольшим количеством воды, разогревается до свечения и может поджечь соприкасающиеся с ней горючие материалы.

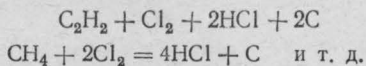
Гидросульфит натрия, являясь влажным, энергично окисляется с выделением тепла. В результате этого происходит самовозгорание серы, образующейся при распаде гидросульфита.

**Вещества, самовозгорающиеся при контакте с окислителями.** Многие вещества, в основном органические, при смешении или соприкосновении с окислителями способны самовозгораться. К окислителям, вызывающим самовозгорание таких веществ, относятся сжатый кислород, галогены, азотная кислота, перекись натрия и бария, перманганат калия, хромовый ангидрид, двуокись свинца, селитры, хлораты, перхлораты, хлорная известь и др. Некоторые из смесей окислителей с горючими веществами способны самовозгораться только при воздействии на них серной или азотной кислот или при ударе и слабом нагревании.

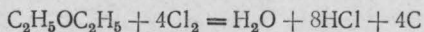
Сжатый кислород вызывает самовозгорание веществ (минерального масла), которые не самовозгораются в кислороде при нормальном давлении.

Хлор, бром, фтор и иод чрезвычайно активно соединяются с некоторыми горючими веществами, причем реакция сопровождается выделением большого количества тепла и вещества самовозгораются. Так, ацетилен, водо-

род, метан и этилен в смеси с хлором самовозгораются на свету или от света горящего магния. Если указанные газы присутствуют в момент выделения хлора из любого вещества, самовозгорание их происходит даже в темноте

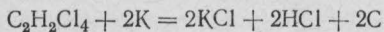


Нельзя хранить галогены вместе с легко воспламеняющимися жидкостями. Известно, что скипидар, распределенный в каком-либо пористом веществе (в бумаге, ткани, вате), самовозгорается в хлоре. Пары диэтилового эфира могут также самовозгораться в атмосфере хлора



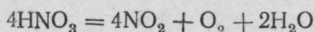
Красный фосфор моментально самовозгорается при соприкосновении с хлором или бромом.

Не только галогены в свободном состоянии, но и их соединения энергично вступают в реакцию с некоторыми металлами. Так, взаимодействие четыреххлористого этана  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$  с металлическим калием происходит со взрывом



Смесь четыреххлористого углерода  $\text{CCl}_4$  или четырехбромистого углерода со щелочными металлами при нагревании до  $70^\circ\text{C}$  взрывается.

Азотная кислота, разлагаясь, выделяет кислород, поэтому является сильным окислителем, способным вызвать самовозгорание ряда веществ.

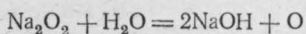


При соприкосновении с азотной кислотой самовозгораются скипидар и этиловый спирт.

Растительные материалы (солома, лен, хлопок, древесные опилки и стружки) самовозгораются, если на них попадет концентрированная азотная кислота.

При соприкосновении с перекисью натрия способны самовозгораться следующие горючие и легковоспламеняющиеся жидкости: метиловый, этиловый, пропиловый, бутиловый, изоамиловый и бензиловый спирты, этиленгликоль, диэтиловый эфир, анилин, скипидар и уксусная кислота. Некоторые жидкости самовозгорались с пере-

кисью натрия после введения в них небольшого количества воды. Так ведут себя уксусноэтиловый эфир (этилацетат), ацетон, глицерин и изобутиловый спирт. Началом реакции служит взаимодействие воды с перекисью натрия и выделение при этом атомарного кислорода и тепла

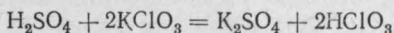


Атомарный кислород в момент выделения окисляет горючую жидкость, и она самовозгорается. Порошок алюминия, опилки, уголь, сера и другие вещества в смеси с перекисью натрия моментально самовозгораются от попадания на них капли воды.

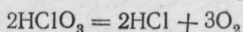
Сильным окислителем является перманганат калия  $\text{KMnO}_4$ . Его смеси с твердыми горючими веществами крайне опасны. Они самовозгораются от действия концентрированных серной и азотной кислот, а также от удара и трения. Глицерин  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  и этиленгликоль  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$  самовозгораются в смеси с перманганатом калия через несколько секунд после смешения.

Сильным окислителем является также хромовый ангидрид. При попадании на хромовый ангидрид самовозгораются следующие жидкости: метиловый, этиловый, бутиловый, изобутиловый и изоамиловый спирты; уксусный, масляный, бензойный, пропионовый альдегиды и паральдегид; диэтиловый эфир, этилацетат, амилацетат, метилдиоксан, диметилдиоксан; уксусная, пеларгоновая, нитрилакриловая кислоты; ацетон.

Смеси селитр, хлоратов, перхлоратов способны самовозгораться при действии на них серной, а иногда азотной кислоты. Причиной самовозгорания является выделение кислорода под действием кислот. При действии серной кислоты на бертолетову соль происходит следующая реакция:



Хлорноватая кислота малоустойчива и при образовании распадается с выделением кислорода



## ГОРЕНИЕ СМЕСЕЙ ГАЗОВ И ПАРОВ С ВОЗДУХОМ

## IV.1. Теория горения газовых смесей.

## Давление при взрыве

Исследование процессов горения горючих смесей советскими и зарубежными учеными дало возможность теоретически обосновать многие явления, сопровождающие процесс горения, в том числе и скорость распространения пламени. Изучение скорости распространения пламени в газовых смесях позволяет определять безопасные скорости газо-воздушных потоков в трубопроводах вентиляционных, рекуперационных, аспирационных и в трубопроводах других установок, по которым транспортируются газо- и пылевоздушные смеси.

В 1889 г. русским ученым В. А. Михельсоном были рассмотрены два предельных случая распространения пламени при нормальном или медленном горении и при детонации.

Дальнейшее развитие теория нормального распространения пламени и детонации получила в работах советских ученых Н. Н. Семенова, К. И. Щелкина, Д. А. Франк-Каменецкого, Л. Н. Хитрина, А. С. Соколика, В. И. Скобелкина и других ученых, а также зарубежных ученых Б. Льюиса, Г. Эльбе и др. В результате была создана теория воспламенения взрывоопасных смесей. Однако попытки истолкования явлений распространения пламени как диффузии активных центров или объяснения пределов распространения пламени условиями обрыва цепей недостаточно убедительны.

В 1942 г. советский ученый Я. Б. Зельдович сформулировал положения теории горения и детонации газов. Теория горения дает ответ на основные вопросы: будет ли смесь данного состава горючей, какова будет скорость горения взрывоопасной смеси, каких особенностей и форм пламени следует ожидать. Теория утверждает, что

взрыв газо- или паровоздушной смеси — явление не мгновенное. При внесении источника зажигания в горючую смесь начинается реакция окисления горючего с окислителем в зоне действия источника зажигания. Скорость реакции окисления в каком-то элементарном объеме этой зоны достигает максимума — возникает горение. Горение на границе элементарного объема со средой называется фронтом пламени. Фронт пламени имеет вид сферы. Толщина фронта пламени, по вычислениям Я. Б. Зельдовича, равна 1—100 мкм. Хотя толщина зоны горения и невелика, однако достаточна для протекания реакции горения. Температура фронта пламени за счет тепла реакции горения составляет 1000—3000 °С и зависит от состава горючей смеси.

При перемещении фронта пламени температура негоревшей части горючей смеси возрастает, так как повышается давление смеси. Вблизи фронта пламени температура смеси также повышается, что обусловлено передачей тепла теплопроводностью, диффузией нагретых молекул и излучением. На наружной поверхности фронта пламени эта температура равна температуре самовоспламенения горючей смеси. Изменение температуры смеси по оси трубы в моменты времени  $\tau_1$  графически показано на рис. 24. Слой газа  $KK_1$ , в котором повышается температура смеси, представляет собой фронт пламени. При повышении температуры фронт пламени расши-

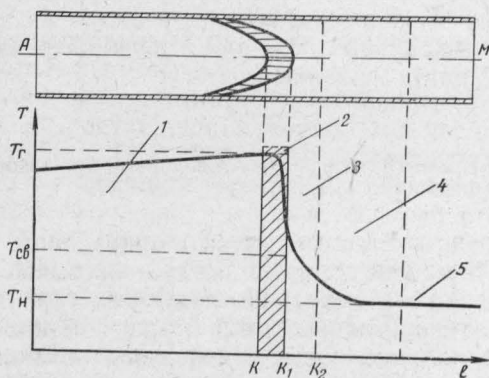


Рис. 24. Изменение температуры перед и за фронтом пламени:

1 — зона продуктов горения; 2 — фронт пламени; 3 — зона самовоспламенения; 4 — зона предварительного прогрева; 5 — исходная смесь.



рывается (до  $KK_2$ ) в стороны концевых стенок трубы  $A$  и  $M$ , смещая с некоторой скоростью несгоревшую смесь в сторону стенки  $M$ , а сгоревший газ в сторону стенки  $A$ . После воспламенения горючей смеси сферическая форма пламени очень быстро искажается и все более вытягивается в сторону еще не воспламененной смеси. Вытягивание фронта пламени и быстрое увеличение его поверхности сопровождается увеличением скорости движения центральной части пламени. Это ускорение длится до тех пор, пока пламя не коснется стенок труб или, во всяком случае, не приблизится близко к стенке трубы. В этот момент размер пламени резко уменьшается, и от пламени остается только небольшая его часть, перекрывающая все сечение трубы. Вытягивание фронта пламени и его интенсивное ускорение сразу после зажигания искрой, когда пламя еще не достигло стенок трубы, вызывается увеличением объема продуктов сгорания. Таким образом, в начальной стадии процесса образования фронта пламени, независимо от степени горючести газовой смеси, возникает ускорение и последующее торможение пламени, причем это торможение будет тем больше, чем больше скорость пламени.

На процесс развития последующих стадий горения оказывает влияние длина трубы. Удлинение трубы приводит к появлению вибраций и образованию ячеистой структуры пламени, ударной и детонационных волн.

Рассмотрим ширину зоны прогрева перед фронтом пламени. В этой зоне химическая реакция не протекает и тепло не выделяется. Ширину зоны нагрева (в см) можно определить из зависимости

$$l = a/v$$

где  $a$  — коэффициент температуропроводности;  $v$  — скорость распространения пламени.

Для метано-воздушной смеси ширина зоны прогрева равна 0,0006 м, для водородо-воздушной смеси она значительно меньше (3 мкм). Последующее горение происходит в смеси, состояние которой уже изменилось в результате теплопроводности и диффузии компонентов из соседних слоев. Примешивание продуктов реакции никакого специфического каталитического влияния на скорость перемещения пламени не оказывает,

Рассмотрим теперь скорость перемещения фронта пламени по газовой смеси. Линейную скорость перемещения  $v$  (в м/с) можно определить по формуле

$$v = v_m/\rho$$

где  $v_m$  — массовая скорость горения, г/(с·м<sup>2</sup>);  $\rho$  — плотность исходной горючей смеси, кг/м<sup>3</sup>.

Линейная скорость перемещения фронта пламени не постоянна, она изменяется в зависимости от составов смеси и примеси инертных (негорючих) газов, температуры смеси, диаметра труб и др. Максимальная скорость распространения пламени наблюдается не при стехиометрической концентрации смеси, а в смеси с избытком горючего. При введении в горючую смесь инертных газов скорость распространения пламени снижается. Объясняется это снижением температуры горения смеси, так как часть тепла расходуется на нагрев не участвующих в реакции инертных примесей. На скорость распространения пламени влияет теплоемкость инертного газа. Чем больше теплоемкость инертного газа, тем больше он снижает температуру горения и тем сильнее уменьшает скорость распространения пламени. Так, в смеси метана с воздухом, разбавленной диоксидом углерода, скорость распространения пламени оказывается приблизительно в три раза меньше, чем в смеси, разбавленной аргоном.

При предварительном подогреве смеси скорость распространения пламени возрастает. Установлено, что скорость распространения пламени пропорциональна квадрату начальной температуры смеси.

С увеличением диаметра труб скорость распространения пламени растет неравномерно. При увеличении диаметра труб до 0,1—0,15 м скорость растет довольно быстро; при дальнейшем увеличении диаметра труб она продолжает увеличиваться, но в меньшей степени. Увеличение температуры происходит до тех пор, пока диаметр не достигнет некоторого предельного диаметра, выше которого увеличение скорости не происходит. При уменьшении диаметра трубы скорость распространения пламени уменьшается, и при некотором малом диаметре пламя в трубе не распространяется. Это явление можно объяснить увеличением тепловых потерь через стенки трубы.

Следовательно, чтобы прекратить распространение пламени в горючей смеси, необходимо тем или иным способом понизить температуру смеси, охлаждая сосуд (в нашем примере трубу) извне или разбавляя смесь холодным инертным газом.

Нормальная скорость распространения пламени сравнительно невелика (не более десятков метров в секунду), но в некоторых условиях пламя в трубах распространяется с огромной скоростью (от 2 до 5 км/с), превышающей скорость звука в данной среде. Это явление назвали детонацией. Отличительные особенности детонации следующие:

1) постоянная скорость горения независимо от диаметра трубы;

2) высокое давление пламени, вызванное детонационной волной, которое может превышать 50 МПа в зависимости от химической природы горючей смеси и начального давления; причем вследствие большой скорости горения развиваемое давление не зависит от формы, емкости и герметичности сосуда (или трубы).

Рассмотрим переход быстрого горения в детонацию в длинной трубе постоянного сечения при воспламенении смеси у закрытого конца. Под давлением фронта пламени в горючей смеси возникают волны сжатия — ударные волны. В ударной волне повышается температура газа вплоть до значений, при которых происходит самовоспламенение смеси далеко перед фронтом пламени. Такой режим горения называется детонационным. По мере движения фронта пламени движение прилегающих к стенке слоев смеси тормозится и соответственно ускоряется движение смеси в центре трубы; распределение скорости по сечению становится неравномерным. Появляются струи газовых смесей, скорость движения которых меньше средней скорости газовой смеси при нормальном горении, и струи, движущиеся быстрее. В этих условиях скорость движения пламени относительно смеси повышается, увеличивается количество сгорающего в единицу времени газа, и движение фронта пламени определяется максимальной скоростью газовой струи.

По мере ускорения пламени растет и амплитуда ударной волны, температура сжатия достигает температуры самовоспламенения смеси.

Увеличение общего количества сгорающего в едини-

цу времени газа объясняется тем, что в струе с переменной по сечению скоростью фронт пламени изгибается; в результате этого увеличивается его поверхность и пропорционально возрастает количество сгорающего вещества.

Одним из путей уменьшения скорости горения горючих смесей является действие на пламя инертных газов, но вследствие их малой эффективности в настоящее время применяют химическое ингибирование горения, добавляя в смесь галогенированные углеводороды.

Горючие газовые смеси имеют две теоретические температуры горения — при постоянном объеме и при постоянном давлении, причем первая всегда выше второй.

Методика вычисления калориметрической температуры горения при постоянном давлении рассмотрена в гл. I. Рассмотрим методику вычисления теоретической температуры горения газовых смесей при постоянном объеме, что соответствует взрыву в замкнутом сосуде. В основу расчета теоретической температуры горения при постоянном объеме положены те же условия, которые указаны в п. I.7.

При горении газовых смесей в замкнутом объеме продукты горения не совершают работу; энергия взрыва расходуется только на нагрев продуктов взрыва. В этом случае полная энергия определяется как сумма внутренней энергии взрывчатой смеси  $Q_{\text{вн. эн. см}}$  и теплоты горения данного вещества  $\Delta Q_{\text{г}}$ . Величина  $Q_{\text{вн. эн. см}}$  равна сумме произведений теплоемкостей компонентов взрывчатой смеси при постоянном объеме на начальную температуру смеси

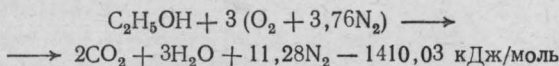
$$Q_{\text{вн. эн. см}} = c_1 T + c_2 T + \dots + c_n T$$

где  $c_1, c_2, c_n$  — удельные теплоемкости компонентов, составляющих взрывчатую смесь, кДж/(кг·К);  $T$  — начальная температура смеси, К.

Значение величины  $Q_{\text{вн. эн. см}}$  можно найти по таблицам (Приложение 2). Температуру взрыва газовых смесей при постоянном объеме вычисляют по тому же методу, что и температуру горения смеси при постоянном давлении.

Пример. Рассчитать температуру и давление при взрыве паров этилового спирта при начальной температуре 27 °С и давлении 0,1 МПа. Концентрация стехиометрическая.

1. Составим уравнение реакции горения этилового спирта в воздухе



Величину  $Q_{\text{гор}} = 1410,03$  кДж/моль находим по справочнику.

2. Определяем внутреннюю энергию паровоздушной смеси по формуле

$$Q_{\text{вн.эн.см.}} = n_1 c_{V1} T_0 + n_2 c_{V2} T_0 + n_3 c_{V3} T_0$$

где  $n_1$  — число молей этанола, равное 1;  $n_2$  — число молей кислорода, равное 3;  $n_3$  — число молей азота, равное 11,28;  $c_{V1}$ ,  $c_{V2}$ ,  $c_{V3}$  — мольные теплоемкости каждого компонента смеси при постоянном объеме и данной температуре  $T_0$ .

Мольная теплоемкость каждого компонента при постоянном объеме может быть вычислена по формуле

$$c_V = c_p - R$$

где  $c_p$  — мольная теплоемкость при постоянном давлении;  $R$  — газовая постоянная.

$$\begin{aligned} c_{p1} &= 71,1 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}; \quad R = 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}; \quad c_{p(\text{O}_2)} = \\ &= 29,37 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}; \quad c_{p(\text{N}_2)} = 29,12 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}; \quad c_{V1} = 71,1 - \\ &- 8,31 = 62,79 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}; \quad c_{V2} = 29,37 - 8,31 = 21,06 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}; \\ c_{V3} &= 29,12 - 8,31 = 20,81 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}; \end{aligned}$$

$$Q_{\text{вн.эн.см.}} = 62,79 \cdot 300 + 3 \cdot 21,06 \cdot 300 + 11,28 \cdot 20,81 \cdot 300 = 108\,212 \text{ Дж}$$

3. Определим теплоту взрыва смеси по формуле

$$Q_{\text{взр}} = (Q_{\text{ГФ}} n_{\text{Г.в}} + Q_{\text{вн.эн}})$$

$$Q_{\text{вн.эн}} = Q_{\text{вн.эн}} N_2 n_{\text{см}}$$

где  $n_{\text{Г.в}}$  — число молей горючего вещества, равное 1;  $n_{\text{см}}$  — число молей взрывчатой смеси, равное  $1 + 3 + 11,28 = 15,28$

$$Q_{\text{взр}} = 1\,374\,300 \cdot 1 + 6238 \cdot 15,28 = 1469616,6 \text{ Дж}$$

4. Определим среднюю внутреннюю энергию продуктов взрыва по формуле

$$c_V T_{\text{взр}} = Q_{\text{взр}} / \sum n_i$$

$$\sum n_i = n_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{N}_2}$$

где  $\sum n_i$  — общее число молей продуктов взрыва;  $n_{\text{CO}_2} = 2$  моль;  $n_{\text{H}_2\text{O}} = 3$  моль;  $n_{\text{N}_2} = 11,28$  моль;

$$\sum n_i = 2 + 3 + 11,28 = 16,28 \text{ моль}$$

$$c_V T_{\text{взр}} = \frac{1469616,6}{16,28} = 90271,2 \text{ Дж/моль}$$

По табл. 2 Приложения определяем приблизительную температуру взрыва:

$$T_{\text{взр}} = 2800 \text{ К}$$

5. Вычислим внутреннюю энергию  $Q_{\text{т}}$  продуктов взрыва при 2800 К

$$Q_{2800} = 2 \cdot 127\,300 + 3 \cdot 100\,555 + 11,28 \cdot 70\,865 = 1355622,2 \text{ Дж}$$

$Q_{2800}$  меньше  $Q_{\text{взр}}$ , следовательно  $T_{\text{взр}} > 2800$  К. Принимаем  $T_{\text{взр}} = 3000$  К. Вычисляем внутреннюю энергию продуктов взрыва при 3000 К

$$Q_{3000} = 2 \cdot 138\,177 + 3 \cdot 109\,769 + 11,28 \cdot 76\,605 = 1477765,4 \text{ Дж}$$

$Q_{3000} > Q_{\text{взр}}$ , следовательно, температура взрыва меньше 3000 К.

6. Интерполяцией определяем температуру взрыва

$$T_{\text{взр}} = 2800 + \frac{(Q_{\text{взр}} - Q_{2800})(3000 - 2800)}{Q_{3000} - Q_{2800}} =$$
$$= 2800 + \frac{(1469616,6 - 1355622,2) \cdot 200}{1477765,4 - 1355622,2} = 2926 \text{ К}$$

$$T_{\text{взр}} = 2926 \text{ К}$$

По температуре взрыва находят давление взрыва. Давление при взрыве газо-воздушной смеси в закрытом объеме зависит от температуры взрыва и отношения числа молекул продуктов горения к числу молекул по взрывчатой смеси. При взрыве газо-воздушных смесей давление обычно не превышает 1,0 МПа, если первоначальное давление смеси было нормальным. При замене воздуха во взрывчатой смеси кислородом резко увеличивается давление взрыва, поскольку увеличивается температура горения.

При взрыве даже стехиометрической газо-воздушной смеси значительное количество тепла затрачивается на нагревание азота, находящегося в смеси, поэтому температура взрыва таких смесей намного ниже температуры взрыва смесей с кислородом. Так, давление взрыва стехиометрических смесей метана, этилена, ацетона и метилового эфира с кислородом составляет 1,5—1,9 МПа, а стехиометрических смесей их с воздухом 1,0 МПа.

Максимальное давление взрыва используют в расчетах взрывоустойчивости аппаратуры, а также в расчетах предохранительных клапанов, взрывных мембран и оболочек взрывонепроницаемого электрооборудования.

Давление взрыва  $p_{\text{взр}}$  (в МПа) газо-воздушных смесей рассчитывают по формуле

$$p_{\text{взр}} = \frac{p_0 T_{\text{взр}}}{T_0} \cdot \frac{\sum n_i}{\sum n_{\text{см}}}$$

где  $p_0$  — начальное давление взрывчатой смеси, МПа;  $T_0$  и  $T_{\text{взр}}$  — начальная температура взрывчатой смеси и температура взрыва, К;  $\sum n_i$  — число молекул газов продуктов сгорания после взрыва;  $\sum n_{\text{см}}$  — число молекул газов смеси до взрыва.

Пример. Вычислить давление при взрыве смеси паров этилового спирта и воздуха

$$p_{\text{взр}} = \frac{p_0 T_{\text{взр}}}{T_0} \cdot \frac{\sum n_i}{\sum n_{\text{см}}}$$

$p_0 = 0,1$  МПа;  $T_{\text{взр}} = 2933$  К;  $T_0 = 273 + 27 = 300$  К;  $\sum n_i = 2 + 3 + 11,28 = 16,28$  моль;  $\sum n_{\text{см}} = 1 + 3 + 11,28 = 15,28$  моль

$$p_{\text{взр}} = \frac{0,1 \cdot 2933 \cdot 16,28}{300 \cdot 15,28} = 1,04 \text{ МПа}$$

#### IV.2. Концентрационные пределы воспламенения

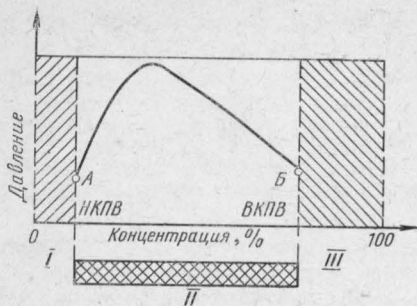
В условиях химической переработки различных продуктов могут образовываться любые смеси горючего газа или пара с воздухом. Особенно часто с этим приходится сталкиваться в цехах получения водорода, на ацетиленовых станциях, в цехах стержневой полимеризации синтетического каучука, на складах баллонов с горючими газами и др. Концентрация горючего в рассматриваемых смесях может изменяться от долей процента почти до 100%. Однако не при всех концентрациях смесь является взрыво- или пожароопасной.

Рис. 25 иллюстрирует условия воспламенения горючих смесей. Все смеси горючего с воздухом от нуля до точки  $A$  не способны воспламеняться даже от мощного источника зажигания — это область безопасных концентраций. Только в точке  $A$  смесь горючего с воздухом способна воспламеняться и сгорать со скоростью взрыва; при этом пламя распространяется на весь объем горючей смеси.

Та наименьшая концентрация горючих паров газов или пылей в смеси с воздухом, при которой смесь уже

Рис. 25. Зависимость давления при взрыве газо-воздушных смесей от концентрации горючего в смеси:

I — область безопасных концентраций; II — область воспламенения; III — область пожароопасных концентраций.



может воспламениться от источника зажигания и пламя распространяется на весь объем горючей смеси, называется нижним концентрационным пределом воспламенения (НКПВ).

Смесь воздуха с горючим или паром на нижнем концентрационном пределе воспламенения содержит избыток воздуха. Так, для смеси воздуха с метаном коэффициент избытка воздуха равен 2, с оксидом углерода 2,6, а с сероуглеродом 6,9 и т. д.

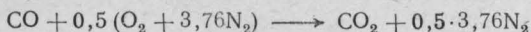
Смесь, имеющая небольшое количество горючего и избыток воздуха, характеризуется минимальной скоростью распространения пламени в объеме всего сосуда, низкой температурой горения — порядка 1250—1300 °С и небольшим давлением взрыва (около 0,3 МПа). При концентрации горючего в смеси выше нижнего концентрационного предела воспламенения (за точкой A) горение проходит с большей скоростью, давление при взрыве повышается. Это объясняется тем, что по мере увеличения содержания горючего содержание воздуха уменьшается; тепло, выделившееся в результате химической реакции, в меньшей степени расходуется на нагрев не участвующего в реакции избытка воздуха.

Давление при взрыве горючих смесей может увеличиваться теоретически до давления, соответствующего стехиометрической концентрации веществ, т. е. рассчитанной по уравнению химической реакции. Фактически наибольшее давление при взрыве наблюдается у смесей с концентрацией горючего несколько выше стехиометрической, так как скорость горения этой смеси выше скорости горения смеси со стехиометрической концентрацией компонентов.

Рассмотрим расчет стехиометрической концентрации горючего газа на примере оксида углерода.



Составим уравнение химической реакции горения оксида углерода в воздухе



Согласно уравнению, стехиометрическая смесь оксида углерода с воздухом состоит из 1 объема CO, 0,5 объема O<sub>2</sub> и 1,88 объема N<sub>2</sub>. Примем эту смесь за 100%. Тогда концентрация оксида углерода в этой смеси составит

$$\frac{1 \cdot 100}{(1 + 0,5 + 1,88)} = 29,5\%$$

При дальнейшем увеличении количества оксида углерода в смеси последняя становится взрывчатой. Однако давление взрыва с ростом концентрации оксида углерода будет постепенно снижаться в результате недостатка воздуха в горючей смеси.

Недостаток воздуха в смесях, богатых горючим, ведет к тому, что смесь может терять способность воспламеняться. Для различных смесей концентрация горючего, при которой смесь уже не способна воспламеняться, не одинакова. Например, для смеси оксида углерода с воздухом наивысшей концентрацией CO, при которой еще возможно воспламенение, является 74% (точка B на рис. 25). Выше этой концентрации никакие смеси оксида углерода с воздухом воспламеняться не могут, хотя в них присутствует некоторое количество воздуха.

Та наибольшая концентрация горючих паров, газов или пылей в смеси с воздухом, при которой смесь еще способна воспламеняться от источника зажигания с распространением пламени на весь ее объем, называется верхним концентрационным пределом воспламенения (ВКПВ). ВКПВ характеризуется избытком горючего и малым количеством воздуха. При воспламенении такой газо-воздушной смеси часть тепла химической реакции расходуется на нагрев не участвующего в реакции горючего, поэтому продукты горения нагреваются не до максимальной температуры; давление при взрыве составляет 0,3—0,4 МПа.

Интервал концентраций газов или пара в воздухе между нижним и верхним концентрационными пределами воспламенения называется областью воспламенения. Область воспламенения газов (паров) в воздухе определяется при атмосферном давлении (0,1 МПа) и характеризуется тем, что внутри нее все смеси горючего с воздухом способны воспламеняться от внешнего источника зажигания с последующим распространением горения

на весь объем смеси. Область воспламенения различных газо- и паровоздушных смесей не одинакова. Наибольшую область воспламенения имеют оксид этилена, водород, ацетилен и др.; наименьшую — бензин, керосин, пропан, бутан и др. Чем ниже нижний концентрационный предел воспламенения и больше область воспламенения газов, тем большую пожарную опасность они представляют.

Концентрация горючих паров и газов в смеси с воздухом, превышающая верхний концентрационный предел воспламенения (за точкой *B* на рис. 25) называется пожароопасной.

Знание областей безопасных и пожароопасных концентраций дает возможность в процессе применения и хранения газов и горючих жидкостей поддерживать такой режим, при котором концентрации горючего выше верхнего или ниже нижнего концентрационных пределов воспламенения. Это достигается созданием соответствующих давлений и температур в аппаратах, хранилищах и различных емкостях. Концентрационные пределы воспламенения используют в расчетах допустимых концентраций газов внутри взрывоопасного технологического оборудования, систем рекуперации, вентиляции и других систем, а также при расчете предельно допустимой взрывоопасной концентрации горючего газа, при работе с огнем, при классификации производств, связанных с синтезом, применением или хранением горючих газов, по степени пожарной опасности. При определении пожарной опасности технологических процессов необходимо учитывать изменение пределов воспламенения смеси от различных факторов. Например, в сушилках, где имеются пары горючих и легко воспламеняющихся жидкостей, пределы воспламенения будут ниже, чем при нормальной температуре. В аппаратах и реакторах иногда смесь горючих паров и газов с воздухом находится под давлением, бóльшим или меньшим нормального. В этих случаях пределы воспламенения также отличаются от значений, приведенных в справочных таблицах.

Рассмотрим, как связаны пределы воспламенения с основными факторами: мощностью источника зажигания, турбулентностью, примесью горючих паров и газов, температурой смеси, давлением смеси, объемом и диаметром сосуда и др.

**Мощность источника зажигания.** Наиболее распространенными источниками зажигания являются электрическая искра и электрическая дуга. Механизм воспламенения горючей смеси электрической искрой или дугой сложен, поскольку при возникновении искры происходит очень интенсивное местное возбуждение молекул газа и их ионизация. Это в сильной степени интенсифицирует протекание химических процессов и изменяет критические условия зажигания. Возникновение искры вызывает повышение температуры газа, поэтому искру можно представить как своеобразное накалившееся тело.

Для каждой горючей смеси существует некоторая предельная минимальная мощность искры, начиная с которой смесь воспламеняется — возникает фронт горения. Эта минимальная мощность является функцией состава смеси и зависит от давления и температуры. Знание минимальной мощности электрических искр, необходимой для воспламенения различных газовых смесей, имеет большое практическое значение. Это дает возможность оценить чувствительность горючей смеси к воспламенению, установить допустимое значение энергии электрического разряда во взрывоопасной среде, классифицировать горючие смеси по воспламеняемости их электрическими разрядами и разработать меры безопасности проведения процесса (безопасные системы связи, сигнализации, автоматизации и другие устройства с применением электрического тока).

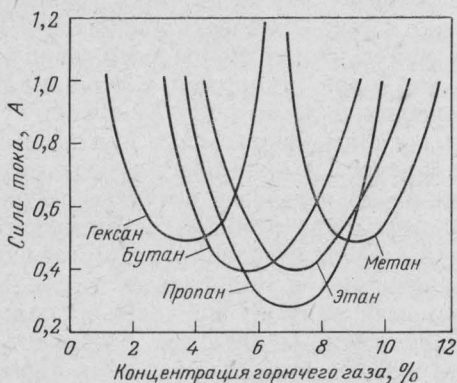


Рис. 26. Зависимость концентрационных пределов воспламенения смеси углеводородов от силы тока в цепи.

Таблица 3. Минимальные значения величин, характеризующих электрические искры, способные воспламенить различные газы

Индуктивность цепи, Г	Напряжение в цепи, В	Ацетилен		Водород		Этилен	
		мощность, Вт	сила тока, А	мощность, Вт	сила тока, А	мощность, Вт	сила тока, А
0,0001	6	2,2	0,37	2,4	0,4	0,4	0,75
	60	9,6	0,16	10,8	0,18	19,8	0,33
0,001	6	1,2	0,20	1,3	0,22	3,0	0,5
	60	7,8	0,13	8,4	0,14	16,0	0,27
0,01	6	0,57	0,095	0,72	0,12	1,2	0,2
	60	4,8	0,08	5,4	0,09	7,8	0,13

На рис. 26 показана минимальная сила тока в первичной цепи, необходимая для воспламенения различных смесей углеводородов искрами размыкания.

Допустимая энергия искрового разряда в производственных условиях для газо-паро-воздушных горючих смесей не должна превышать 0,4 минимальной энергии зажигания. Заданной мощности искры, превышающей мощность наименьшей искры, всегда соответствуют концентрации смеси, являющиеся границами искрового зажигания. Вне таких границ зажигание невозможно, тогда как в области, лежащей между границами, смесь может воспламениться. Форма кривых на рис. 26 показывает, что по мере повышения мощности искры границы зажигания расширяются, однако имеется предел, к которому стремятся границы зажигания при бесконечном увеличении мощности искры. Выше этого предела изменение мощности искры не изменяет границ зажигания. Такие искры называют насыщенными. Использование насыщенных искр в приборах для определения концентрационных и температурных пределов воспламенения, а также температуры вспышки дает результаты, не отличающиеся от результатов определения пределов воспламенения с использованием накаливаемых тел и пламен.

Большое влияние на воспламеняющую способность электрических искр оказывают имеющиеся в цепи индуктивные сопротивления (дроссели, реле и т. д.). В табл. 3 приведены минимальные значения величин, характеризующих электрические искры, способные воспламенить различные газы (при разных напряжениях в цепи).



Рис. 27. Зависимость концентрационных пределов воспламенения от скорости движения газового потока (давление газа 0,1 МПа).

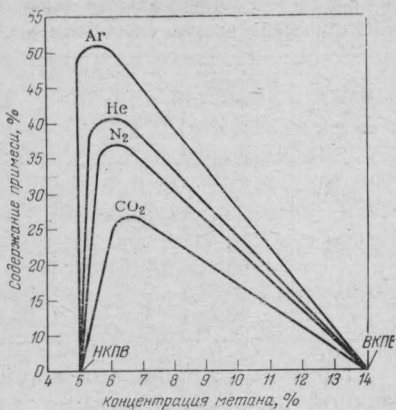


Рис. 28. Влияние примесей негорючих газов на концентрационные пределы воспламенения метано-воздушных смесей.

Как показывают данные таблицы, с увеличением индуктивности уменьшается необходимая для воспламенения газовых смесей мощность электрических искр.

**Турбулентность.** В условиях производства в аппаратах и емкостях газо-воздушные смеси могут находиться не только в статическом, но и в турбулентном состоянии. С увеличением турбулентности, характеризующейся скоростью движения газового потока  $v_t$ , создаваемого в емкости, при постоянной энергии источника зажигания концентрационные пределы воспламенения сужаются (рис. 27). Качественно эти данные согласуются с результатами наблюдений для турбулентного потока газо-воздушной смеси—повышенной мощности источника зажигания по мере увеличения скорости потока. Это объясняется тем, что турбулентное перемешивание газа затрудняет искровое воспламенение, так как теплоотдача в свежий газ определяется теплопроводностью пограничного слоя, окружающего очаг зажигания. Увеличение теплоотвода через пограничный слой приводит к сужению пределов воспламенения и замедлению формирования пламени в турбулизованном газе.

**Примеси негорючих паров и газов.** Введение в смесь горючего газа с воздухом различных негорючих паров и

газов, так называемых присадок (азота, аргона, гелия, паров воды и др.), не одинаково изменяет свойства смеси. Влияние азота впервые было исследовано на метано-воздушной смеси, в которой кислород замещали азотом. Было установлено сильное смещение верхнего концентрационного предела воспламенения влево (рис. 28). На рис. 28 показано изменение концентрационных пределов воспламенения при введении в смесь других негорючих газов — гелия, аргона и диоксида углерода  $\text{CO}_2$ . Характер влияния всех примесей, кроме диоксида углерода, одинаков — малое повышение нижнего концентрационного предела и большое смещение верхнего концентрационного предела воспламенения. Нижний предел воспламенения незначительно изменяется по мере уменьшения концентрации кислорода при введении негорючих примесей, так как в смеси имеется избыток кислорода воздуха. Верхний концентрационный предел значительно уменьшается, поскольку смесь содержит мало кислорода.

Влияние диоксида углерода на нижний концентрационный предел несколько иное; в этом случае наблюдается заметное увеличение нижнего предела и уменьшение верхнего предела. Это объясняется тем, что диоксид углерода не является полностью инертным газом. Для подавления воспламенения, т. е. для полной флегматизации смеси, необходимы значительные количества присадок.

Малое влияние примесей на нижний концентрационный предел объясняется тем, что концентрация горючего компонента в смеси мала. Смесь сильно разбавлена воздухом, кислород которого играет по существу роль инертной присадки. Поэтому добавление к смеси дополнительных количеств инертной примеси не приводит практически к изменению содержания горючего. На верхнем же концентрационном пределе именно содержание кислорода определяет свойства горючей смеси, а концентрация его мала. Поэтому добавление инертных газов оказывает такое сильное влияние.

Влияние инертных газов на концентрационные пределы зависит от тепловых характеристик этих газов — их теплоемкости и теплопроводности. Чем больше теплоемкость газа при одной и той же теплопроводности, тем выше эффективность его действия, т. е. при мень-

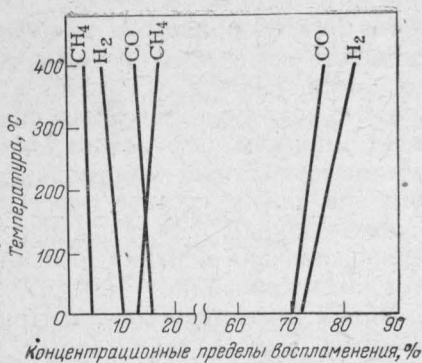
шей его концентрации прекращается воспламенение. Например, коэффициенты теплопроводности аргона и диоксида углерода очень близки: для Ar величина  $\lambda=0,045 \cdot 10^{-3}$  Вт/(см·К); для CO<sub>2</sub>  $\lambda=0,038 \cdot 10^{-3}$  Вт/(см·К); теплоемкость диоксида углерода почти в два раза больше, чем аргона [для Ar  $c_p=0,53$  кДж/(кг·К); для CO<sub>2</sub>  $c_p=0,908$  кДж/(кг·К)]. Следовательно, действие диоксида углерода эффективнее действия аргона.

Особую практическую ценность представляют так называемые активные примеси — галогенированные углеводороды (бромистый и иодистый этил, бромметилен, дибромтетрафторэтан, бромистый метилен и др.). Характер кривых, определяющих действие активных добавок, почти такой же, как и для инертных, однако количественно эффект сильно отличен. Некоторые примеси могут полностью «подавить» воспламенение уже при добавлении около одного процента вещества от общей массы смеси.

**Температура смеси.** Начальная температура горючей смеси влияет на пределы воспламенения. С повышением температуры увеличивается скорость химической реакции, и область воспламенения расширяется. Наиболее сильное влияние температура оказывает на верхний концентрационный предел воспламенения. Так, по мере повышения температуры от 10 до 450°C аммиачно-воздушных смесей при атмосферном давлении нижний предел снижается с 18 до 14,5% NH<sub>3</sub>, тогда как верхний предел возрастает от 25,5 до 32% NH<sub>3</sub>. Аналогичные результаты получены для смесей воздуха с водородом, оксидом углерода, метаном (рис. 29), ацетиленом, этиленом и пентаном. С повышением начальной температуры смеси увеличивается скорость горения при предельных концентрациях смесей; смеси, сильно разбавленные горючим или воздухом и не способные при низкой температуре гореть, становятся горючими.

**Давление смеси.** Начальное давление горючей смеси влияет на пределы ее воспламенения. Концентрационные пределы воспламенения изменяются вследствие изменения скорости распространения пламени под давлением. Горючие смеси различных веществ при повышении давления ведут себя неодинаково, что объясняется физико-химическими свойствами горючей смеси. Если изменение коэффициента диффузии смеси будет равно изменению

Рис. 29. Зависимость концентрационных пределов воспламенения горючих газов от начальной температуры смеси.



коэффициента температуропроводности ( $\Delta D = \Delta a$ ), то изменение давления не окажет влияния на пределы воспламенения. Например, повышение давления от 0,1 до 12,5 МПа на пределы воспламенения водорода влияния не оказывает. Если же изменение коэффициента диффузии будет больше изменения коэффициента температуропроводности ( $\Delta D > \Delta a$ ), то с повышением давления область воспламенения расширяется и, главным образом, вследствие повышения верхнего концентрационного предела воспламенения. Например, при давлении 0,1 МПа НКПВ метана составляет 5,6%, а ВКПВ 14,3%. При давлении 1,25 МПа НКПВ = 5,7% — практически не изменился, а ВКПВ = 45,7% — изменился больше чем в 3 раза. Установлено, что для газовых смесей заметное изменение пределов воспламенения наблюдается только при пониженном давлении.

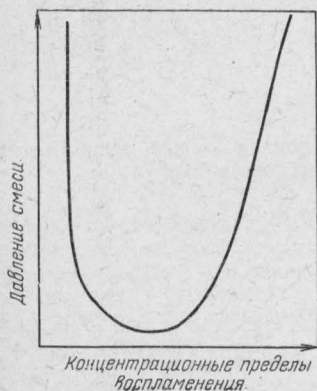


Рис. 30. Зависимость концентрационных пределов воспламенения от давления.

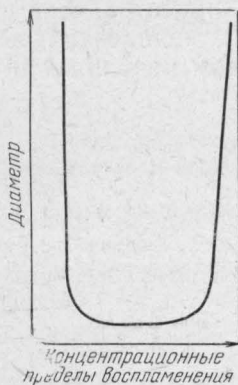


Рис. 31. Зависимость концентрационных пределов воспламенения газоздушных смесей от диаметра сосуда.



На рис. 30 приведена наиболее типичная кривая зависимости изменения пределов воспламенения от давления смеси. Кривая оказывается подобной кривой зависимости пределов воспламенения от мощности искры и имеет минимум. Это значит, что для каждой газовой системы существует минимальное давление, ниже которого при любом составе смеси зажигание невозможно. Наличие такой точки связано с тем, что по мере понижения давления верхний и нижний пределы сближаются и затем совпадают.

**Объем и диаметр сосуда.** При уменьшении объема и диаметра сосуда увеличивается поверхность теплоотдачи, приходящейся на единицу объема смеси. Для каждой газовой системы существуют минимальный объем и диаметр, ниже которых при любом составе смеси зажигание и распространение пламени становится невозможным (рис. 31).

#### IV.3. Методы определения концентрационных пределов воспламенения

Существует два метода определения концентрационных пределов воспламенения: аналитический (расчетный) и экспериментальный. Рассмотрим аналитический метод определения концентрационных пределов воспламенения индивидуальных веществ и смесей.

Концентрационные пределы воспламенения  $\varphi_{п}$ , % (об.), индивидуальных горючих органических веществ в первом приближении можно вычислить по формуле

$$\varphi_{п} = 100/(a\beta + b)$$

где  $\beta$  — число молекул кислорода, необходимое для полного сгорания одной молекулы вещества;  $a$  и  $b$  — постоянные.

Значения  $a$  и  $b$  приведены ниже:

	$a$	$b$
Для вычисления нижнего предела . . . . .	8,684	4,679
» » верхнего предела . . . . .		
при $\beta \leq 7,5$ . . . . .	1,550	0,560
» $\beta > 7,5$ . . . . .	0,768	6,554

Величину  $\beta$  определяют по уравнению реакции горения или по формуле

$$\beta = (n_C + n_S) + (n_H - n_X)/4 - n_O/2$$

где  $n_C$ ,  $n_S$ ,  $n_H$ ,  $n_O$ ,  $n_X$  — количество в молекуле вещества атомов углерода, серы, водорода, кислорода и галогенов, окисляющих водород до галогенводорода, а углерод — до галогенуглерода.

Пример. Вычислить нижний концентрационный предел метана. Находим число молекул кислорода, необходимое для полного сгорания одной молекулы метана

$$\beta = 1 + \frac{4}{4} = 2$$

Значения постоянных  $a$  и  $b$  следующие:  $a = 8,684$ ,  $b = 4,679$ .

Находим нижний концентрационный предел метана:

$$\varphi_H^0 = 100 / (8,684 \cdot 2 + 4,679) = 4,5\%$$

Для вычисления нижнего и верхнего концентрационных пределов воспламенения смеси нескольких паров или газов применима формула Ле-Шателье, выражающая правило смешения. В основу формулы положено предположение, что несколько смесей, находящихся на нижнем пределе воспламенения, при смешении образуют смесь, также находящуюся на нижнем пределе воспламенения

$$\varphi_{\Pi} = \frac{100}{\varphi_1/\varphi_{1\Pi} + \varphi_2/\varphi_{2\Pi} + \dots + \varphi_n/\varphi_{n\Pi}}$$

где  $\varphi_{\Pi}$  — нижний или верхний предел воспламенения смеси;  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ ,  $\varphi_3$  — концентрации горючих компонентов в смеси, % (об.);  $\varphi_1 + \varphi_2 + \dots + \varphi_n = 100\%$ ;  $\varphi_{1\Pi}$ ,  $\varphi_{2\Pi}$ ,  $\varphi_{n\Pi}$  — верхний или нижний концентрационный пределы воспламенения каждого компонента в смеси, % (об.).

Формула Ле-Шателье справедлива для подавляющего большинства смесей веществ, не вступающих в химическую реакцию. При наличии в смеси флегматизирующих добавок расчет ведут по формуле

$$\varphi_{б.п} = \frac{\varphi_{\Pi} \left( 1 + \frac{\varphi_{н.г}}{100 - \varphi_{н.г}} \right) \cdot 100}{100 + \varphi_{\Pi} \frac{\varphi_{н.г}}{100 - \varphi_{н.г}}}$$

где  $\varphi_{б.п}$  — верхний или нижний концентрационный пределы воспламенения смеси, пересчитанный с учетом примеси негорючих газов, % (об.);  $\varphi_{\Pi}$  — нижний или верхний концентрационный пределы воспламенения смеси, рассчитанные по формуле Ле-Шателье, % (об.);  $\varphi_{н.г}$  — концентрация негорючих газов в смеси.

Пример. Вычислить область воспламенения генераторного газа состава: 28% CO, 14% H<sub>2</sub>, 53% N<sub>2</sub>, 5% CO<sub>2</sub>.

1. Определим концентрацию горючих компонентов в пересчете на 100%

$$\varphi_{CO} = \frac{28 \cdot 100}{42} = 66,7\% \quad \varphi_{H_2} = \frac{14 \cdot 100}{42} = 33,3\%$$

2. По справочнику определим область воспламенения каждого горючего компонента: для СО  $\varphi_{1н}=12,5\%$ ;  $\varphi_{1в}=75\%$ ; для  $H_2$   $\varphi_{2н}=4\%$ ;  $\varphi_{2в}=74\%$ .

3. Определим область воспламенения генераторного газа по формуле Ле-Шателье

$$\varphi_{н} = \frac{100}{(66,7/12,5) + 33,3/4} = 7,3\%$$

$$\varphi_{в} = \frac{100}{(66,7/75) + (33,3/74)} = 74,7\%$$

4. Определим область воспламенения генераторного газа с учетом примеси негорючих газов

$$\varphi_{н.г} = 53 + 5 = 58\%$$

$$\varphi_{б.н} = \frac{7,3 \left( 1 + \frac{58}{100 - 58} \right) \cdot 100}{100 + 7,3 \frac{58}{100 - 58}} = 15,8\%$$

$$\varphi_{б.в} = \frac{74,7 \left( 1 + \frac{58}{100 - 58} \right) \cdot 100}{100 + 74,7 \frac{58}{100 - 58}} = 87,5\%$$

Экспериментально концентрационные пределы индивидуальных веществ и смесей можно определить на приборе КП (ВНИИПО) по методике ГОСТ 13919—68

(рис. 32). Реакционный сосуд 1 представляет собой вертикальную трубку, изготовленную из термически устойчивого стекла; внутренний диаметр сосуда 50 мм, толщина стенки 2 мм, высота 1500 мм. Сверху трубка запаяна,

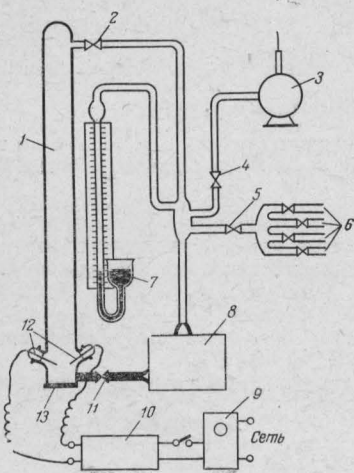


Рис. 32. Прибор (КП) для определения концентрационных пределов воспламенения:

1 — реакционный сосуд; 2, 4, 5, 6, 11 — краны; 3 — вакуум-насос; 7 — ртутный манометр; 8 — насос-мешалка; 9 — автотрансформатор; 10 — высоковольтный индуктор ИВ-100; 12 — электроды зажигания; 13 — шлифованная стеклянная пластинка.

нижний открытый конец ее имеет шлифованную стеклянную пластинку 13. На расстоянии 100 мм от нижнего конца трубки на шлифах введены электроды зажигания 12. Ток к электродам подают от высоковольтного индуктора ИВ-100 10. Для перемещения газовой смеси предусмотрена циркуляционная система с насосом-мешалкой 8, которую перед испытанием отключают кранами. Разрежение в приборе создается вакуум-насосом 3 и измеряется ртутным манометром 7.

Для приготовления газовой смеси требуемого состава вакуумируют прибор вакуум-насосом и вводят рассчитанное количество горючего газа или пара, после этого заполняют систему воздухом до выравнивания давления с атмосферным. Затем смесь перемешивают 5—10 мин. Отключают кранами реакционный сосуд от циркуляционной системы и через 1—2 мин осторожно снимают шлифованную стеклянную пластинку и тотчас зажигают смесь искрой от индуктора, включенного на 2—3 с. Если при этом произошел «отказ», т. е. смесь не воспламенилась или возникшее пламя не распространилось до верха реакционного сосуда, то в последующих опытах при определении нижнего предела воспламенения концентрацию горючего компонента в смеси повышают, а при определении верхнего предела — понижают. Если же наблюдалось воспламенение и при этом пламя распространилось до верха трубы, то последующие опыты ведут соответственно с пониженными (для нижнего предела) или повышенными (для верхнего предела) концентрациями горючего компонента.

За предел воспламенения принимают среднее арифметическое двух ближайших концентраций с разностью не более 5% определяемой величины, при одной из которых наблюдается воспламенение смеси с распространением пламени до верха реакционного сосуда, а при другой — «отказ».

Если ни при какой из концентраций горючего компонента пламя, возникшее у электродов, не распространяется до верха реакционного сосуда и гаснет после выключения источника зажигания, то такие вещества характеризуются как не имеющие области воспламенения и относятся к группе трудногорючих.

## ГОРЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ

Процесс горения жидкостей начинается с воспламенения паро-воздушной смеси. Однако не все жидкости при обычных условиях имеют над своей поверхностью достаточную концентрацию паров и такую скорость их образования, чтобы после воспламенения установился процесс горения. Стационарный процесс горения устанавливается только при определенной температуре жидкости, однако при более низких температурах жидкости уже могут представлять пожарную опасность, так как над поверхностью их может создаваться взрывоопасная концентрация паров.

Горение жидкостей характеризуется двумя взаимосвязанными явлениями — испарением и сгоранием паро-воздушной смеси над поверхностью жидкости. Испарению принадлежит исключительно важная роль, поскольку в конечном итоге оно определяет скорость сгорания жидкости.

### V.1. Испарение жидкостей. Насыщенный пар

Испарение — это переход жидкости в пар со свободной поверхности при температурах ниже точки кипения жидкости. Испарение происходит в результате теплового движения молекул жидкости. Скорость движения молекул колеблется в широких пределах, сильно отклоняясь в обе стороны от ее среднего значения. Часть молекул, имеющих достаточно большую кинетическую энергию, вырывается из поверхностного слоя жидкости в газовую (воздушную) среду. Избыточная энергия теряемых жидкостью молекул затрачивается на преодоление сил взаимодействия между молекулами и работу расширения (увеличения объема) при переходе жидкости в пар.

Испарение является эндотермическим процессом. Если к жидкости не подводится извне тепло, то в результате испарения она охлаждается. Скорость испарения определяется количеством пара, образующегося за единицу времени на единице поверхности жидкости. Скорость испарения зависит от температуры жидкости. Это необходимо учитывать в производствах, связанных с применением, получением или переработкой легковоспламеняющихся жидкостей. Увеличение скорости испарения при повышении температуры приводит к более быстрому образованию взрывоопасных концентраций паров. Максимальная скорость испарения наблюдается при испарении в вакуум и в неограниченный объем. Это можно объяснить следующим образом. Наблюдаемая скорость процесса испарения является суммарной скоростью процесса перехода молекул из жидкой фазы  $V_1$  и скоростью конденсации  $V_2$ . Суммарный процесс равен разности этих двух скоростей:  $V = V_1 - V_2$ . При постоянной температуре  $V_1$  не изменяется, а  $V_2$  пропорциональна концентрации пара. При испарении в вакуум в пределе  $V_2 = 0$ , т. е. суммарная скорость процесса максимальная.

Чем больше концентрация пара, тем выше скорость конденсации, следовательно, ниже суммарная скорость испарения. На поверхности раздела между жидкостью и ее насыщенным паром скорость испарения (суммарная) близка нулю. Жидкость, находящаяся в закрытом сосуде, испаряясь, образует насыщенный пар. Насыщенным называется пар, находящийся в динамическом равновесии с жидкостью. Динамическое равновесие при данной температуре наступает тогда, когда число испаряющихся молекул жидкости равно числу конденсирующихся молекул. Насыщенный пар, выходя из открытого сосуда в воздух, разбавляется им и становится ненасыщенным. Следовательно, в воздухе помещений, где находятся емкости с горячими жидкостями, имеется ненасыщенный пар этих жидкостей.

Насыщенные и ненасыщенные пары оказывают давление на стенки сосудов. Давлением насыщенного пара называют давление пара, находящегося в равновесии с жидкостью при данной температуре. Давление насыщенного пара всегда выше, чем ненасыщенного. Оно не зависит от количества жидкости, величины ее поверхности, формы сосуда, а зависит только от температуры

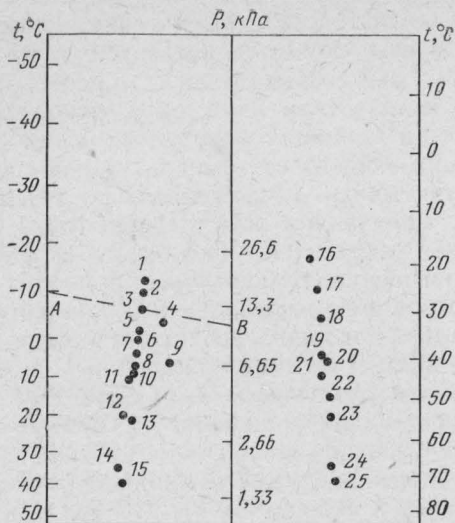


Рис. 33. Номограмма для определения давления насыщенного пара жидкостей: 1 — изопрен; 2 — диэтиловый эфир; 3 — сероуглерод; 4 — бакинский авиабензин; 5 — этилформиат; 6 — метилацетат; 7 — *n*-гексан; 8 — четыреххлористый углерод; 9 — грозненский авиабензин; 10 — бензол; 11 — этилацетат; 12 — бутилацетат; 13 — толуол; 14 — керосин; 15 — скипидар; 16 — ацетон; 17 — метиловый спирт; 18 — этиловый спирт; 19 — вода; 20 — *n*-пропиловый спирт; 21 — уксусная кислота; 22 — *n*-бутиловый спирт; 23 — *n*-амиловый спирт; 24 — бензальдегид; 25 — анилин.

и природы жидкости. С повышением температуры давление насыщенного пара жидкости увеличивается; при температуре кипения давление пара равно атмосферному. Для каждого значения температуры давление насыщенного пара индивидуальной (чистой) жидкости постоянно. Давление насыщенного пара смесей жидкостей (нефти, бензина, керосина и др.) при одной и той же температуре зависит от состава смеси. Оно увеличивается с увеличением содержания в жидкости низкокипящих продуктов.

Для большинства жидкостей давление насыщенного пара при различной температуре известно. Эти данные сведены в справочные таблицы и номограммы (см., например, рис. 33). Давление насыщенных паров некоторых жидкостей при различных температурах приведены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4. Давление насыщенных паров веществ при различных температурах

Вещество	Давление насыщенных паров, Па, при температуре, К								
	253	263	273	283	293	303	313		
Ацетон	—	5147,1	8418,9	14669,9	24472,0	37240,0	55766,9		
Бензол	984,2	1941,8	3537,8	5945,0	9842,0	15747,2	24139,5		
Бутилацетат	—	478,8	931,0	1848,7	3325,0	5679,1	9429,7		
Бакинский авиационный бензин	—	—	11704,0	15162,0	20482,0	27930,0	37639,0		
Метиловый спирт	824,6	1782,2	3564,4	6676,6	11783,8	19950,0	32385,5		
Сероуглерод	6450,5	10773,0	17542,7	26999,0	40139,4	58121,0	82061,0		
Скипидар	—	—	266,0	385,7	585,2	917,7	1436,4		
Толуол	226,1	452,2	891,1	1689,1	2965,9	4947,6	7886,9		
Этиловый спирт	332,5	744,8	1622,6	3165,4	5852,0	10387,3	17742,2		
Этиловый эфир	8911,0	14935,9	24525,2	38144,4	57549,1	84428,4	120631,0		
Этилацетат	864,5	1715,7	3218,6	5692,4	9682,4	15787,1	24432,1		



В середине номограммы находится шкала давления насыщенного пара жидкостей, а по бокам — шкалы температур. По обеим сторонам шкалы давления расположены точки, соответствующие определенным жидкостям. Для нахождения давления насыщенного пара жидкостей при заданной температуре необходимо положить линейку так, чтобы соединить показание температуры на шкале с центром кружка, соответствующего искомой жидкости.

Точка пересечения со шкалой давлений соответствует давлению насыщенного пара данной жидкости при данной температуре. Необходимо помнить, что для жидкостей, точки которых расположены в номограмме слева от шкалы давления, температура берется по левой шкале. Если точка расположена справа от шкалы давления, температура берется по правой шкале. Учитывая, что каждой температуре жидкости соответствует строго определенное значение давления насыщенного пара, можно, используя номограмму или таблицу, по величине давления насыщенного пара определить температуру жидкости.

Найденное по номограмме или таблице давление насыщенного пара жидкости является составной частью общего давления смеси паров с воздухом.

Допустим, что смесь паров с воздухом, образуемая над поверхностью сероуглерода в сосуде при 263 К, имеет давление 101080 Па. Тогда давление насыщенного пара сероуглерода при этой температуре (на номограмме точка *A*) равно 10773 Па (точка *B*). Следовательно, воздух в этой смеси имеет давление  $101080 - 10773 = 90307$  Па. С повышением температуры сероуглерода давление насыщенных паров его увеличивается, давление воздуха уменьшается. Общее давление остается постоянным.

Часть общего давления, приходящаяся на долю данного газа или пара, называется парциальным. В данном случае давление паров сероуглерода (10773 Па) можно назвать парциальным давлением. Таким образом, общее давление паровоздушной смеси складывается из суммы парциальных давлений паров сероуглерода, кислорода и азота:  $P_{\text{пар}} + P_{\text{O}_2} + P_{\text{N}_2} = P_{\text{общ}}$ . Поскольку давление насыщенных паров составляет часть общего давления смеси их с воздухом, появляется возможность по известному

общему давлению смеси и давлению паров определять концентрации паров жидкостей в воздухе.

Давление насыщенного пара жидкостей обусловлено числом молекул, ударяющихся о стенки сосуда, или концентрацией паров над поверхностью жидкости. Чем выше концентрация насыщенного пара, тем больше будет его давление. Связь между концентрацией насыщенного пара и его парциальным давлением можно найти следующим образом.

Допустим, что удалось бы отделить пар от воздуха, причем давление в той и другой частях осталось бы равным общему давлению  $P_{\text{общ}}$ . Тогда объемы, занимаемые паром и воздухом, соответственно уменьшились бы. Согласно закону Бойля—Мариотта, произведение давления газа на его объем при постоянной температуре есть величина постоянная, т. е. для нашего гипотетического случая получим

$$vP_{\text{общ}} = V_{\text{общ}}P_{\text{пар}} \quad v = V_{\text{общ}} \frac{P_{\text{пар}}}{P_{\text{общ}}}$$

Если объем смеси принять за 100%, то содержание пара  $C$ , % (об.) можно найти из пропорции

$$\frac{V - 100\%}{\frac{VP_{\text{пар}}}{P_{\text{общ}}}} = C$$

откуда

$$C = \frac{VP_{\text{пар}} \cdot 100}{VP_{\text{общ}}} = \frac{P_{\text{пар}} \cdot 100}{P_{\text{общ}}}$$

По этой формуле можно определить концентрацию паров жидкости в резервуарах, бочках, цистернах и других емкостях.

**Пример.** Определить концентрацию насыщенных паров в бочке с этиловым спиртом, если температура его 293 К, атмосферное давление 101080 Па.

По таблице или номограмме находим давление насыщенных паров спирта при 293 К. Оно равно 5852,0 Па. Определяем концентрацию

$$C = \frac{5852,0 \cdot 100}{101\,080} = 5,8\%$$

Перевести объемную концентрацию в массовую (г/л) можно по следующей формуле:

$$C' = \frac{CM}{V_t \cdot 100}$$

где  $M$  — количество вещества, численно равное молекулярной массе пара, г;  $V_t$  — объем 1 моль пара при данных условиях.

## V.2. Температурные пределы воспламенения.

### Температура вспышки

**Температурные пределы воспламенения.** Температура жидкости, при которой над поверхностью создается концентрация насыщенного пара, равная нижнему концентрационному пределу воспламенения, называется нижним температурным пределом воспламенения (НТПВ).

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

Например, для ацетона температурные пределы равны: НТПВ 253 К, ВТПВ 279 К. При этих температурах образуются концентрации паров соответственно 2,6 и 12,6% (об.).

Температурные пределы воспламенения используют для оценки пожарной опасности жидкостей, при расчете безопасных режимов работы закрытых технологических аппаратов и складских емкостей с жидкостями и летучими твердыми веществами. Для пожаробезопасности технологического процесса, связанного с применением жидкостей, последний ведут при температурах ниже НТПВ на 10 К или выше ВТПВ на 15 К. Для многих жидкостей температурные пределы определены и результаты сведены в справочные таблицы.

Температурные пределы воспламенения определяют на стандартном приборе (ТП), разработанном во ВНИИПО (ГОСТ 13922—68). Сущность метода заключается в определении минимальной и максимальной температур жидкости, при которых образуются концентрации насыщенных паров, равные нижнему и верхнему концентрационным пределам. Прибор ТП (рис. 34) состоит из стеклянного цилиндрического реакционного сосуда 1 диаметром  $65 \pm 2$  мм, высотой  $125 \pm 5$  мм, электро-

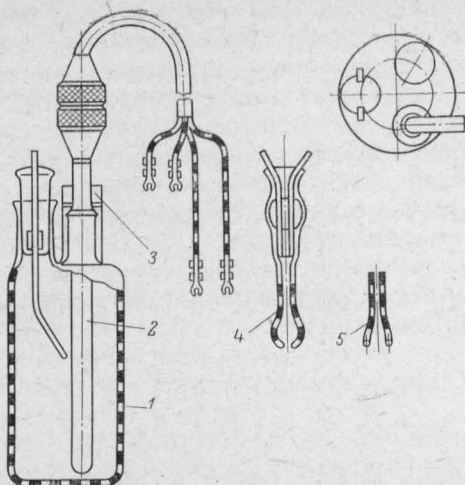


Рис. 34. Прибор (ТП) для определения температурных пределов воспламенения:

1 — реакционный сосуд; 2 — двухзонная термопара; 3 — пробка; 4 — электроды искрового зажигания; 5 — электрод спирального зажигания.

дов спирального 5 и искрового 4 зажигания, двухзонной термопары 2 в стеклянном чехле (расстояние между зонами измерения  $60 \pm 2$  мм), термостата или криостата (на рис. 34 не показан), в который помещают сосуд 1. Они обеспечивают поддержание постоянной температуры в реакционном сосуде в течение 15 мин с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Количество наливаемой жидкости составляет 10% от всей емкости реакционного сосуда.

Жидкость в реакционном сосуде нагревают или охлаждают до предполагаемого температурного предела и выдерживают при этой температуре 15 мин для установления равновесия между паровой и конденсированной фазами. Причем разность температур между фазами не должна превышать  $1^\circ\text{C}$ . После окончания термостатирования паро-воздушную смесь воспламеняют. Распространение пламени по всему объему паро-воздушного пространства или вертикально вверх до горловины сосуда считают «воспламенением». Горение и вспышка, происходящие на спирали, появление факела пламени около электродов или выброс пробки без видимого пламени считают «отказом».

Температурные пределы могут быть рассчитаны. Расчетный метод применяют для ориентировочного определения температурных пределов воспламенения в целях нахождения предполагаемых температурных пределов перед началом экспериментального определения их, а также для ориентировочного расчета безопасных режимов работы технологической аппаратуры на стадии предпроектной проработки технологического процесса в отсутствие экспериментальных данных. Температурные пределы воспламенения можно вычислить, используя данные о давлении насыщенного пара при различных температурах, по формуле

$$T_{\text{п}} = \frac{1}{\frac{\lg P_2 - \lg P_{\text{п}}}{\lg P_2 - \lg P_1} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \frac{1}{T_2}}$$

где  $P_1, P_2$  — ближайшие к  $P_{\text{п}}$  меньшее и большее табличные значения давления пара, соответствующие температурам  $T_1$  и  $T_2$ .

Температурные пределы воспламенения можно рассчитать по экспериментально определенным концентрационным пределам. Если вычисленная величина не совпадает с экспериментальной, то в качестве действительной принимают более низкое значение для НТПВ и более высокое для ВТПВ. Вычисляют температурные пределы следующим образом.

Определяют давление паров  $P_{\text{н}}$  и  $P_{\text{в}}$  вещества, соответствующего нижнему и верхнему концентрационным пределам паров в воздухе

$$P_{\text{пар}} = \frac{P_{\text{общ}} C}{100}$$

Если  $P_{\text{общ}} = 101\,080$  Па, то  $P_{\text{в}} = 1010 C_{\text{в}}$  и  $P_{\text{н}} = 1010 C_{\text{н}}$ , где  $P_{\text{н}}$  и  $P_{\text{в}}$  — экспериментальные значения нижнего и верхнего концентрационных пределов воспламенения паров в воздухе, % (об.).

По найденным значениям  $P_{\text{н}}$  и  $P_{\text{в}}$  вычисляют температурные пределы воспламенения, используя приведенные выше формулы и табличные данные зависимости давления пара от температуры.

**Температура вспышки.** Температура вспышки — самая низкая температура (в условиях специальных испытаний) вещества, при которой над поверхностью его об-

разуются пары и газы, способные вспыхивать в воздухе от источника зажигания, но скорость образования еще недостаточна для последующего горения.

Этот термин применяют для характеристики горючих жидкостей и он вошел во многие ГОСТы. Согласно ГОСТ 12.1.004—76 (Пожарная безопасность. Общие требования.), жидкости, способные гореть, делятся на легко воспламеняющиеся ЛВЖ и горючие ГЖ. ЛВЖ — это жидкости, имеющие температуру вспышки не выше  $61^{\circ}\text{C}$  (в закрытом тигле) или  $65^{\circ}\text{C}$  (в открытом тигле). ГЖ — это жидкости, имеющие температуру вспышки выше  $61^{\circ}\text{C}$  (в закрытом тигле) или  $66^{\circ}\text{C}$  (в открытом тигле).

В соответствии с международными рекомендациями легко воспламеняющиеся жидкости делятся на три разряда:

I разряд — особо опасные ЛВЖ, к ним относятся легко воспламеняющиеся жидкости с температурой вспышки от  $-18^{\circ}\text{C}$  и ниже в закрытом тигле или от  $-13^{\circ}\text{C}$  и ниже в открытом тигле;

II разряд — постоянно опасные ЛВЖ, к ним относятся легко воспламеняющиеся жидкости с температурой вспышки выше  $-18^{\circ}\text{C}$  до  $23^{\circ}\text{C}$  в закрытом тигле или выше  $-13$  до  $27^{\circ}\text{C}$  в открытом тигле;

III разряд — ЛВЖ опасные при повышенной температуре воздуха, к ним относятся легко воспламеняющиеся жидкости с температурой вспышки выше  $23$  до  $61^{\circ}\text{C}$  в закрытом тигле или выше  $27$  до  $66^{\circ}\text{C}$  в открытом тигле.

В зависимости от температуры вспышки устанавливают безопасные способы хранения, транспортирования и применения жидкостей для различных целей. Температура вспышки жидкостей, принадлежащих к одному и тому же классу, закономерно изменяется с изменением физических свойств членов гомологического ряда (табл. 5).

Из данных табл. 5 видно, что температура вспышки повышается с увеличением молекулярной массы, температуры кипения и плотности. Эти закономерности в гомологическом ряду говорят о том, что температура вспышки связана с физическими свойствами веществ и сама является физическим параметром. Необходимо отметить, что закономерность изменения температуры вспышки в гомологических рядах нельзя распространять

Таблица 5. Физические свойства спиртов

Спирты	Молекулярная масса	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Температура, К	
			кипения	вспышки
Метиловый $\text{CH}_3\text{OH}$	32	791	64,7	8
Этиловый $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46	789	78,4	13
<i>n</i> -Пропиловый $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	60	800	97,8	23
<i>n</i> -Бутиловый $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	74	810	117,4	34
<i>n</i> -Амиловый $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	88	817	138	40

на жидкости, принадлежащие к разным классам органических соединений.

При смешении горючих жидкостей с водой или четыреххлористым углеродом давление горючих паров при той же температуре понижается, что приводит к повышению температуры вспышки. Можно разбавить горючую жидкость до такой степени, что получившаяся смесь не будет иметь температуру вспышки:

Содержание спирта в водном растворе, % . . . . .	100	70	55	40	10	5	3
Температура вспышки, °С							
метилового спирта . . . . .	7	18	22	30	60	—	—
этилового спирта . . . . .	11	22	23	25	50	60	—

Практика пожаротушения показывает, что горение хорошо растворимых в воде жидкостей прекращается, когда концентрация горючей жидкости достигает 10—25%.

Для бинарных смесей горючих жидкостей, хорошо растворимых друг в друге, температура вспышки находится между температурами вспышки чистых жидкостей и приближается к температуре вспышки одной из них в зависимости от состава смеси.

С повышением температуры жидкости скорость испарения увеличивается и при определенной температуре достигает такой величины, что раз подоженная смесь продолжает гореть после удаления источника воспламенения. Такую температуру жидкости принято называть температурой воспламенения. Для ЛВЖ она отличается на 1—5°С от температуры вспышки, а для ГЖ —

на 30—35 °С. При температуре воспламенения жидкостей устанавливается постоянный (стационарный) процесс горения.

### V.3. Процесс горения жидкостей. Скорость выгорания

Горение жидкостей сопровождается не только химической реакцией (взаимодействие горючего вещества с кислородом воздуха), но и физическими явлениями, без которых горение невозможно. Взаимодействие горючих паров с кислородом воздуха происходит в зоне горения, в которую непрерывно должны поступать горючие пары и воздух. Это возможно, если жидкость будет получать определенное количество тепла, необходимое для испарения. Тепло в процессе горения поступает только из зоны горения (пламени), где оно непрерывно выделяется. Тепло из зоны горения к поверхности жидкости передается излучением. Передача тепла теплопроводностью невозможна, так как скорость движения паров от поверхности жидкости к зоне горения больше скорости передачи тепла по ним от зоны горения к жидкости. Передача тепла конвекцией также невозможна, так как поток паров в объеме пламени направлен от поверхности менее нагретой (жидкость) к поверхности более нагретой.

Количество тепла, излучаемое пламенем, зависит от его степени черноты и температуры. Степень черноты пламени определяется концентрацией углерода, выделяющегося в пламени жидкости при горении жидкости. Например, степень черноты пламени при горении нефти и нефтепродуктов в больших резервуарах близка к единице.

Количество тепла, поступающего от факела  $Q_p$  в единицу времени на единицу поверхности жидкости, можно определить по формуле

$$Q_{\phi} = \varepsilon \sigma (T_{\phi}^4 - T_{ж}^4)$$

где  $\varepsilon$  — степень черноты;  $\sigma$  — постоянная Стефана — Больцмана, равная  $2079 \cdot 10^{-7}$  кДж/(м<sup>2</sup>·ч·К<sup>4</sup>);  $T_{\phi}$  — температура пламени факела, К;  $T_{ж}$  — температура поверхности жидкости, К.



Это тепло расходуется на испарение жидкости  $q'$ , ее нагревание от начальной температуры до температуры поверхности  $q''$ , т. е. прогрев жидкости в глубину

$$Q_{\phi} = q' + q''$$

$$q' = r\rho v \quad q'' = \rho u (T_{\text{п}} - T_0) c$$

где  $r$  — теплота испарения, кДж/ч;  $\rho$  — плотность, г/см<sup>3</sup>;  $v$  — линейная скорость горения, мм/ч;  $u$  — скорость прогрева жидкости в глубину, мм/ч;  $T_{\text{п}}$  — температура поверхности жидкости, К;  $T_0$  — начальная температура жидкости, К;  $c$  — удельная теплоемкость жидкости, Дж/(г·К).

Таким образом

$$Q_{\phi} = r\rho v + \rho u (T_{\text{п}} - T_0) c = \varepsilon \sigma (T_{\phi}^4 - T_{\text{ж}}^4)$$

В установившемся процессе горения (т. е. при постоянной температуре пламени) наблюдается равновесие между количеством сгоревшего в зоне горения (пламени) вещества и массой пара, поступающего в пламя. Это определяет постоянную скорость испарения и, следовательно, выгорание жидкости в течение всего процесса горения.

**Скорость горения жидкостей.** Различают две скорости горения жидкостей — массовую и линейную. Массовой скоростью  $G$  называется масса жидкости (кг), выгорающей в единицу времени (ч, мин) с единицы поверхности. Под линейной скоростью  $v$  горения жидкости понимают высоту ее слоя (мм, см), выгорающего в единицу времени

$$G = \rho v / 1000 \quad v = h / \tau$$

где  $\rho$  — плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>;  $h$  — высота слоя сгоревшей жидкости, мм;  $\tau$  — время горения.

Зная или определив линейную скорость выгорания, можно вычислить массовую и наоборот.

Скорость горения жидкостей непостоянна и изменяется в зависимости от начальной температуры, диаметра резервуара, уровня жидкости в резервуаре, скорости ветра и других факторов. Для горелок малых диаметров скорость сгорания сравнительно велика. С увеличением диаметра скорость сгорания сначала уменьшается, а затем возрастает, пока не достигает определенного постоянного значения для данной жидкости. Такая зависимость обусловлена различными причинами. На скорость горения в малых горелках существенно влияют

стенки, так как пламя, соприкасаясь с ними, нагревает верхнюю кромку до высокой температуры. От верхней кромки тепло теплопроводностью распространяется по всей стенке и передается жидкости. Этот дополнительный приток тепла со стороны стенки увеличивает скорость испарения жидкости. Увеличение скорости горения с увеличением диаметра связано с переходом от ламинарного режима горения к турбулентному. Этот переход сопровождается уменьшением полноты сгорания, а большое количество выделяющейся сажи способствует увеличению степени черноты пламени, что приводит к увеличению теплового потока от пламени. При турбулентном горении обеспечивается наиболее быстрый отвод паров от поверхности жидкости, увеличивается скорость испарения.

Скорость горения в больших резервуарах увеличивается с ростом диаметра незначительно. Считают, что скорость горения в резервуарах диаметром больше 2 м практически одинакова.

Сильный ветер способствует смешиванию паров с воздухом, повышению температуры пламени, в результате чего интенсивность горения увеличивается.

По мере снижения уровня жидкости в резервуаре увеличивается расстояние от пламени до поверхности жидкости, поэтому уменьшается приток тепла к жидкости. Скорость сгорания же постепенно уменьшается и при некотором критическом расстоянии поверхности жидкости от кромки борта может наступить самотушение. Это расстояние называется критической высотой; она увеличивается с увеличением диаметра резервуара. Для больших резервуаров зависимость скорости горения от высоты свободного борта практического значения не имеет, так как высота стандартных резервуаров всегда значительно меньше критической высоты. Так, расчет показывает, что самотушение в резервуаре диаметром 23 м может наступить при высоте его более 1 км. Действительная высота резервуара 12 м.

#### **V.4. Прогрев жидкостей при горении.**

##### **Вскипание. Выброс**

Во время горения часть тепла, поступающего из пламени, расходуется на нагревание жидкости. Естественно, что верхний слой горячей жидкости нагревается до более

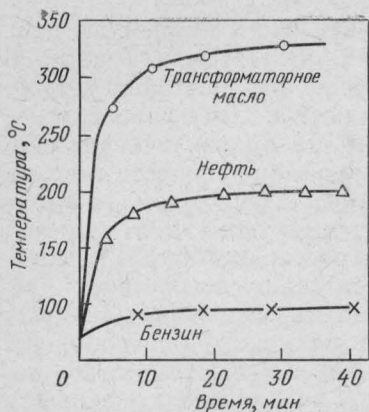


Рис. 35. Изменение температуры поверхностного слоя жидкости во времени.

высокой температуры, чем нижележащие слои. Температура верхнего слоя жидкости с течением времени повышается, причем наиболее быстрое изменение температуры наблюдается в начальный период (рис. 35). По истечении начального периода времени (10 мин) в слое

жидкости устанавливается мало изменяющееся во времени распределение температуры. Характер распределения температуры зависит от рода жидкости и условий горения. При горении сложных по составу жидкостей — нефти и продуктов ее переработки — температура на поверхности равна средней температуре кипения, определяемой по кривой разгонки топлива. Температура на поверхности горящего автобензина лежит в пределах 90—110°C, керосина 170—220°C, дизельного топлива 230—240°C, солярового масла 280—340°C, нефти 130—350°C.

То обстоятельство, что температура на поверхности сложных по составу жидкостей всегда выше температуры начала выкипания, объясняется изменением фракционного состава во время горения. Опыты показывают, что температура не одинакова во всех точках поверхности горячей жидкости. Вблизи стенок резервуара температура выше, чем в центре. Неравномерность распределения температуры на поверхности жидкости связана с влиянием стенок резервуара, температура которых всегда выше температуры верхнего слоя горячей жидкости, а также с неравномерным притоком тепла от пламени. Около стенок резервуара пламя расположено ближе к поверхности, чем к ее центральной части.

Распределение температуры в глубину не одинаково для различных жидкостей. Распределение температуры в глубину для керосина и бензина в зависимости от расстояния от поверхности жидкости показано на рис. 36.

Если температура в керосине плавно и постепенно снижается по мере удаления от поверхности (первый тип распределения температур), то в бензине имеется слой определенной толщины, температура которого одинакова во всех точках и резко падает за его нижней границей (второй тип распределения температур). Установлено, что плавное понижение температуры свойственно таким жидкостям, как керосин, соляровое масло, дизельное топливо, трансформаторное масло и др. Второй тип распределения температур прогретого слоя наблюдается при горении нефти, бензина, мазута.

При горении нефти, бензина, мазута толщина прогретого слоя увеличивается со скоростью, зависящей от диаметра резервуара, скорости ветра, расстоянии поверхности жидкости от кромки резервуара и др. Формирование прогретого слоя начинается приблизительно через 10 мин после воспламенения жидкости. Толщина прогретого слоя увеличивается только до некоторого значения, которое зависит от диаметра резервуара, скорости ветра и др.

При горении жидкости температура стенки резервуара всегда выше температуры жидкости. Разность температур между стенкой и жидкостью обусловлена тем, что к стенке непосредственно прилегает пламя. Температура стенки неодинакова по окружности резервуара, она зависит от скорости ветра, который отклоняет пламя, поэтому температура наветренной части стенки всегда отличается от температуры подветренной части. В ре-

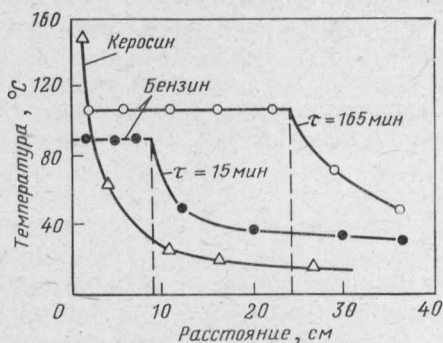


Рис. 36. Распределение температуры в глубину для керосина и бензина в зависимости от расстояния от поверхности.

зультате разности температур между стенкой и жидкостью возникают конвективные течения, интенсивность которых определяется не только перепадом температур, но и физическими свойствами жидкости. Так, в бензине, температура начала выкипания которого низка, возникшие конвективные потоки значительно усиливаются, что обусловлено кипением слоя жидкости около стенки. В керосине и дизельном топливе интенсивность конвективных потоков много меньше, так как температура начала кипения этих веществ высока, и кипение около стенки не возникает.

Таким образом, процесс образования прогретого слоя представляется следующим. Во время горения нагревается стенка резервуара и прилегающая к ней жидкость. Если температура стенки выше температуры начала кипения жидкости, то жидкость закипает. Кипение усиливает конвективные потоки, поэтому тепло переносится в глубь жидкости. Это в свою очередь вызывает прогрев той части стенки резервуара, которая прилегает к нижней границе прогретого слоя. На этой части стенки тоже начинается кипение, которое ведет к дальнейшему увеличению прогретого слоя и т. д. Этот процесс продолжается до тех пор, пока потери тепла через стенки резервуара в окружающую среду не станут превышать подвод тепла со стороны пламени. После этого процесс прогревания прекращается. Так формируется прогретый слой при горении нефти, бензина и других жидкостей, имеющих низкую температуру начала кипения.

Необходимо учесть, что процесс прогревания нефти связан с содержанием в ней воды. Если в нефти много воды, то она может прогреваться даже в том случае, когда температура начала кипения ее сравнительно высока. Это объясняется тем, что вода резко снижает температуру кипения нефти. Вода, находящаяся в слое нефти, прилегающем к стенке резервуара, при определенных условиях закипает, что и способствует возникновению конвективных потоков. Аналогичные явления наблюдаются при горении влажного мазута. На процесс прогревания мазута помимо влаги значительное влияние оказывает образование на поверхности коксового остатка, опускающего затем вниз.

**Вскипание** и выбросы в процессе горения жидкостей представляют большую опасность, так как внезапно вы-

брошенная горящая жидкость может покрыть большую площадь вблизи очага горения вместе с находящимися на ней людьми, строениями и пожарной техникой. Известны случаи, когда десятки тонн нефти выбрасывались на расстояние несколько десятков метров от очага горения. Однако выброс, имеющий характер сильного взрыва, — явление сравнительно редкое. Чаще бывает более или менее спокойное переливание нефти через борт резервуара, так называемое вскипание жидкости. Установлено, что выбросов и вскипания не происходит при горении таких продуктов переработки нефти, как керосин, дизельное топливо, бензин. Возможно, что явление вскипания и выброса тесно связано с наличием воды, которая всегда содержится в том или ином количестве в самой нефти и на дне резервуара. Исследования показали, что выброс и вскипание обусловлены особым характером прогревания сырой нефти и влажного мазута и возникающим при этом процессом кипения перегретой воды.

Как известно, под кипением понимают процесс парообразования, происходящий в объеме жидкости. Для кипения характерно образование большого количества пузырьков пара, зарождающихся в основном на стенках сосуда и на дне его. Пузырьки зарождаются на центрах парообразования, которые представляют собой инородные вкрапления в жидкости — пылинки, пузырьки газа (воздуха) и т. д. Если жидкость не содержит примесей, центры парообразования распределяются в основном на стенках сосуда, где всегда вблизи шероховатостей и в порах имеются мельчайшие пузырьки газа. При нагревании происходит испарение внутрь этих пузырьков, поэтому давление пара внутри пузырька непрерывно увеличивается и при некоторой температуре становится равным внешнему давлению. В этот момент пузырек пара отделяется и всплывает, на его месте возникает следующий. Таким образом, для возникновения кипения необходимо, чтобы в жидкости либо на стенках сосуда имелись центры парообразования. Если центры парообразования удалить (этого можно достичь тщательной очисткой жидкости, а также механической и химической обработкой поверхности стенок сосуда), то кипение не возникает, даже если жидкость будет нагрета выше температуры кипения. Так, воду, тщательно освобожденную

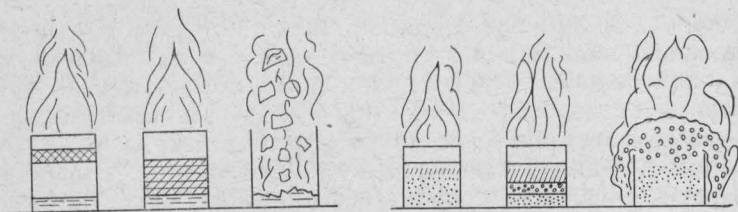


Рис. 37. Схема процесса выброса горячей жидкости.

Рис. 38. Схема процесса вскипания.

от воздуха, можно нагреть, не вызывая кипения, почти до  $200^{\circ}\text{C}$ . Жидкость в таком состоянии называется *перегретой*. Такое состояние не является устойчивым. Достаточно лишь внести в перегретую жидкость небольшое количество какой-либо механической примеси, как произойдет бурное закипание, которое при некоторых условиях имеет взрывной характер.

Внезапное закипание перегретой жидкости может произойти и без внесения примесей. Зародыши паровой фазы могут возникнуть внутри самой жидкости, если она перегрета достаточно сильно. В этом случае закипание носит взрывной характер. Аналогичное явление наблюдается при горении сырых нефтей и нефтепродуктов, способных к выбросу и вскипанию (рис. 37 и 38). Температура прогретого слоя нефти может повыситься до  $300^{\circ}\text{C}$ . По истечении некоторого времени прогретый слой нефти достигает подстилающего слоя воды, вызывая ее нагрев. Если на поверхности раздела нефть — вода, а также внутри самой воды не окажется достаточного количества центров парообразования, вода может нагреться до температуры значительно выше температуры кипения. Перегрев будет продолжаться до тех пор, пока внутри слоя воды не возникнут самопроизвольные зародыши паровой фазы. В этот момент произойдет закипание воды с выделением большого количества водяного пара, который выбросит находящуюся над водой горящую нефть.

Из сказанного следует, что выброс горячей жидкости может произойти, если под слоем жидкости находится вода, жидкость при горении прогревается в глубину с образованием прогретого слоя, достигающего слой

воды, а температура слоя выше температуры кипения воды.

Отсутствие одного из этих условий исключает возможность выброса. Первое условие на практике связано с хранением нефти и нефтепродуктов, два других условия определяются свойствами самой жидкости. В связи с этим выбросы наблюдаются при горении только нефти и мазута и не наблюдаются при горении таких нефтепродуктов, как керосин, дизельное топливо и др. Нефть и мазут прогреваются вглубь весьма интенсивно, и температура прогретого слоя при этом почти всегда выше 100 °С. Керосин, дизельное топливо при горении прогреваются медленно и не образуют прогретого слоя одинаковой температуры. Бензин прогревается тоже быстро, как нефть и мазут, но температура прогретого слоя ниже температуры кипения воды. Поэтому выброс при горении бензина маловероятен. Если же в резервуаре с горячей нефтью нет подстилающего слоя воды (вода содержится в самой нефти в эмульгированном состоянии), то в начальный период горения вода более или менее равномерно будет распределена в массе нефти. При нагревании вследствие уменьшения вязкости верхнего слоя нефти капли воды опускаются в глубь слоя жидкости и постепенно накапливаются там, где вязкость нефти сравнительно велика. Одновременно с этим капли воды нагреваются и при достижении определенной температуры (степени нагрева) закипают. Пары воды сильно вспенивают нефть, которая переливается через борт резервуара, т. е. происходит вскипание нефти (точнее вскипание воды, содержащейся в нефти).

Промежуток времени от начала горения до наступления выброса определяется скоростью прогревания нефти и практически равно времени, в течение которого прогретый слой нефти достигает подстилающего слоя воды. Чтобы рассчитать это время, необходимо знать толщину слоя нефти и скорость ее прогревания. В большинстве случаев нужды в таком расчете нет, так как выброс можно легко предупредить, удалив подстилающий слой воды. Рассчитать время наступления выброса, хотя бы приблизительно, необходимо лишь в том случае, когда слив воды невозможен.

Характерными признаками начала выброса являются возникновение вибрации стенок резервуара, сопро-



вождаемое шумом, и возрастание размеров факела пламени. Вскипание возникает гораздо раньше выброса, т. е. тогда, когда еще нет каких-либо определенных данных, дающих возможность точно предсказать момент наступления вскипания. Вскипание зависит от сорта и влажности нефти, высоты свободного борта и т. д. Опыты показывают, что нефть, содержащая 1% воды, вскипает через 45—60 мин от начала горения. Если при этом уровень нефти в резервуаре высок, вскипание с переливанием нефти через борт может периодически повторяться.

Основным признаком начала вскипания является увеличение размеров факела пламени. В некоторых случаях перед началом вскипания возникает сильный шипящий шум. Необходимо также иметь в виду, что вскипание может начаться при подаче на поверхность горящей жидкости воды или пены. В связи с тем, что эффективных мер предупреждения вскипания пока нет, большое значение приобретает оперативность при тушении горящих нефтей в резервуарах.

## ГОРЕНИЕ ПЫЛЕВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ

## VI.1. Свойства, определяющие пожароопасность пылей

Многие технологические процессы, связанные с получением или переработкой пылевидных материалов, являются пожаро- и взрывоопасными. Взрывы промышленных пылей представляют большую опасность, так как часто влекут за собой не только большие материальные убытки, но и гибель людей. По данным зарубежной статистики, в США в 1965 г. на различных производствах, получающих и перерабатывающих пылевидные материалы и порошки, произошло 1173 взрыва, которые причинили убыток 119,4 млн. долларов; при этом погибли 681 человек, 1791 человек получили ранения.

Пыль — это дисперсная система, состоящая из газообразной дисперсионной среды и твердой дисперсной фазы. Пыли по общей классификации коллоидно-дисперсных систем относятся к аэрозолям, в которых дисперсионной средой является воздух, а дисперсной фазой — твердое вещество в раздробленном состоянии (с частицами размером менее 100 мкм).

Пыль может образовываться при механическом измельчении твердых тел, а также при получении порошкообразных и пылеобразных веществ методами кристаллизации и сублимации; может находиться в осевшем и во взвешенном состоянии. Осевшая пыль называется аэрогелем (пыль — гель). Пыль, находящаяся во взвешенном в воздухе состоянии, называется аэрозолем (пыль — аэровзвесь). Аэрогели и аэровзвеси являются гетерогенными системами. Однако аэровзвеси по своим свойствам занимают промежуточное место между аэрогелями и гомогенными газо- и паровоздушными смесями. Аэровзвеси сходны с аэрогелями тем, что обе эти

системы являются гетерогенными, дисперсными системами с одинаковой твердой фазой и поведение их определяется физико-химическими свойствами твердой фазы. С газо- и паровоздушными смесями аэрозвеси сходны тем, что горение большинства из них протекает в виде взрыва, поэтому аэрозвеси, как и газоздушные смеси, характеризуются многими однотипными параметрами. Горение аэрогелей протекает аналогично горению твердых веществ. Поэтому аэрозвеси более пожаро-взрывоопасны, чем аэрогели.

Из свойств аэрозвесей наиболее важными являются: дисперсность, химическая активность, адсорбционная способность, склонность к электризации.

**Дисперсность.** Дисперсностью называется степень измельченности частичек пыли. Так, если кубик объемом  $1 \text{ см}^3$  разбить на  $n^3$  кубиков, то каждый кубик будет иметь ребро  $a = 1/n$  см. Отсюда  $n = 1/a$ . Величина  $n$  называется *степенью дисперсности*. Следовательно, степень дисперсности — это величина обратная диаметру пылинки. Чем больше степень дисперсности, тем меньше диаметр пылинки.

Для частиц неправильной формы вводится понятие *эквивалентного диаметра*. Это диаметр шара, имеющего объем, равный объему средней частицы пыли. Средний диаметр характеризует полидисперсную пыль (пыль, состоящую из пылинок различного диаметра).

Дисперсный состав пыли определяют методами микроскопии, седиментометрии и механического разделения (ситовой и фильтрационный анализ). Наиболее распространенным методом является ситовой рассев, позволяющий определять состав пыли с частицами размером до 40 мкм и выявлять относительное содержание частиц различных размеров. Со степенью дисперсности пыли тесно связана удельная поверхность пыли, которая увеличивается с повышением степени дисперсности пыли (табл. 6).

Как видно из таблицы, величина удельной поверхности частицы  $S_0$  прямо пропорциональна степени дисперсности

$$S_0 = Rn$$

где  $R$  — коэффициент, зависящий от геометрической формы частиц; для шара  $R=1$ , для куба  $R=0,806$ , для цилиндра  $R=0,58-0,86$  и т. д.

Таблица 6. Изменение удельной поверхности вещества при его дроблении

Длина ребра куба $a$ , см	Число частиц	Степень дисперсности, $l$	Удельная поверхность частицы, $\text{см}^{-1}$
1	1	1	6
$1 \cdot 10^{-1}$	$10^3$	10	$6 \cdot 10$
$1 \cdot 10^{-2}$	$10^6$	$10^3$	$6 \cdot 10^3$
$1 \cdot 10^{-3}$	$10^9$	$10^3$	$6 \cdot 10^3$
$1 \cdot 10^{-4}$	$10^{12}$	$10^4$	$6 \cdot 10^4$
$1 \cdot 10^{-5}$	$10^{15}$	$10^5$	$6 \cdot 10^5$

Конфигурация пылинок зависит в основном от рода твердого тела, а не от способа получения пыли. Так, волокнистые материалы (лен, джут, хлопок и др.) образуют пылинки удлиненной формы с малым поперечным сечением.

Степень дисперсности оказывает влияние на все другие свойства пыли. С увеличением степени дисперсности повышается химическая активность пыли, ее адсорбционная способность, склонность к электризации, понижается температура самовоспламенения и величина нижнего концентрационного предела воспламенения.

**Химическая активность.** Под химической активностью понимается способность пыли вступать в реакции с различными веществами, в том числе и в реакции окисления и горения. Химическая активность пыли определяется природой вещества, из которого она образована (качественный и количественный состав и строение молекул вещества), и в большой степени зависит от ее дисперсности. С увеличением дисперсности возрастает химическая активность пыли. Это объясняется тем, что химическая реакция между твердым веществом (пылинками) и газообразным окислителем протекает на поверхности твердого вещества. Скорость реакции зависит от размера поверхности соприкосновения реагирующих веществ, а так как с увеличением дисперсности увеличивается удельная поверхность, химическая активность возрастает. Например, если 500 г каменного угля в кусках сгорает в течение нескольких минут, то 500 г каменноугольной пыли сгорает за доли секунды. Металлы — железо, алюминий, цинк, обычно не горящие при нормальных условиях, в состоянии пудры моментально са-

мовозгораются при контакте с воздухом. Поэтому пудры и порошки этих металлов готовят в среде инертного газа ( $N_2$  или Ar) и перетируют с твердым жиром. Химическая активность зависит от количества дефектов молекулярных и кристаллических структур, число которых в свою очередь зависит от дисперсности и природы вещества.

**Адсорбционная способность.** Твердые частицы пыли способны адсорбировать окружающие пары и газы. *Адсорбцией* называется поглощение паров и газов поверхностью вещества. Различают физическую и химическую адсорбцию. Физическая адсорбция протекает за счет сил межмолекулярного взаимодействия (сил Ван-дер-Ваальса). Физическая адсорбция протекает самопроизвольно, и адсорбируемые пары и газы стремятся полностью занять всю поверхность каждой пылинки.

Величина адсорбированных пылинкой паров и газов зависит от поверхности пылинки и величины дипольного момента молекул адсорбируемых газов и самого твердого вещества, из которого образовалась пыль. Так, энергия взаимодействия между двумя молекулами определяется уравнением

$$U = \frac{2\mu_1\mu_2}{3r^6} \cdot \frac{1}{kT}$$

где  $\mu_1$  и  $\mu_2$  — дипольные моменты молекул соответственно адсорбированного газа и твердого тела;  $r$  — расстояние между молекулами;  $k$  — константа Больцмана;  $T$  — абсолютная температура.

Вещества пористой структуры обладают более высокой адсорбционной способностью. Так,  $50 \text{ см}^3$  сажи могут адсорбировать  $950 \text{ см}^3$  воздуха.

Помимо физической адсорбции на поверхности пылинок протекает хемосорбция — поверхностная химическая реакция паров и газов адсорбируемого вещества с поверхностью твердой пылинки. Хемосорбция основывается на силах валентных и координационных связей.

Физическая и химическая адсорбция сопровождается выделением тепла. Поэтому пыли в состоянии геля могут самонагреваться и самовозгораться. Отмечены случаи самовозгорания газовой сажи при хранении ее в бункерах и мешках, уложенных в штабели.

Адсорбированные на поверхности пылинки, молекулы паров и газов повышают устойчивость аэровзвеси,

увеличивают возможность окисления, ускоряют подготовку пыли к горению. Адсорбция пылью ионов из воздуха способствует ее электризации. Но если пыль адсорбирует негорючие газы ( $N_2$ ,  $CO_2$ ), ее пожарная опасность уменьшается, понижается склонность пыли к самовозгоранию, повышается температура самовоспламенения, снижается склонность пыли ко взрыву. Это явление находит практическое применение на объектах народного хозяйства.

**Склонность пыли к электризации.** При размоле твердых веществ, транспортировании их по пылепроводам и при движении пыли по воздуху пылинки способны электризоваться.

*Электризацией* называется способность пыли приобретать заряды статического электричества. Электризация пылинок происходит: в результате адсорбции ионов газов из воздуха, где пыль находится во взвешенном состоянии; при трении пыли о твердую поверхность или о воздух; при дроблении и измельчении твердого вещества. Так, заряды зерна в дробилках достигают 10—11 кВ, а на вальцах 5—7 кВ. Знак заряда, приобретаемый пылью, зависит от диэлектрической постоянной пыли и того тела, о которое происходит трение. Величина заряда статического электричества зависит от скорости движения пыли (силы трения), степени дисперсности пыли, величины удельного электрического сопротивления  $\rho$  и от влажности пыли и воздуха. Чем больше скорость движения пыли и больше степень дисперсности, тем больше величина заряда статического электричества. Например, потенциал заряда пыли каменного угля дисперсностью 200 мкм при скорости движения пылевоздушной смеси 2,25 м/с составляет 6 кВ. При увеличении скорости движения до 3,5 м/с потенциал заряда возрастает до 7,5 кВ.

При транспортировании аэрозвеси по трубопроводу потенциал зарядов изменяется по его сечению. Наиболее низкий потенциал наблюдается вблизи стенок трубопровода, а наиболее высокий — на расстоянии 2 см от стенок.

По величине удельного электрического сопротивления можно судить об опасности электризации пыли. При удельном электрическом сопротивлении меньше  $10^6$  Ом·см пыль практически малоопасна в отношении электри-

зации. Эффективным методом борьбы с накоплением зарядов статического электричества является повышение относительной влажности воздуха. При влажности воздуха 70% электризация пыли опасности уже не представляет, однако во многих случаях такую влажность в условиях производства поддерживать невозможно, так как она может оказывать вредное воздействие на качество изделий. Основным и обычно эффективным мероприятием обеспечения безопасности в этих случаях может быть тщательное заземление и соединение всех металлических частей устройства как неподвижных, так и движущихся.

Пожарная опасность аэрогелей характеризуется температурой воспламенения, температурой самовоспламенения, температурой самонагрева, которая определяет склонность пыли к самовозгоранию.

Температура воспламенения аэрогеля — это та наименьшая температура, при которой пыль, окисляясь и разлагаясь, выделяет достаточное для воспламенения от источника зажигания количество газообразных и парообразных продуктов. При этом горение их продолжается после удаления источника зажигания. При воздействии на пыль — гель определенного количества тепла она нагревается до температуры воспламенения, при которой начинается ее разложение, сопровождаемое выделением тепла. Образующиеся пары и газы воспламеняются и сгорают, при этом выделяется тепло, которое в дальнейшем активизирует процесс горения.

Таким образом, для воспламенения пыли большое значение имеет интенсивность и количество подводимого источником зажигания тепла, а также масса пыли-геля, временно нагретого источником зажигания до температуры воспламенения, так как горение возникает лишь тогда, когда тепловыделение, обусловленное экзотермическими реакциями, больше теплопотерь. Температура воспламенения веществ может изменяться в зависимости от ряда факторов. С увеличением степени дисперсности температура воспламенения понижается. Увеличение влажности приводит к повышению температуры воспламенения целлюлозных и полимерных пылей.

Процентное содержание кислорода в воздухе также влияет на величину температуры воспламенения. Для целлюлозных и полимерных пылей с увеличением кон-

центрации кислорода температура воспламенения понижается, а увеличение концентрации  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  приводит к ее повышению. Для металлических пудр и порошков наоборот. Например, порошки тория, урана, церия, титана будут иметь более низкую температуру воспламенения в водяном паре или атмосфере  $\text{CO}_2$ .

Для аэрогелей важным параметром является температура тления. В процессе нагрева пыли при определенной температуре образуются на некоторых участках обугленные продукты реакции, которые при дальнейшем нагревании переходят в пирофорное состояние и самопроизвольно накаляются до свечения (пыль начинает тлеть). Следовательно, температурой тления называется наименьшая температура разогрева пыли—геля, при которой на отдельных участках ее появляется тление. Тлеющая пыль представляет собой большую опасность, так как при слабом встряхивании тлеющей массы она моментально самовоспламеняется, что обусловлено большим притоком кислорода воздуха. Температура тления зависит так же, как и температура воспламенения, от степени дисперсности пыли, ее влажности, теплоемкости и теплопроводности.

Температура самовоспламенения пыли—геля тоже является весьма важным параметром, характеризующим ее пожарную опасность. Это та наименьшая температура нагрева пыли, при которой резко ускоряются экзотермические реакции, приводящие к пламенному горению. Чем ниже температура самовоспламенения, тем более опасна пыль. Величина температуры самовоспламенения зависит от измельченности пыли. Чем выше степень дисперсности пыли, тем ниже температура самовоспламенения. Температура самовоспламенения полимерных и целлюлозных пылей понижается с увеличением концентрации кислорода в воздухе и с уменьшением влажности пыли.

Многие аэрогели склонны к самовозгоранию — процессу самопроизвольного разогрева до температуры самовоспламенения. Самопроизвольный разогрев аэрогеля возможен при достижении им температуры самонагрева под воздействием внешнего источника тепла, а также в результате физических или биологических тепловых процессов (процессов адсорбции, жизнедеятельности микроорганизмов и т. д.). Продолжительность са-



самоагрегации аэрогеля может быть различной и зависит от разности скоростей тепловыделения и теплоотдачи и от температуры самоагрегации. Чем ниже температура самоагрегации аэрогеля, тем большую опасность в отношении самовозгорания представляет такая пыль.

В процессе самоагрегации полимерных и целлюлозных аэрогелей происходит их обугливание во внутренней части. Образующийся уголь адсорбирует пары и газы и нагревается до тления. Способность этих аэрогелей распространять тление внутри слоя представляет большую опасность тем, что подготавливает к горению большую массу пыли, которая при определенных условиях переходит из состояния тления в пламенное горение на большой поверхности.

Наиболее подвержены микробиологическому самовозгоранию травяная мука, древесная мука и древесные опилки. Тепловыделение этих пылей обусловлено жизнедеятельностью растительных клеток и микроорганизмов, при этом пыль нагревается до температуры разложения и в отдельных местах обугливается. Образующийся уголь адсорбирует пары и газы, нагреваясь до температуры, при которой интенсивно окисляется и начинает тлеть. Металлические пудры и порошки обладают склонностью к химическому самовозгоранию при взаимодействии их с окислителями (кислородом, хлором, бромом). Процесс самовозгорания происходит при обычной (комнатной) температуре. Так, алюминиевая пудра самовозгорается в атмосфере хлора и в парах галоидоуглеводородов со взрывом.

Увлажнение металлических аэрогелей ускоряет процесс самовозгорания, так как пары воды лучше проникают через оксидную пленку металла. На склонность металлических пудр и порошков к самовозгоранию оказывает влияние дисперсность частиц. Например, циркониевая пыль самовозгорается при дисперсности частиц до 3 мкм, пыли с более крупными частицами не самовозгораются. Аэрогели железа, никеля, меди самовозгораются при размере частиц до 0,01—0,03 мкм.

## VI.2. Теория горения аэровзвесей

Аэровзвеси воспламеняются и горят аналогично газозапыльным смесям. Поэтому их пожарная опасность характеризуется такими же параметрами, как и газозапы-

душные смеси: нижним концентрационным пределом воспламенения, минимальным взрывоопасным содержанием кислорода, минимальной энергией зажигания, максимальным давлением взрыва и скоростью нарастания давления.

Склонность аэровзвесей к слипанию частиц и их осаждению существенно отличает их от газо-воздушных смесей. Это свойство обуславливает при других равных условиях меньшую вероятность взрыва аэровзвеси по сравнению с вероятностью взрыва неразделимых газо-воздушных смесей; кроме этого, для воспламенения аэровзвеси требуется более высокая энергия зажигания (на два порядка выше, чем для газо-воздушных смесей).

Под действием источника зажигания происходит воспламенение пыли в элементарном объеме, из которого образуется фронт пламени.

Процесс воспламенения аэровзвеси протекает в соответствии с тепловой или цепной теорией самовоспламенения. Для большинства органических пылей характерно протекание под воздействием источника зажигания подготовительных процессов, как и для твердых веществ. Затем начинается окисление, достигается температура самонагревания и происходит самовоспламенение.

Пламенное горение пылей обусловлено тем, что они выделяют горючие пары или газы в количестве не ниже нижнего концентрационного предела воспламенения.

Образовавшийся фронт пламени распространяется по аэровзвеси с определенной скоростью, которая зависит от ряда факторов

$$u = \frac{\sigma T_s^4}{3600c_0(T_v - T_0)}$$

где  $\sigma$  — коэффициент Стефана — Больцмана, Вт/(м<sup>2</sup>·К<sup>4</sup>);  $T_s$  — эквивалентная температура излучения;  $c_0$  — объемная теплоемкость аэрозоля, Дж/(м<sup>2</sup>·К);  $T_v$  — температура воспламенения частиц, К;  $T_0$  — начальная температура аэрозоля, К.

Скорость распространения фронта пламени возрастает с уменьшением объемной теплоемкости аэровзвеси и повышением ее начальной температуры.

Скорость распространения фронта пламени обратно пропорциональна диаметру частиц аэровзвеси.

Давление при взрыве и скорость его нарастания уменьшаются с увеличением размера пылинок. При круп-

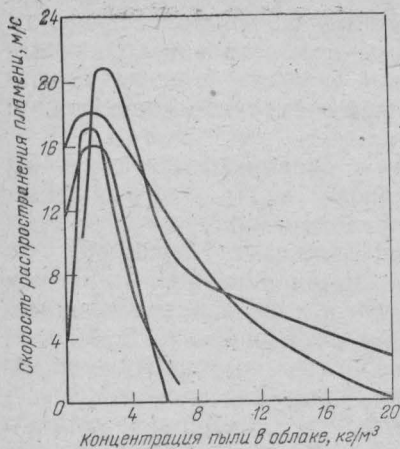


Рис. 39. Зависимость скорости распространения пламени в торфяных пылях разной дисперсности от концентрации пыли в воздухе.

ности пылинок 40—50 мкм нижний концентрационный предел воспламенения и скорость распространения пламени мало зависят от диаметра, но с увеличением крупности частиц резко возрастает нижний концентрационный предел воспламенения и уменьшается скорость распространения пламени.

Скорость распространения фронта пламени зависит от концентрации пыли. Минимальная скорость распространения пламени достигается при концентрации пыли, на много большей стехиометрической. Это свидетельствует о том, что процесс горения пыли несовершенен; сгорают наиболее мелкие частицы пыли, крупные — не успевают разложиться и лишь обугливаются с поверхности. На рис. 39 приведены результаты определения скорости распространения пламени в торфяной пыли. Как видно из рисунка, максимальная скорость распространения пламени в разных аэровзвесах составляет 16—22 м/с при концентрации торфяной взвеси в воздухе 1—2 кг/м³. Если принять, что теоретически для сжигания 1 кг торфа требуется 5 м³ воздуха, то в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции концентрация аэровзвеси должна составлять 0,2 кг/м³.

Скорость распространения пламени при горении пыли зависит от концентрации кислорода в воздухе. С увеличением концентрации O<sub>2</sub> скорость распространения пламени возрастает. Максимальная скорость распространения пламени наблюдается в чистом кислороде.

Температурный режим во фронте пламени и вблизи него аналогичен температурному режиму для газо-воздушных смесей (рис. 40).

Исследование процесса распространения пламени в аэровзвесах угольной пыли показали, что в трубах или

штольнях значительной протяженности возникает ударная волна. Установлено, что при горении каменноугольной пыли скорость распространения ударной волны равна 338 м/с, скорость движения воздуха за ударной волной 30 м/с, скорость пламени 7 м/с, скорость сгоревших газов позади пламени 5 м/с. Этот режим быстрого распространения пламени, до некоторой степени приближающийся к режиму детонации, обусловлен не теплопроводностью или излучением, а сжатием прилегающих к фронту пламени слоев газа и связанным с ним резким повышением температуры. В этом случае процесс распространения взрыва, очевидно, будет определяться свойствами газовой фазы, образовавшейся при сгорании аэрозвесеи.

В условиях производства подобный механизм может наблюдаться при значительных отложениях промышленной пыли, которая обычно имеет высокую степень дисперсности. При возникновении даже самой небольшой локальной вспышки аэрогель быстро переходит во взвешенное состояние, что приводит к образованию вторичного, более сильного взрыва пыли. Взрывная ударная волна опережает фронт пламени, переводя во взвешенное состояние по пути своего движения все большие и большие количества пыли, подготавливая среду для распространения пламени и таким образом усиливает взрывной эффект. Значительное изменение скорости распространения пламени для таких пылей, как каменноугольная, торфяная, древесная, обусловлено различным содержанием в них летучих веществ. На рис. 41 показана зависимость скорости распространения пламени в каменноугольной пыли от содержания в ней летучих веществ и золы. Из рисунка видно, что увеличение содержания летучих компонентов в пыли и уменьшение в ней золы ведет к увеличению скорости распространения пламени.

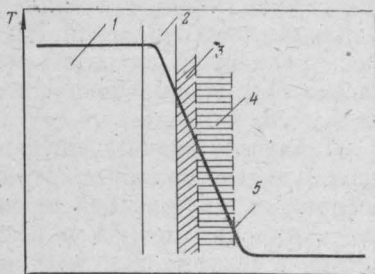


Рис. 40. Температурный режим во фронте пламени при горении пыли: 1 — зона продуктов горения; 2 — фронт пламени; 3 — зона самовоспламенения; 4 — зона термического разложения; 5 — зона предварительного прогрева.

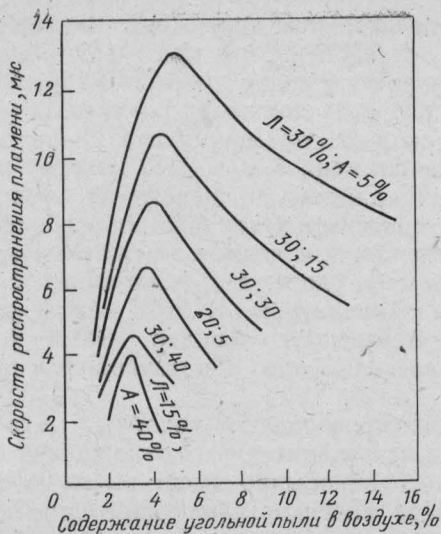


Рис. 41. Зависимость скорости распространения пламени в факеле каменноугольной пыли с различным содержанием летучих (Л, %) и золы (А, %) от содержания пыли в воздухе.

При горении аэрозвесей некоторых веществ газообразные продукты не образуются (например, при горении алюминия), и объем газообразных продуктов после взрыва равен объему газообразных веществ до реакции. В этом случае увеличение давления при взрыве объясняется лишь нагреванием. Например, если газ имел начальную температуру ( $T_0$ ) 290 и давление ( $P_0$ ) 0,1 МПа, то при температуре ( $T_1$ ) 2290 в том же объеме давление будет

$$P_1 = \frac{P_0 T_1}{T_0} = \frac{0,1 \cdot 2290}{290} = 0,78 \text{ МПа}$$

Давление увеличилось в 7,8 раза. Давление, возникающее при взрыве аэрозвесей твердых веществ, можно рассчитать, воспользовавшись методами, описанными в гл. V.

Давление, возникающее при взрыве аэровзвеси, сопровождается волной сжатия, скорость распространения которой в окружающей среде может изменяться от нескольких сантиметров в секунду до нескольких сотен метров в секунду. Быстрое нарастание давления взрыва

является в большинстве случаев достаточным для разрушения и повреждения оборудования.

Пыль-аэрогель можно представить как твердое вещество в состоянии тонкого измельчения. При ее нагревании возникает окисление, которое при определенной скорости реакции переходит в самовоспламенение и горение. Температура самовоспламенения пыли-аэрогеля и процесс горения ее практически не отличаются от температуры самовоспламенения и характера горения твердого вещества.

### VI.3. Пределы воспламенения аэровзвесей

Для быстрого протекания реакции горения должны быть обеспечены следующие условия:

1) необходимое для теплообмена сближение диспергированных частиц;

2) выделение за индукционный период достаточного количества горючих газов, окутывающих газовой пленкой каждую частицу;

3) ускорение тепловыделения от начала развития реакции окисления до критического его значения, при котором начинается самовозгорание вследствие превышения тепловыделения над теплоотдачей в окружающую среду. Горение аэровзвеси возникает в результате воспламенения от высокотемпературного источника зажигания. Воспламенение и распространение пламени по всему объему аэровзвеси происходит только в том случае, если ее концентрация находится в диапазоне концентрационных пределов воспламенения.

Наименьшая концентрация пыли в воздухе (в  $\text{г/м}^3$  или  $\text{кг/м}^3$ ), при которой смесь способна воспламеняться от постороннего источника зажигания с последующим распространением пламени на весь объем смеси, называется нижним концентрационным пределом воспламенения аэровзвеси (НКПВ). Процесс горения аэровзвеси при такой концентрации характеризуется низкими температурой и давлением, а также малой скоростью распространения пламени. Несмотря на это, нижнему пределу воспламенения придают большое значение, так как он характеризует степень пожаро- и взрывоопасности аэровзвесей в производстве, где эти пыли образуются. Нижний предел воспламенения аэровзвеси учитывают

Т а б л и ц а 7. Нижние концентрационные пределы  
воспламенения некоторых пылей

Пыль, ее характер	Выход фракции 70 мкм, %	Технический анализ для фракции 850 мкм		Нижний предел воспламенения, г/м <sup>3</sup>
		влажность, %	зольность, %	
Мучная пыль всасывающих фильтров	32,0	9,3	2,58	30,2
Сенная пыль	17,0	8,19	33,0	55,4
Торфяная пыль из газохранилищ осадительной камеры	65,0	16,5	7,0	17,6
Угольная пыль (Подмосковный бассейн)	57,1	7,8	32,4	114,0
Эбонитовая пыль с вальцового станка	80,0	—	—	7,6

при классификации производств по степени пожарной опасности в соответствии со строительными нормами и правилами. Нижний предел воспламенения аэровзвеси твердых веществ учитывают при расчете безопасных режимов работы установок пневмотранспорта, пылеосаждения и т. п.

В табл. 7 приведены нижние концентрационные пределы воспламенения некоторых пылей.

Каждая аэровзвесь имеет различную дисперсность, зольность и другие особенности, резко влияющие на значение нижнего концентрационного предела воспламенения. При разрешении практических вопросов по профилактике пыльных производств необходимо в каждом отдельном случае определять нижний предел воспламенения аэровзвеси и ее концентрацию в производственных условиях.

Обычно концентрации, соответствующие нижним пределам воспламенения, возможны только в аппаратуре, установках и вблизи них. В производственном помещении концентрации аэровзвесей значительно меньше нижних пределов воспламенения. Если в помещении создается концентрация пыли, равная нижнему пределу воспламенения, то на расстоянии 3—4 м предметы разлить невозможно.

Что касается верхних концентрационных пределов воспламенения аэровзвеси, то они настолько велики, что

в большинстве случаев практически недостижимы. Так, концентрация верхнего предела воспламенения для аэровзвеси сахарной пудры равна  $13\,500 \text{ г/м}^3$ , для торфяной пыли  $2200 \text{ г/м}^3$ . Поэтому в справочной литературе даны только нижние концентрационные пределы воспламенения.

Нижние концентрационные пределы воспламенения, а также способность аэровзвесей воспламеняться и сгорать со скоростью взрыва, непостоянны, они зависят от ряда факторов. Основными факторами, влияющими на взрывчатость аэровзвесей, являются мощность источника зажигания, влажность пыли и воздуха, зольность пыли, дисперсность пыли, состав воздуха, начальная температура пылевоздушной смеси и др.

**Мощность источника зажигания.** Мощность источника зажигания определяется числом активных центров, образуемых при его воздействии в единицу времени на единице поверхности пыли. Чем больше образуется активных центров в единицу времени, тем интенсивнее начнется развитие цепной реакции. С увеличением мощности источника зажигания НКПВ пыли снижается и взрывчатость пыли увеличивается.

Способность аэровзвеси воспламеняться с распространением пламени по всей массе зависит во многом от температуры источника зажигания и размера его нагретой поверхности, соприкасающейся с частицами аэровзвеси. Наименьший нижний концентрационный предел воспламенения пыли будет достигнут при воздействии того источника зажигания, который имеет наиболее высокую температуру и большую поверхность. В табл. 8 приведены величины нижнего концентрационного предела воспламенения аэровзвесей алюминия, крахмала и

Таблица 8. Изменение нижнего концентрационного предела воспламенения пыли в зависимости от мощности источника зажигания,  $\text{кг/м}^3$

Вещество	Накаленное тело (1200 °С)	Электрическая дуга (33 В, 5 А)	Искра индуктора (6,5 В, 3 А)
Крахмал	7,0	10,3	13,7
Сахар	10,3	17,2	34,4
Алюминий	7,0	7,0	13,7



Таблица 9. Минимальная энергия искры, достаточная для воспламенения муки при разных условиях

Сорт муки	Дисперсность муки	Влажность муки	Минимальная энергия воспламенения, мДж
Высший	Несеяная	Сухая	13—14
»	»	13%	280—300
Первый	110 мк	Сухая	11,5—12,5
Второй	Несеяная	»	25
»	»	13%	800—1000

сахара при воздействии различных источников зажигания.

Согласно данным табл. 8, наиболее низкие значения НКПВ получаются при воспламенении пыли более мощным источником зажигания — накаливаемым телом (спираль из платиновой проволоки).

При разработке методики определения минимальной энергии зажигания пыле-воздушных смесей и определения ее значения для различных сортов муки были обнаружены некоторые закономерности. Энергию, выделенную конденсатором при разрядке, рассчитывали по формуле

$$W = CV^2/2$$

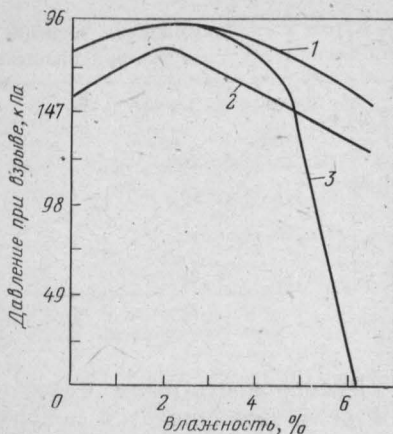
где  $W$  — минимальная энергия воспламенения, мДж;  $C$  — емкость конденсатора, дающего искру при разряде, мкф;  $V$  — напряжение на конденсаторе до пробоя, кВ.

В результате проведенных исследований получены значения (табл. 9) минимальной энергии искровых разрядов, достаточной для воспламенения муки.

Данные таблицы получены при оптимальной концентрации пыли в воздухе (для муки 1-го сорта 158 г/м<sup>3</sup>). Сухую муку получали осушкой ее в сушильном шкафу в течение 20—24 ч при 100 °С. Из табл. 9 видно, что наиболее пожаро- и взрывоопасна сухая мука высшего и первого сортов. Мука, даже при ее естественной влажности (13%), особенно высшего и первого сорта, является в значительной степени пожаро- и взрывоопасной, так как минимальная энергия искры для ее воспламенения значительно меньше энергии фактических искровых разрядов, возникающих при пневмотранспорте муки.

Рис. 42. Влияние влажности на давление при взрыве каменноугольной пыли:

1 — украинский бурый уголь; 2 — кизилковский уголь; 3 — донецкий газовый уголь.



При оценке опасности искровых разрядов статического электричества в пыле-воздушной мучной среде взрывоопасной концентрации рекомендуется считать безопасными разряды с энергией не более 5 мДж.

**Влажность пыли и воздуха.** Вода, содержащаяся в пыли, затрудняет ее воспламенение и распространение пламени. Объясняется это тем, что в процессе нагревания частиц аэрозвеси часть тепла расходуется на испарение воды. Исследования показали, что по мере увеличения влагосодержания воздуха уменьшается интенсивность взрыва торфяной пыли. Влияние влажности по-разному сказывается на взрывчатых свойствах угольных пылей. Из приведенного на рис. 42 графика видно, что пыль донецкого газового угля не взрывоопасна при содержании влаги 6,5%, в то время как пыль украинского и кизилковского углей при этой влажности еще взрывоопасна.

**Зольность пыли.** Под зольностью пыли понимается остаток негорючих частиц твердого вещества. Увеличение зольности пыли приводит к увеличению расстояния между горючими пылинками, поэтому при разложении их не образуется необходимой газо-паро-воздушной смеси, способной воспламениться под действием источника зажигания данной мощности. Вместе с тем, увеличение зольности приводит к увеличению теплопотерь из зоны реакции, что также затрудняет распространение фронта пламени на весь объем пыле-воздушной смеси. Пыль каменного угля с выходом летучих продуктов до 40% при зольности от 15 до 30% не взрывается. Следовательно, чем выше зольность частиц твердого тела, составляющих аэрозвесь, тем меньше ее взрывчатость. Если со-

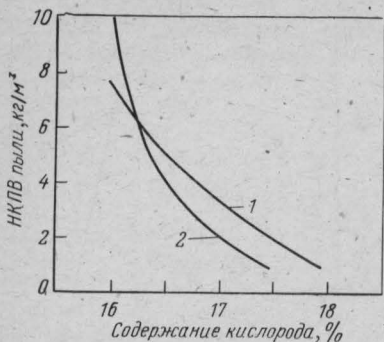


Рис. 43. Зависимость нижнего концентрационного предела воспламенения от содержания кислорода в горючей аэрозвеси:

1 — воздух и водяной пар; 2 — воздух и диоксид углерода.

держания минеральных веществ в пыли 50% и выше, то пыли имеют слабую способность взрываться или вообще не способны взрываться.

**Дисперсность пыли.** С увеличением дисперсности аэрозвеси увеличивается поверхность окисления и скорость химической реакции. С увеличением дисперсности возрастает линейная скорость горения пыле-воздушной смеси, что приводит к уменьшению периода термического распада пылинок и увеличению полноты их сгорания. Поэтому нижний концентрационный предел воспламенения пыли понижается. При взрыве алюминиевой пыли (концентрация  $70 \text{ г/м}^3$ ) различной дисперсности в резервуаре объемом 43 л были получены следующие значения взрывных давлений:

Диаметр пылинок, мк . . . . .	0,3	0,6	1,3
Давление, МПа . . . . .	1,06	0,86	0,77

Высокие взрывные давления алюминиевой пыли можно объяснить ее большой теплотой сгорания.

**Состав воздуха.** Примесь негорючих паров и газов в пылевой смеси снижает ее взрывчатость. Объясняется это тем, что введение негорючих паров и газов снижает концентрацию кислорода в смеси, а согласно закону действия масс для гетерогенных систем, скорость химической реакции пропорциональна только концентрации кислорода. На рис. 43 показана зависимость нижнего концентрационного предела воспламенения торфяной аэрозвеси от содержания кислорода в смеси. Содержание кислорода изменяли введением диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ) или водяного пара. При содержании кислорода в воздухе ниже 16% торфяная аэрозвесь не воспламеняется.

**Начальная температура пыле-воздушной смеси.** С повышением начальной температуры смеси уменьшается количество кислорода в единице ее объема. Скорость химической реакции при этом уменьшается, а следовательно, нижний концентрационный предел воспламенения аэрозвеси повышается. Ниже приведены результаты исследований взрываемости торфяной аэрозвеси при различных температурах:

Температура, °С . . . . .	10	25	200	300
Содержание кислорода, кг/м <sup>3</sup> . . . . .	0,29	0,27	0,17	0,14
Максимальное взрывное давление, МПа . . . . .	0,25	0,22	0,16	0,12

Концентрация пыли в этих опытах составляла 1,16 кг/м<sup>3</sup>; что соответствовало условиям наибольшего взрывного давления.

В зависимости от величины нижнего концентрационного предела воспламенения пыли разделяют на два класса: взрывоопасные НКПВ  $\leq 65$  г/м<sup>3</sup> и пожароопасные НКПВ  $> 65$  г/м<sup>3</sup>. Чем меньше величина нижнего концентрационного предела пыли, тем больше вероятность образования взрывоопасных концентраций. Согласно СНиП II-М. 2—72 (Производственные здания промышленных предприятий. Нормы проектирования), производства, в которых получают, выделяются горючие пыли с нижним концентрационным пределом до 65 г/м<sup>3</sup>, являются взрывоопасными; более 65 г/м<sup>3</sup> — пожароопасными.

## ГОРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

## VII.1. Состав и свойства твердых горючих веществ

Химический состав твердых горючих веществ очень разнообразен. Большинство из них относится к классу органических веществ, состоящих в основном из углерода, водорода, кислорода и азота. В состав многих органических веществ входят также хлор, фтор, кремний и другие химические элементы. Значительно меньшее количество твердых горючих веществ относится к классу неорганических веществ. Среди них — металлы (калий, натрий, магний, алюминий, титан и др.), металлоиды (сера, фосфор, кремний), а также их соединения.

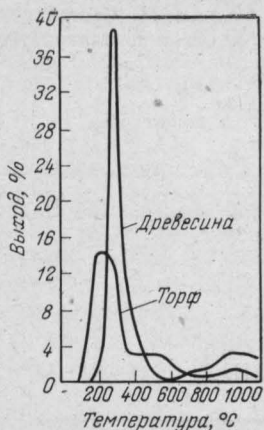
В условиях большинства пожаров горят твердые вещества, которые широко используются в народном хозяйстве и быту. К ним в первую очередь относятся материалы, изготовленные на основе целлюлозы (табл. 10), древесина, хлопок, хлопчатобумажные ткани, бумага; на основе углеводов и их производных — резина, пластмассы, химические волокна и ткани из них; продукты питания — зерно и зернопродукты, жиры, сахар и т. д.

Целлюлозные материалы, как видно из табл. 10, содержат кислород, который участвует в процессе горения так же, как кислород воздуха. Поэтому объем воздуха, теоретически необходимого для их горения, значительно меньше, чем для горения горючих веществ, в состав которых кислород не входит. Этим же объясняется низкая теплота сгорания целлюлозных материалов и способность их к тлению. Полости и поры волокнистых и пористых целлюлозных материалов, кроме того, заполнены воздухом, что способствует их горению. Горение таких веществ происходит без образования сажи.

Характерным свойством целлюлозных материалов является их способность при нагревании разлагаться с

Рис. 44. Выход газообразных продуктов разложения древесины и торфа.

образованием паров, газов и углеродистого остатка. Количество образующихся при этом газообразных продуктов (летучих) и их состав зависят от температуры и режима нагревания горючих веществ. Из рис. 44 видно, что разложение древесины и торфа начинается при разной температуре. Так, торф начинает разлагаться уже при 100—105 °С, заметное разложение протекает при 150 °С. Медленное разложение древесины начинается при 160—170 °С, а заметный выход газообразных продуктов происходит при 250—300 °С.



При начальной температуре разложения твердых веществ скорость образования газообразных продуктов небольшая, с повышением температуры она увеличивается. При дальнейшем повышении температуры скорость выделения газообразных продуктов уменьшается, приближаясь к некоторому минимальному значению. Таким образом, газообразные продукты при нагревании твердых веществ образуются в определенном интервале температур и с переменной скоростью, причём при разложении разных горючих материалов выделяется различное количество газообразных продуктов. Так, при разложе-

Т а б л и ц а 10. Состав целлюлозных материалов

Горючий материал	Элементный состав, %				Содержание влаги и золы, %	
	С	Н	О	N	W	A
Древесина						
дуб	46,08	5,50	38,18	1,14	7,0	2,1
сосна	46,00	5,50	39,2	0,90	7,0	1,4
Солома	39,06	4,70	42,2	1,04	8,0	5,0
Хлопок	42,40	5,92	46,6	0,58	4,0	0,5

Таблица 11. Состав неконденсирующихся газов, образующихся при различной температуре разложения древесины

Состав газов	Температура разложения древесины, °С					
	200	300	400	500	600	700
Выход газов на 100 кг древесины, м <sup>3</sup>	0,4	5,6	9,5	12,8	14,3	16,0
Состав, % (об.)						
CO <sub>2</sub>	75,00	56,07	49,36	43,20	40,98	38,56
CO	25,00	40,17	34,00	29,01	27,20	25,19
CH <sub>4</sub>	—	3,76	14,31	21,72	23,42	24,94
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	—	—	0,86	3,68	5,74	8,50
H <sub>2</sub>	—	—	1,47	2,34	2,66	2,81

нии 1 кг древесины выделяется 800 г газообразных продуктов и образуется 200 г древесного угля, при разложении 1 кг торфа выделяется 700 г газообразных продуктов, а хлопка — 850 г.

Состав газообразных продуктов разложения не постоянен, он изменяется в зависимости от температуры разложения твердых веществ. При низких температурах преобладает диоксид углерода и водяной пар, при более высоких образуются горючие газы: водород, метан, и др. В табл. 11 приведен состав неконденсирующихся газов, образующихся при различной температуре разложения древесины.

В табл. 12 приведен полный состав продуктов, получающихся при разложении березовой древесины. Если из них исключить уголь, то на оставшиеся 68,2% (масс.) приходится газообразные продукты, из которых около 30% являются негорючими (вода и диоксид углерода), около 38% — горючими. В табл. 12 приведено также количество тепла, выделяющегося при горении угля и газообразных продуктов, полученных при сухой перегонке древесины без доступа воздуха.

Суммарное количество выделенного тепла при горении 1 кг древесины равно теплоте сгорания древесины. Согласно данным, приведенным в табл. 12, теплота сгорания березовой древесины равна 18 343,3 кДж/кг. При горении древесины в условиях пожара количество образующегося угля несколько меньше и составляет 20% от

массы древесины. Состав угля не постоянен и изменяется в зависимости от температуры разложения. Так, при 150°C уголь, образующийся при разложении древесины, содержит 51,7% С, 5,9% Н<sub>2</sub> и 42,4% связанного кислорода, а при 450°C — 84,9% С, 3,1% Н<sub>2</sub> и 12% О<sub>2</sub>.

Разложение целлюлозных материалов сопровождается выделением тепла, поэтому при малой скорости теплоотвода возможно самонагревание и горение их. Самый высокий тепловой эффект разложения (1088 Дж/кг) у древесины, поэтому надо следить, чтобы она не нагревалась в больших массах (при плотной укладке) выше 100°C. Несколько иные свойства имеют полимерные материалы; элементарный состав некоторых из них приведен в табл. 13.

Полимеры отличаются высоким содержанием углерода, и большинство из них не содержит кислорода. Поэтому для их горения необходим значительный объем воздуха (10—12 м<sup>3</sup>/кг). Горение полимеров происходит с образованием продукта неполного сгорания — сажи.

При нагревании полимеры ведут себя по-разному. Большинство из них при нагревании плавится и образует в процессе горения на поверхности жидкий слой. На вертикальных и наклонных поверхностях горения жид-

Таблица 12. Теплота сгорания продуктов сухой перегонки березовой древесины

Продукты сухой перегонки березовой древесины	Выход на 100 кг абсолютно сухой древесины (В), кг	Теплота сгорания, кДж	
		1 кг (z)	$\frac{B(z)}{100}$ кг
Уголь	31,80	32154,6	10225,0
Смола	15,80	29642,5	4683,5
Уксусная кислота	7,08	14276,9	1010,8
Метиловый спирт	1,60	22231,9	355,7
Ацетон	0,19	32489,5	61,7
СО <sub>2</sub>	9,96	—	—
СО	3,32	10173,9	337,7
СН <sub>4</sub>	0,54	—	—
С <sub>2</sub> Н <sub>4</sub>	0,19	—	—
Разные органические вещества	10,03	16202,9	1668,9
Вода	19,49	—	—
Итого . . .	110,00	—	18343,3



Т а б л и ц а 13. Элементный состав некоторых полимерных материалов, %

Полимерный материал	С	Н	О	N
Изопреновый каучук	88,25	11,75	—	—
Капролактам	63,7	9,75	14,2	12,35
Натуральный каучук	88,25	11,75	—	—
Полипропилен	85,4	14,6	—	—
Полиакрилаты	55,9	6,9	37,2	—
Полиэтилен	85,8	14,2	—	—
Фенолформальдегидная смола	78,8	5,05	16,15	—

кий слой удерживаться не может и стекает. Поэтому на таких поверхностях горения слой жидкости имеет постоянную толщину, которая не превышает 1—2 мм. Стекающая жидкость образует на полу помещения или на поверхности земли слой в несколько сантиметров, который, растекаясь, распространяет горение на негорящие еще предметы. Например, во время пожара складов каучука жидкий слой через дверные проемы выходил даже за пределы здания склада. На горизонтальных поверхностях горения, когда нет условий стекания жидкого слоя, он постепенно растет, достигая своей постоянной для каждого вещества величины. Так, при горении каучука СКИ-3 такой слой достигает 6—8 мм.

Неорганические твердые горючие вещества — металлы, металлоиды и их соединения при нагревании почти все плавятся, и над поверхностью образуется слой паров.

Как и при горении жидкостей, массовую скорость выгорания твердых веществ относят к единице поверхности горения, т. е. поверхности горючего вещества, с которой в данный момент времени в зону горения поступают пары и газы. Такая массовая скорость выгорания твердых веществ называется удельной. Удельная массовая скорость выгорания не зависит от величины поверхности твердых веществ и изменяется в зависимости от температуры и влажности веществ (табл. 14).

Практическое определение удельной скорости выгорания твердых материалов очень затруднено, так как поверхность горения многих из них не представляет

ровную плоскость. В связи с этим расчет скорости выгорания ведут на единицу площади пожара, т. е. на единицу площади проекции поверхности горения на горизонтальную плоскость. Такую величину принято называть *приведенной массовой скоростью выгорания* и обозначать  $v_m$ . Эту величину можно определять из опыта на специальной установке, называемой камера-весы. Ниже даны приведенные массовые скорости выгорания некоторых твердых веществ, кг/(м<sup>2</sup>·мин).

Бумага разрыхленная . . . . .	0,48
Древесина (конструкции зданий, мебель) . . . . .	0,84
Пиломатериалы в штабеле . . . . .	7,0—8,0
Резино-технические изделия . . . . .	0,67
Текстолит . . . . .	0,4
Хлопок разрыхленный . . . . .	0,24

Под действием тепла, передаваемого от зоны горения на поверхность твердых материалов, происходит не только выгорание их, но и перемещение фронта пламени по еще негорящей поверхности. Перемещение фронта пламени по поверхности твердых веществ называется *распространением горения* и характеризуется скоростью распространения горения  $v$  (в м/мин)

$$v = l/\tau$$

где  $l$  — расстояние, пройденное фронтом пламени, м;  $\tau$  — время перемещения фронта пламени, мин.

Различают две скорости распространения горения — по вертикальной (вниз и вверх) и горизонтальной поверхности. Однако в расчетах по тушению пожаров практически применяют только скорость распространения по горизонтальной поверхности. На величину ско-

Таблица 14. Удельная массовая скорость выгорания некоторых материалов

Горючие материалы	Удельная массовая скорость выгорания, кг/(м <sup>2</sup> ·мин), при °С			Принимаемая скорость выгорания, кг/(м <sup>2</sup> ·мин)
	500	700	900	
Древесина ( $W=10\%$ )	0,34	0,45	0,65	0,5
Стеклопластик	0,74	0,90	1,10	1,0
Каучук СКИ-3	0,45	0,85	—	1,12

рости распространения горения влияет много факторов: состояние поверхности вещества, интенсивность излучения зоны горения, направление и скорость ветра и др.

Твердые материалы при хранении на открытой местности и в зданиях располагают, как правило, не сплошным слоем, а с разрывами, достигающими иногда нескольких метров. Однако в условиях пожара такие разрывы не могут предотвратить распространение горения. Поэтому, определяя скорость распространения горения во время пожара, при расчете расстояния, пройденного фронтом горения в данном направлении, учитывают и разрывы между скоплениями горючих материалов, если они не препятствовали распространению горения.

Таким образом, скорость распространения горения в условиях пожара отличается от скорости распространения горения по поверхности твердого горючего вещества. Ниже приведены наблюдаемые скорости распространения горения в условиях пожара при горении различных материалов, м/мин:

Бумага в рулонах . . . . .	0,27
Резиновые технические изделия . . . . .	1,10
Синтетический каучук . . . . .	0,40
Текстильные изделия . . . . .	0,38
Штабели торфоплит . . . . .	1,00
Штабели досок ( $W=8-10\%$ ) . . . . .	4,00

## VII.2. Горение древесины

Древесина является самым распространенным горючим материалом в условиях пожара. По структуре она представляет собой пористый материал с множеством ячеек, заполненных воздухом. Стенки ячеек состоят из целлюлозы и лигнина. Объем пустот в древесине превышает объем твердого вещества, что можно видеть из приведенных в табл. 15 данных.

Характер строения древесины определяет весьма низкую ее теплопроводность и связанные с нею быструю воспламеняемость и медленный прогрев внутренних слоев. При соприкосновении древесины с источником воспламенения, например пламенем, происходит быстрое нагревание тонкого поверхностного слоя ее, испарение влаги и затем разложение. Продукты разложения древесины, полученные при температуре ниже  $250^{\circ}\text{C}$ , содержат в основном водяной пар, диоксид углерода  $\text{CO}_2$  и

Таблица 15. Объем твердого вещества и пустот древесины

Показатели	Береза	Дуб	Ель	Сосна
Масса 1 м <sup>3</sup> плотной древесины, кг/м <sup>3</sup>	560	650	420	460
Объем твердого вещества, %	37,4	43,4	28,0	30,7
Объем пустот, %	62,6	56,6	72,0	69,3

немного горючих газов, поэтому гореть не способны. Продукты разложения, полученные при 250—260 °С, содержат большое количество оксида углерода СО и метана и становятся горючими. Они воспламеняются от источника зажигания (пламени) и с этого момента древесина начинает самостоятельно гореть.

Как и у жидкостей, наименьшая температура древесины, при которой продукты разложения способны воспламеняться от источника зажигания, называется *температурой воспламенения* древесины.

Температуру воспламенения древесины и других твердых материалов определяют на приборе, показанном на рис. 19.

Температура воспламенения древесины зависит от степени ее измельчения. Так, температура воспламенения сосновой древесины 255 °С, а сосновых опилок 230 °С.

После воспламенения температура верхнего слоя древесины повышается за счет тепла, излучаемого пламенем, и достигает 290—300 °С. При этой температуре выход газообразных продуктов максимальный (см. рис. 44) и высота факела пламени наибольшая. В результате разложения верхний слой древесины превращается в древесный уголь, который в данных условиях гореть не может, так как кислород, поступающий из воздуха, весь вступает в реакцию в зоне горения пламени. Температура угля на поверхности к этому времени достигает 500—700 °С. По мере выгорания верхнего слоя древесины и превращения его в уголь нижележащий слой древесины прогревается до 300 °С и разлагается. Таким образом, пламенное горение древесины при образовании на ее поверхности небольшого слоя угля еще не прекращается, однако скорость выхода продуктов разложения начинает уменьшаться. В дальнейшем рост слоя

угля и уменьшение выхода продуктов разложения приводят к тому, что пламя остается только у трещин угля, и кислород может достигать поверхности угля. С этого момента начинается горение угля и одновременно продолжается горение продуктов разложения. Толщина слоя угля, которая к этому моменту достигает 2—2,5 см, остается постоянной, так как наступает равновесие между линейной скоростью выгорания угля и скоростью прогрева и разложения древесины. Одновременное горение угля и продуктов разложения древесины продолжается до тех пор, пока не превратится в уголь вся древесина. После этого выход газообразных продуктов разложения древесины прекращается, а продолжается только горение угля.

Таким образом, процесс горения древесины состоит из двух фаз: пламенного горения и горения угля. Между ними имеется переходная фаза, характеризующаяся одновременным протеканием двух фаз.

В условиях пожара основную роль играет первая фаза, так как она сопровождается выделением большого объема нагретых до высокой температуры продуктов сгорания и интенсивным излучением (пламя). Все это способствует быстрому распространению горения и увеличению площади пожара. Поэтому при тушении пожаров в первую очередь стараются ликвидировать очаги, где протекает первая фаза горения.

### **VII.3. Горение металлов**

Металлы отличаются от других твердых горючих веществ тем, что на их поверхности в процессе окисления образуются твердые оксиды, пленка которых препятствует прямому контакту реагирующих веществ. Опыты по возгоранию металлов показали, что некоторые из них (Fe, Al, Zn, Sn) в компактном состоянии способны гореть только в виде кусочков, проволочек, фольги, ленты. В виде же порошка они способны даже самовозгораться и гореть в большой массе. Другие металлы (K, Na, Li) способны возгораться и гореть в компактном состоянии и в большой массе.

На способность металлов возгораться и гореть большое влияние оказывают химические и физические свойства как самих металлов, так и их оксидов. Особенно

Таблица 16. Свойства летучих металлов в их оксидов

Металлы	Температура, °С			Оксиды металлов	Температура, К	
	плавления	кипения	воспламенения		плавления	кипения
Li	179	1370	190	Li <sub>2</sub> O	1610	2500
Na	98	883	114	Na <sub>2</sub> O	920	1277
K	64	760	69	K <sub>2</sub> O	527	1477
Mg	651	1107	623	MgO	2800	3600
Ca	851	1482	550	CaO	2585	3527

большое влияние на возгораемость и характер горения оказывают температуры плавления и кипения металлов и их оксидов. По этим физическим свойствам металлы подразделяются на летучие и нелетучие.

Все эти металлы имеют низкую температуру плавления и при горении находятся в жидком состоянии. Температура кипения их (кроме калия) ниже температуры плавления оксидов, поэтому на жидком металле могут находиться твердые оксиды.

При контакте металлов с источником зажигания, например с пламенем, они нагреваются и окисляются. Оксиды всех металлов, приведенных в табл. 16, пористы и не способны изолировать поверхность металла от дальнейшего окисления, а следовательно, и нагревания. Через некоторое время металл расплавляется и начинает испаряться. Пары его диффундируют сквозь пористый твердый оксид в воздух. Когда концентрация паров в воздухе будет достаточная для воспламенения, возникает горение. Зона диффузионного горения (короткое пламя) устанавливается вблизи поверхности оксида, и большая часть теплоты реакции передается металлу, в результате этого он нагревается до температуры кипения. Кипение металла вызывает разрыв корки оксида и более интенсивное горение.

Так как температура горения летучих металлов превышает температуру кипения их оксидов, последние находятся в зоне горения в газообразном состоянии. Из зоны горения пары оксидов диффундируют как в твердую корку оксидов, так и в воздух, где они, охлаждаясь, конденсируются и превращаются затем в мельчайшие твердые частицы оксида — дым. Образование белого

Таблица 17. Свойства нелетучих металлов и их оксидов

Металлы	Температура, °С			Оксиды металлов	Температура, °С	
	плавления	кипения	воспламенения		плавления	кипения
<i>Нерастворимые оксиды</i>						
Al	660	2500	1000	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2050	3527
Si	1412	3309	—	SiO <sub>2</sub>	1610	2727
<i>Растворимые оксиды</i>						
Ti	1677	3277	300	TiO <sub>2</sub>	1855	4227
Zr	1852	4477	500	ZrO <sub>2</sub>	2687	4927

плотного дыма является одним из признаков горения летучих металлов.

Нелетучие металлы имеют свои особенности горения (табл. 17).

Из данных табл. 17 видно, что температура плавления оксидов часто ниже температуры кипения металлов, поэтому они могут находиться на поверхности металла в жидком состоянии. Поэтому оксиды в значительной степени замедляют окисление металлов. Горение этих металлов происходит энергичнее в состоянии порошков, аэрозолей и стружки без образования дыма.

Титан способен образовывать твердый раствор оксида в металле, поэтому у него отсутствует отчетливая поверхность раздела между оксидом и металлом. Кислород воздуха имеет возможность диффундировать через оксид, в результате этого горение может продолжаться, если титан покрыт слоем твердого оксида. Температура горения титана около 3000 °С, т. е. ниже, чем температура кипения его оксида. В связи с этим в зоне горения оксид титана находится в жидком состоянии, поэтому при горении титана плотного белого дыма также не образуется.

## Свойства и пожарная опасность горючих веществ

Горючими являются подавляющее большинство органических веществ. Знание основных физико-химических свойств необходимо для оценки пожарной опасности химических объектов и веществ, анализа причин возникновения пожаров, взрывов и загораний, для правильной постановки профилактической работы по охране химических предприятий от пожаров и взрывов, а также для правильного выбора огнетушительных средств.

Физико-химические свойства и показатели пожарной опасности связаны между собой. Так, низкая температура кипения вещества (физическое свойство) указывает на низкую температуру *вспышки* данного вещества, а высокая химическая активность, особенно по отношению к окислителям, — на низкую температуру *самовоспламенения*.

### Глава VIII

#### ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ А. М. БУТЛЕРОВА И КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

##### VIII.1. Теория химического строения А. М. Бутлерова. Изомерия

Сообщение о теории строения органических веществ А. М. Бутлеров сделал впервые в докладе 19 сентября 1861 г. на съезде немецких естествоиспытателей и врачей в Шпейере. К этому времени было установлено по-



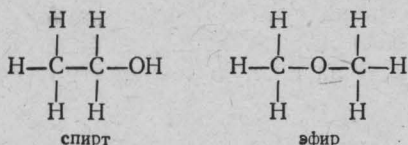
нятие о валентности элементов, а также то, что углерод в своих соединениях имеет постоянную валентность и способен к образованию углеродных цепей.

А. М. Бутлеров на основе анализа и обобщения отдельных фактов и положений создал стройную научную теорию химического строения органических соединений, которую можно сформулировать в виде следующих положений.

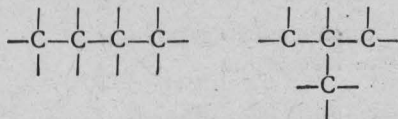
1. Атомы и построенные из них молекулы существуют реально, их химическое строение можно определить экспериментальным путем.

2. Химическое строение — это порядок связи атомов в молекуле, который может быть выражен химической формулой.

3. Свойства веществ зависят не только от того, атомы каких элементов и в каком количестве входят в состав их молекул, но и от того, в каком порядке соединены атомы в молекулах. Например, существуют два вещества одинакового состава  $C_2H_6O$  с различными физико-химическими свойствами: этиловый спирт и диметиловый эфир. Молекулы этих веществ имеют различное строение. Атомы в молекулах спирта и эфира располагаются так



Основываясь на своей теории химического строения, А. М. Бутлеров пришел к выводу, что в молекулах предельных углеводородов, начиная с бутана, возможен различный порядок сочетания атомов. Так, в бутане  $C_4H_{10}$  возможно двойное расположение атомов углерода — в виде прямой и разветвленной цепи



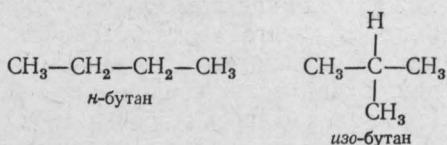
В первом случае каждый атом углерода соединяется с одним (если он крайний) или с двумя атомами углерода; во втором случае появляется атом углерода, сое-

диненный одновременно с тремя атомами углерода\*, что и привело к образованию нового вещества с новыми свойствами. Это вещество было получено А. М. Бутлевым и названо изобутаном.

Таким образом, из одного и того же количества одних и тех же атомов могут образовываться различные вещества, т. е. молекулы вещества имеют одинаковые качественный и количественный составы, молекулярную массу, но различное строение. Такое явление называется *изомерией*, а вещества — *изомерами*. Изомеры обладают различными свойствами. Изомерия присуща всем классам органических соединений. Явление изомерии очень распространено в органической химии. Даже у сравнительно простых соединений углерода существуют многочисленные изомеры. Например, известно больше 20 различных веществ состава  $C_4H_{10}$ , которые резко различаются по физическим и химическим свойствам и даже иногда принадлежат к различным классам соединений.

Существуют два основных вида изомерии — *структурная* и *пространственная (стереоизомерия)*. Наиболее распространенной и изученной является структурная изомерия. Структурная изомерия разделяется на изомерию углеродной цепи и изомерию положения (кратных связей и функциональных групп).

Изомерия углеродной цепи — вид изомерии, характеризующийся порядком связи углеродных атомов, образующих *скелет* молекулы. Например

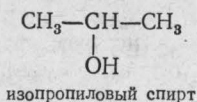
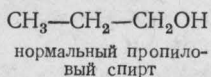


Изомерия положения — это вид изомерии, когда при одинаковом углеродном скелете функциональные груп-

---

\* Атом углерода, соединенный с одним атомом углерода, называется *первичным*, соединенный с двумя атомами углерода — *вторичным*, с тремя — *третичным*, с четырьмя — *четвертичным*. Часто используются термины «вторичный спирт», «атом водорода или галогена находится при третичном или вторичном атоме углерода». Этим определяют место галогена, водорода или гидроксильной группы в молекуле вещества.

пы или кратные связи могут занимать различное положение, например нормальный и изопропиловый спирты



Изомеры имеют различные физико-химические, а следовательно, и пожароопасные свойства. Например

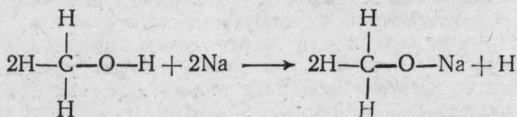
	$t_{\text{кип}}^{\circ\text{C}}$	$t_{\text{самовоспл}}^{\circ\text{C}}$
<i>n</i> -Бутиловый спирт $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	117	345
<i>втор</i> -Бутиловый спирт $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	100	406
<i>трет</i> -Бутиловый спирт $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	82,8	480

Из приведенных данных видно, что изомеры имеют более высокие температуры самовоспламенения и более низкие температуры кипения, чем вещества этого же класса, но нормального строения. Это дает возможность ориентироваться в температурах самовоспламенения веществ и их температурах вспышки, если последние известны для других представителей этого же класса.

Таким образом, изомерия проявляется в различных формах, и в каждом конкретном случае вещества имеют другие, отличные от своего изомера, свойства, а следовательно, и другие показатели пожарной опасности.

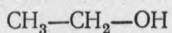
В молекулах органических соединений существует определенный порядок химической связи между атомами, соединенными в соответствии с их валентностью, и они взаимно влияют друг на друга.

Рассмотрим на примерах взаимное влияние атомов. В метиловом спирте имеются четыре атома водорода, однако только один — водород гидроксильной группы — способен замещаться на металл, например

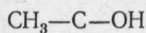


В данном случае на подвижность (реакционную способность) атома водорода оказывает влияние соединенный с ним атом кислорода.

Уксусная кислота и этиловый спирт содержат гидроксильные группы, однако поведение атомов водорода в этих группах различно



этиловый спирт



уксусная кислота

Водород гидроксильной группы уксусной кислоты более подвижен, чем водород гидроксильной группы спирта. Это проявляется в том, что в водных растворах уксусная кислота диссоциирует на ионы. Наличие ионов водорода в водной среде и обуславливает ее кислотные свойства. Спирт не диссоциирует в водных растворах. Большая подвижность атомов водорода гидроксильной группы уксусной кислоты объясняется тем, что в уксусной кислоте имеется соседний с гидроксильной группой атом кислорода, уменьшающий прочность связи между атомами водорода и кислорода в гидроксильной группе.

На основе представлений о взаимном влиянии атомов В. В. Марковников изучил разнообразные реакции присоединения, замещения, отщепления и обобщил полученный экспериментальный материал в знаменитых правилах, носящих его имя.

Раскрытие природы и механизма взаимного влияния атомов в молекулах является и сейчас одной из главных проблем теоретической органической химии.

Исходя из основных положений теории органических соединений А. М. Бутлерова, можно сказать, что основные причины многообразия органических веществ заключаются в способности атомов углерода соединяться друг с другом с образованием цепи и в явлении изомерии.

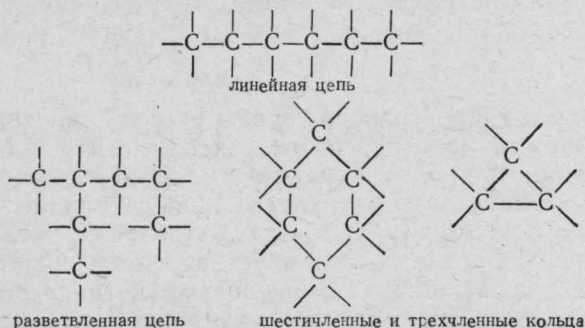
Теория строения прошла сложный путь развития. Почти всегда ее положения подтверждались практикой. Отдельные несоответствия теории способствовали только ее развитию. Как говорил А. М. Бутлеров: «факты, не объясняемые существующими теориями, наиболее дороги для науки, от их разработки следует по преимуществу ожидать ее развития в ближайшем будущем»\*.

\* А. М. Бутлеров. Соч. М., Изд-во АН СССР, 1953, т. 1, с. 380.

## VIII.2. Классификация органических веществ

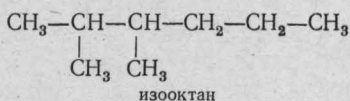
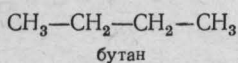
В основу классификации органических соединений положен прежде всего тип углеродной цепи.

Атомы углерода способны соединяться друг с другом, образуя длинные цепи, которые могут быть прямыми, разветвленными, соединенными в кольца

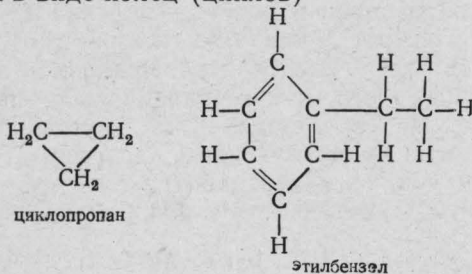


Наряду с атомами углерода в цепи могут входить атомы других элементов. Исходя из строения углеродной цепи, все органические вещества подразделяются на три основных класса соединений: ациклические, карбоциклические и гетеросоединения.

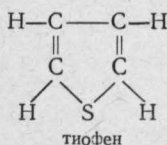
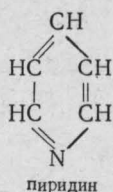
**Ациклические** (алифатические) соединения имеют прямую или разветвленную цепь. В качестве примера можно назвать



**Карбоциклические соединения** — соединения, молекулы которых составлены из углеродных атомов, соединенных в виде колец (циклов)



**Гетеросоединения** — соединения, содержащие в цепи или цикле кроме атомов углерода атомы других элементов



Простейшими органическими соединениями являются углеводороды; в состав их молекул кроме углерода входит только один элемент — водород. Более сложные соединения можно рассматривать как образованные из того или иного углеводорода замещением одного или нескольких водородных атомов другими атомами или атомными группами. Например, класс спиртов можно рассматривать как производное углеводородов, один или несколько водородных атомов которых замещены группой OH.

Ниже приведена схема классификации органических соединений:



Органические соединения всех классов образуют гомологические ряды — это ряды веществ, в которых каждое последующее вещество отличается от предыдущего на группу —CH<sub>2</sub>—. Эта группа атомов называется гомологической разностью. В табл. 18 приведены некоторые

Наименование соединения	Общая формула
Углеводороды	$R^*—H$
Галоидпроизводные	$R—Hal^{**}$
Спирты	$R—OH$
Альдегиды	$R—C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$
Кетоны	$R—C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow R \end{array}$
Кислоты	$R—C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow OH \end{array}$
Простые эфиры	$R—O—R$
Сложные эфиры	$R—C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow O—R \end{array}$
Нитросоединения	$R—NO_2$

\* R — углеводородный радикал.

\*\* Hal — галоген (хлор, фтор, иод, бром).

показатели пожарной опасности в гомологическом ряду предельных углеводородов.

Из табл. 18 видно, что в гомологическом ряду наблюдаются закономерные изменения свойств:

а) повышается температура кипения, следовательно, повышается и температура вспышки;

б) повышается энтальпия сгорания; при переходе от одного члена гомологического ряда к другому теплота сгорания увеличивается на 660,54 кДж/моль. Это дает возможность вычислить теплоты сгорания для гомологов одного ряда, если известна теплота сгорания хотя бы одного члена ряда;

в) температура самовоспламенения закономерно понижается; при содержании в молекуле более восьми атомов углерода температура самовоспламенения стано-

Таблица 18. Изменение некоторых показателей пожарной опасности гомологического ряда предельных углеводородов

Углеводород и его формула	Температура, °С		Энтальпия сгорания, кДж/моль
	кипения	самовоспламенения	
Метан $\text{CH}_4$	-161,6	537	889,50
Этан $\text{C}_2\text{H}_6$	-88,6	472	1558,30
Пропан $\text{C}_3\text{H}_8$	-42,1	466	2217,90
Бутан $\text{C}_4\text{H}_{10}$	-0,5	405	2875,84
Пентан $\text{C}_5\text{H}_{12}$	36,1	309	3532,93
Гексан $\text{C}_6\text{H}_{14}$	68,7	247	4159,10
Гептан $\text{C}_7\text{H}_{16}$	98,4	223	4812,43
Октан $\text{C}_8\text{H}_{18}$	125,8	217	5464,09
Нонан $\text{C}_9\text{H}_{20}$	150,8	212	6117,43
Декан $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	261	5	6772,19

вится примерно такой же, как и для соединений любых классов нормального строения.

Так как гомологи имеют одинаковое строение молекул, они обладают одинаковыми химическими свойствами. Это позволяет, изучив одного — трех представителей данного гомологического ряда, иметь представление о всем гомологическом ряду.



## СВОЙСТВА И ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ УГЛЕВОДОРОДОВ

## IX.1. Предельные углеводороды

Предельными углеводородами называются соединения, молекулы которых состоят из углерода и водорода, причем атомы углерода связаны между собой простой (одинарной) связью, а их свободные связи насыщены атомами водорода. По сравнению с другими углеводородами предельные наиболее богаты водородом; каждый углеродный атом в молекуле углеводорода соединен с максимально возможным числом водородных атомов, т. е. все его связи как бы «предельно насыщены» водородом. Отсюда и произошло название предельные или насыщенные углеводороды.

Простейшими представителями предельных углеводородов являются

$\text{CH}_4$ метан	$\text{C}_5\text{H}_{12}$ пентан
$\text{C}_2\text{H}_6$ этан	$\text{C}_6\text{H}_{14}$ гексан
$\text{C}_3\text{H}_8$ пропан	$\text{C}_7\text{H}_{16}$ гептан
$\text{C}_4\text{H}_{10}$ бутан	и т. д.

По своему строению эти вещества сходны и отличаются по составу друг от друга на одну или несколько групп  $\text{CH}_2$ . Состав гомологического ряда предельных углеводородов можно выразить общей формулой  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ , где  $n$  — число атомов углерода в молекуле,  $2n+2$  — число атомов водорода.

Физические свойства и некоторые показатели пожарной опасности предельных углеводородов приведены в табл. 19.

Из табл. 19 видно, что с увеличением числа атомов углерода в молекуле соединения плотность его возрастает.

тает, повышается температура кипения, понижается температура самовоспламенения, изменяется агрегатное состояние. Первые четыре углеводорода — газы, следующие — до  $C_{15}H_{32}$  — жидкости, начиная с  $C_{16}H_{34}$  — твердые вещества.

Предельные углеводороды при обычной температуре не окисляются и не вступают в реакцию с другими веществами. Малая химическая активность их объясняется тем, что атомы углерода полностью «насыщены» атомами водорода и не могут поэтому присоединять атомы других элементов. Молекулы предельных углеводородов способны только к замещению атомов водорода атомами других элементов (Cl, Br, F, I) или группой атомов. Предельные углеводороды являются горючими веществами.

В качестве примера рассмотрим свойства метана.

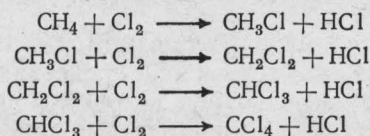
**Метан.** Метан — простейший представитель предельных углеводородов, основной компонент природного газа. Богатые месторождения газа имеются в Баку, Грозном, Дагестане, Западной Украине, близ Саратова, Сибири и в других местах. Его называют также рудничным газом, так как при добыче угля он часто выделяется в шахтах, образуя с воздухом взрывоопасные смеси. Метан непрерывно образуется в природе в результате разложения клетчатки (например, на дне болот), так называемого метанного брожения. Поэтому метан часто

Таблица 19. Физические свойства и некоторые показатели пожарной опасности предельных углеводородов

Углеводороды	Агрегатное состояние при нормальных условиях	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Температура, °С		Теплота сгорания, кДж/кг	Концентрационные пределы воспламенения, % (об.)	
			кипения	самовоспламенения		нижний	верхний
Метан $CH_4$	Газ	0,415	-161,6	537	49 560	5	15
Этан $C_2H_6$	»	0,546	-88,6	472	47 460	2,9	15
Пропан $C_3H_8$	»	0,582	-42,1	466	46 620	2,1	9,5
Бутан $C_4H_{10}$	»	0,600	-0,5	405	45 780	1,9	9,1
Пентан $C_5H_{12}$	Жидкость	626	36,1	309	45 360	1,4	7,8
Гексан $C_6H_{14}$	»	659	68,7	247	44 940	1,2	7,5
Гексадекан $C_{16}H_{34}$	Твердый	775	287,0	—	—	—	—

называют болотным газом. Он образуется также при сухой перегонке дерева и каменного угля.

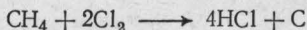
*Физические и химические свойства.* Метан — газ без цвета и запаха, малорастворим в воде, легче воздуха (относительная плотность по воздуху равна  $16/29 = 0,55$ ). Он не способен к реакции присоединения, только атомы водорода могут в нем замещаться атомами хлора, брома, иода и фтора. Если, например, приготовить смесь метана с хлором в закрытом цилиндре, то желто-зеленая окраска хлора будет постепенно исчезать вследствие образования новых соединений. Хлор, реагируя с метаном, постепенно замещает в нем атомы водорода. Эту реакцию, идущую в несколько стадий, можно представить уравнениями



В результате получается смесь хлорпроизводных метана, из которой можно выделить индивидуальные вещества.

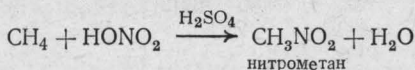
Аналогично протекает реакция метана с бромом, иодом и фтором.

С хлором метан образует смесь, взрывающуюся при действии на нее солнечного света или другого сильного источника света (пламени горящего магния, пламени ацетилена и т. д.). Это объясняется тем, что молекулы хлора, поглощая энергию световых лучей, способны диссоциировать на атомы. Атомы хлора энергично вступают в реакцию с молекулами метана, происходит взрыв, в результате которого образуется углерод и хлористый водород

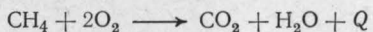


Взрыв смеси метана с хлором может произойти и при ее нагревании до  $150^\circ\text{C}$ . Следовательно, недопустимо совместное хранение баллонов с хлором и метаном.

Взаимодействуя с азотной кислотой, метан образует нитрометан, который нашел широкое применение в промышленности как растворитель



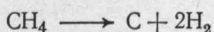
На воздухе метан горит слабосветящимся пламенем с выделением большого количества тепла



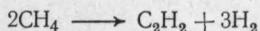
Максимальная температура пламени метана достигает приблизительно 2000 °С. Смесь метана с воздухом взрывоопасна. При взрыве метано-воздушных смесей развивается давление до 706 кПа. Поэтому очень важно в производствах, где возможно образование метана, или в рудниках, где может выделяться природный газ, следить за составом воздуха и в аварийных случаях принимать срочные меры.

Для предупреждения взрыва при аварийном выделении метана и для тушения факела в закрытых объемах обычно используют диоксид углерода  $\text{CO}_2$  или азот. Минимальная концентрация диоксида углерода как огнетушащего средства равна 26% (об.), азота 39% (об.).

При сильном нагревании без доступа воздуха метан разлагается на углерод и водород



Разложение метана может идти с образованием ацетилена



*Получение и применение.* Основной источник получения метана — природный газ, который известен человеку очень давно. Другими источниками получения метана являются газовые отходы крекинга нефти, газы, образующиеся в процессе гидрогенизации твердого топлива и коксования каменных углей.

В нашей стране широко развита добыча природного газа. На газовом топливе работают не только предприятия, расположенные вблизи газовых месторождений, но и удаленные от них за сотни километров. Метан — прекрасное моторное топливо с хорошими антидетонационными свойствами. Сгорает он в цилиндре в большинстве случаев до диоксида углерода и воды. Метан является исходным сырьем для получения ацетилена, водорода, смеси газов  $\text{CO} + \text{H}_2$ , синильной кислоты, галоген- и нитросодержащих соединений. При окислении метана, в зависимости от условий, образуется формальдегид, метиловый спирт (метанол). Хлорированием метана полу-

чают хлористый метил, дихлорметан (хлористый метилен), хлороформ, четыреххлористый углерод. В качестве побочного продукта получают хлористый водород. Действием брома на метан получают его бромпроизводные, например бромистый метил ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ), дибромметан ( $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ) и др. Галогенпроизводные метана нашли применение как растворители, например четыреххлористый углерод, хлористый метилен. Бромхлорметан  $\text{CH}_2\text{ClBr}$  применяют как средство пожаротушения.

Широкое применение нашли продукты нитрования метана — нитрометан и тетранитрометан. Невысокая температура кипения, отсутствие сильного запаха и хорошее растворяющее действие обеспечили нитрометану  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  применение в качестве растворителя нитро- и ацетилцеллюлозы, каучука и смазочных масел. Тетранитрометан  $\text{C}(\text{NO}_2)_4$  является взрывчатым веществом, его используют в смеси с некоторыми ароматическими углеводородами. Кроме того, метан применяют для получения высокосортной сажи, которую используют в резиновой промышленности в качестве наполнителя.

**Гомологи метана.** Гомологи метана широко распространены в природе — входят в состав природных газов и нефти. Большое применение из гомологов нашли сжиженные пропан, изобутан и *n*-бутан. Их используют как топливо в двигателях внутреннего сгорания, в стекольной промышленности, в холодильном деле, а также в производстве компонентов синтетического каучука и многих химикатов (спирта, стирола, нитросоединений и т. д.).

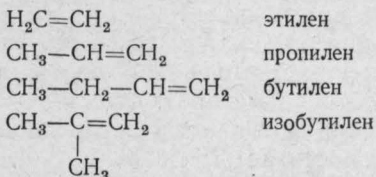
Жидкие и твердые гомологи метана входят в состав нефтепродуктов, например в бензине содержатся углеводороды с числом углеродных атомов от 4 до 12, в керосине от 9 до 16, в дизельном топливе от 15 до 25, в смазочных маслах от 20 до 70.

## IX.2. Непредельные углеводороды

Наряду с предельными существуют непредельные, или ненасыщенные, углеводороды. Эти углеводороды отличаются от предельных строением молекул, а следовательно, и свойствами. Атомы углерода в молекулах непредельных углеводородов не полностью «насыщены» атомами водорода. Это приводит к тому, что между ато-

мами углерода появляется двойная или тройная связь в зависимости от того, сколько атомов водорода не хватает до полного насыщения.

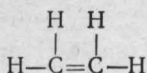
**Непредельные углеводороды с двойной связью.** К непредельным углеводородам с одной двойной связью относятся этилен и его гомологи (общая формула этих углеводородов  $C_nH_{2n}$ )



Физические свойства и некоторые показатели пожарной опасности непредельных углеводородов с одной двойной связью приведены в табл. 20.

Из табл. 20 видно, что с увеличением числа атомов углерода происходит закономерное понижение температуры самовоспламенения и теплоты сгорания и повышение температуры кипения. В качестве примера рассмотрим свойства этилена.

**Этилен.** *Физические и химические свойства.* Этилен  $C_2H_4$  имеет структурную формулу

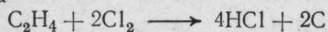


Это бесцветный газ со слабым эфирным запахом, немного легче воздуха ( $d=28/29=0,96$ ), плохо растворим

Таблица 20. Физические свойства и некоторые показатели пожарной опасности непредельных углеводородов (газов)

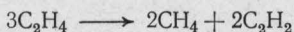
Углеводороды	Агрегатное состояние	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Температура, °С		Теплота сгорания, кДж/кг	Концентрационные пределы воспламенения, % (об.)	
			кипения	самовоспламенения		нижний	верхний
Этилен $C_2H_4$	Газ	1,259	-103,7	540	47 250	3	32
Пропилен $C_3H_6$	»	1,875	-47,7	410	45 780	2,2	10,3
Бутилен $C_4H_8$	»	2,500	-6,2	384	45 360	1,6	9,4

в воде, ядовит. Этилен способен самовозгораться в атмосфере хлора

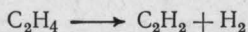


Эта реакция, как правило, протекает со взрывом, особенно, если на приготовленную смесь попадает солнечный свет. Следовательно, совместное хранение баллонов с хлором и этиленом недопустимо. Этилен, как и все углеводороды, является горючим веществом. В отличие от метана он горит сильно светящимся пламенем, это обусловлено повышенным содержанием углерода (86% против 75% в метане). Смеси этилена с воздухом при поджигании взрываются с большой силой. Давление при этом достигает 764 кПа.

При нагревании этилена до температуры выше 450°C начинается его разложение



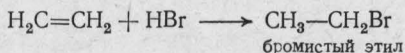
При более высоких температурах распад протекает по схеме



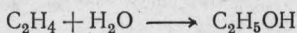
Для предупреждения взрыва при аварийном истечении этилена и тушения факела пламени в закрытых объемах необходимая минимальная концентрация диоксида углерода как огнетушащего средства составляет 42% (об.), а азота 52% (об.). Эти концентрации намного выше, чем минимальные концентрации этих газов, необходимые для тушения метана. Это, вероятно, можно объяснить более широким диапазоном пределов воспламенения этилена.

Характерными химическими реакциями для этилена являются реакции присоединения, окисления и полимеризации.

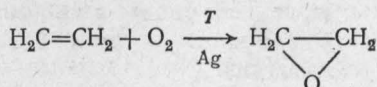
Галогенводороды легко присоединяются к этилену по месту двойной связи, причем водород идет к одному углероду, галоген к другому; двойная связь раскрывается и переходит в простую



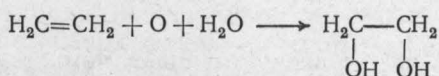
В присутствии катализаторов к этилену может присоединиться вода, в результате реакции образуется этиловый (винный) спирт



В присутствии катализатора (серебро) при 300 °С этилен способен окисляться, образуя оксид этилена

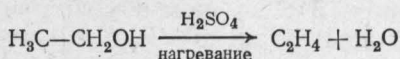


Окисляясь водным раствором марганцевокислого калия, этилен превращается в этиленгликоль (реакция Вагнера)



При давлении приблизительно 98 МПа и нагреве до 200 °С молекулы этилена соединяются друг с другом. При этом образуется твердое вещество с более крупными молекулами, содержащими до тысячи групп  $\text{CH}_2$  и не имеющими двойных связей, — полиэтилен, или политен. Образование полиэтилена — пример реакции полимеризации.

*Получение и применение.* Этилен получают из продуктов сухой перегонки многих органических веществ. Он содержится в коксовом газе и газах крекинга нефти. Этилен можно получить из этилового спирта, отщепляя от него воду водоотнимающими средствами



Этилен можно получить также в результате расщепления паров этилового спирта при высокой температуре в присутствии катализаторов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др.).

Этилен имеет исключительно важное значение как исходное сырье для получения разнообразных химических веществ. На основе этилена создано производство этилового спирта. Из этилена получают галогенорганические вещества: дихлорэтан, трихлорэтан, тетрахлорэтан, являющиеся хорошими растворителями жиров, масел, органического стекла. Полимеризацией из этилена в одних условиях получают полимеры — полиэтилен (политен), а в других — синтетические смазочные масла, являющиеся основным сырьем для производства незамерзающих при низкой температуре авиационных масел. Помимо указанных продуктов, из этилена получают



этиленгликоль, иприт, этиламин, дибромметан. Последний нашел применение как средство пожаротушения.

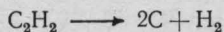
**Непредельные углеводороды с тройной связью.** К непредельным углеводородам с тройной связью относятся ацетилен и его гомологи

$\text{HC}\equiv\text{CH}$	ацетилен
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$	метилацетилен
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	диметилацетилен
и т. д.	

Тройная связь менее устойчива, чем двойная. По этой причине непредельные углеводороды с тройной связью химически активнее непредельных углеводородов с двойной связью. В качестве примера рассмотрим свойства ацетилена.

**Ацетилен. Физические и химические свойства.** Ацетилен — бесцветный газ, имеющий в чистом состоянии слабый эфирный запах. Технический ацетилен имеет неприятный запах, обусловленный примесями фосфористого водорода  $\text{H}_3\text{P}$ , сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$ , аммиака  $\text{NH}_3$ . Ацетилен легче воздуха ( $d=26/29=0,9$ ), растворяется в воде (при  $20^\circ\text{C}$  в объеме воды растворяется 1,03 объема ацетилена). Вода, насыщенная ацетиленом, представляет пожарную опасность. Ацетилен хорошо растворяется в ацетоне (при  $15^\circ\text{C}$  в одном объеме ацетона растворяется 25 объемов ацетилена). Растворимость ацетилена в ацетоне возрастает с увеличением давления. Так, при давлении 1137 кПа в одном объеме ацетона растворяется 300 объемов ацетилена.

Газообразный чистый ацетилен под давлением неустойчив. При давлении более 196 кПа ацетилен способен разлагаться со взрывом (под действием удара или местного нагрева)



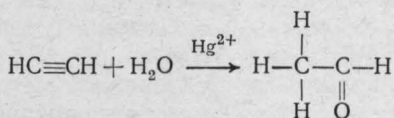
Температура взрыва достигает  $3000^\circ\text{C}$ , давление увеличивается приблизительно в 11 раз. Поэтому ацетилен нельзя хранить в сжатом состоянии, подобно другим газам, в стальных баллонах обычного типа. Для его хранения и перевозки применяют баллоны, наполненные активным углем, пропитанным ацетоном, в котором и растворяют ацетилен под давлением. При таком способе

хранения ацетилен не взрывается даже при давлении 2940 кПа.

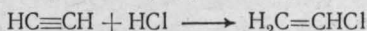
Ацетилен с воздухом образует взрывчатые смеси; пределы воспламенения НПВ — 2%, ВПВ — 81%. Температура самовоспламенения 335°C. При сжигании ацетилена в кислороде развивается высокая температура, достигающая 4000°C. Теплота сгорания 57 960 кДж/м<sup>3</sup>.

Ацетилено-воздушные смеси взрываются с большой силой. Давление взрыва достигает 931 кПа. Для предупреждения взрыва при аварийном истечении ацетилена, а также для тушения факела в закрытых помещениях требуются большие концентрации диоксида углерода как огнетушащего средства: 57% (об.) CO<sub>2</sub> и 70% (об.) N<sub>2</sub>.

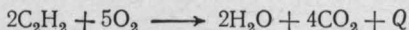
Для ацетилена характерны реакции непредельных углеводородов. В присутствии катализаторов (солей двухвалентной ртути) ацетилен способен присоединять воду с образованием уксусного альдегида (реакция Кучерова):



Ацетилен с хлористым водородом в присутствии силикагеля (гель H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) или при 200°C в присутствии активированного угля образует хлористый винил

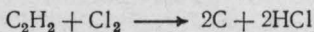


При поджигании ацетилен горит коптящим пламенем, что обусловлено большим содержанием углерода (92,3%). Процесс горения ацетилена можно представить следующим уравнением



От контакта с бромом, хлором и фтором ацетилен самовозгорается, что можно продемонстрировать следующим опытом.

Возьмем цилиндр, заполненный хлором, и осторожно внесем в него стеклянную трубку, по которой поступает ацетилен. Как только трубка окажется в атмосфере хлора, ацетилен, выходящий из нее, загорается. Образуется сильно коптящее пламя. Реакцию горения ацетилена в хлоре можно представить уравнением



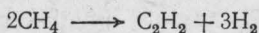
Если в смесь хлора с ацетиленом попадает воздух, происходит взрыв.

Ацетилен способен к полимеризации. При полимеризации ацетилена получается весьма ценный продукт — винилацетилен ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ ). Винилацетилен является промежуточным продуктом для синтеза хлоропрена, из которого получают хлоропреновый каучук. Реакция полимеризации ацетилена может начаться при  $60^\circ\text{C}$ , но более энергично протекает при  $150-180^\circ\text{C}$ . Если при этом процессе тепло полностью не будет отводиться в окружающую среду, температура может подняться до  $500-525^\circ\text{C}$  и произойдет взрывчатый распад ацетилена.

Особенностью ацетилена является то, что водород в его молекуле способен замещаться металлом. Например, при пропускании ацетилена через аммиачный раствор нитрата серебра или хлорида меди (I) образуется ацетиленистое серебро ( $\text{Ag}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ag}$ ) или ацетиленистая медь ( $\text{Cu}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cu}$ ). Эти вещества в сухом виде являются взрывчатыми и очень чувствительными к удару, искре и температуре. Учитывая, что в производственных условиях возможно образование ацетиленистой меди, медь не применяют для изготовления арматуры, баллонов, газовых горелок и т. д. Для этой цели используют только сплавы, в которых количество меди не должно превышать 70%.

*Получение и применение.* Часто на практике ацетилен получают действием воды на карбид кальция ( $\text{CaC}_2$ ). Реакция сопровождается выделением большого количества тепла. Если на карбид кальция воздействовать небольшим количеством воды, то выделяющийся при этом ацетилен может нагреться до температуры самовоспламенения и загореться.

В промышленности ацетилен еще получают термическим разложением метана



Образование ацетилена начинается при  $453\text{ K}$ , а наиболее полное превращение метана в ацетилен происходит при  $1773\text{ K}$ . Побочными продуктами при этом процессе являются этилен, углерод и водород.

Ацетилен вступает в самые сложные реакции, и это дает возможность получать из него разнообразные син-

тетические материалы: жидкие и твердые, упругие и высокопрочные, устойчивые к действию кислот, прекрасные диэлектрики и т. п.

Ацетилен — исходный продукт для получения многих видов пластических масс, синтетических каучуков, волокон (хлорина и нитрона). Ацетилен применяют для получения искусственного альдегида, хлорвинила и винилацетилена (последний используют для получения хлоропренового каучука), а также в качестве горючего при газовой сварке.

### IX.3. Ароматические углеводороды

Ароматические углеводороды — это соединения, в молекулах которых содержится шесть атомов углерода, образующих замкнутый шестичленный цикл, связи которого насыщены только наполовину. Это кольцо называют бензольным ядром или бензольным кольцом.

Основным сырьем для получения ароматических соединений является каменноугольная смола, или деготь — продукты сухой перегонки каменного угля на коксохимических и газовых заводах. В качестве сырья используют также некоторые виды нефти (например, уральскую), содержащие ароматические углеводороды. Для получения ароматических углеводородов может служить и нефть, не содержащая их. Если пропускать нагретые пары такой нефти над катализатором, то они обогащаются ароматическими углеводородами. Этот метод, разработанный академиком Н. Д. Зелинским, называется ароматизацией нефти.

Физические свойства и некоторые показатели пожарной опасности ароматических углеводородов приведены в табл. 21.

Рассмотрим свойства ароматических углеводородов на примере бензола и стирола.

**Бензол.** *Физические и химические свойства.* Бензол  $C_6H_6$  имеет структурную формулу



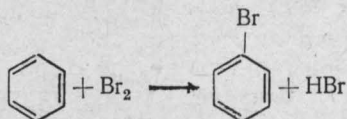
Бензол, легко воспламеняющаяся, подвижная, бесцветная, нерастворимая в воде жидкость со своеобраз-

Т а б л и ц а 21. Физические свойства и некоторые показатели пожарной опасности ароматических углеводородов

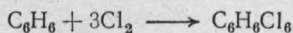
Углеводороды	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Температура, °С					Пределы воспламенения			
		кипения	плавления	вспышки	самовос- пламенения	температурный, °С		концентрационный, % (об.)		
						нижний	верхний	нижний	верхний	
Бензол	880	80,2	5,5	-14	540	-14	12	1,4	8	
Толуол	862	110,6	-95,1	5	536	5	30	1,27	7	
о-Ксилол	881	144,4	-25,2	—	590	24	50	0,93	4,5	
м-Ксилол	864	139,0	-47	29	—	—	—	—	—	
п-Ксилол	861	138,4	13,2	26	595	24	55	1,15	5,53	
Этилбензол	862	136,0	-95	20	420	18	45	0,7	—	
Винилбензол (стирол)	907	146,0	-33	30	—	—	—	1,1	6,1	

ным запахом. Эта жидкость относится к диэлектрикам. Пары бензола ядовиты. Бензол является хорошим растворителем масел и жиров.

Особенности строения бензола обуславливают его специфические химические свойства. В бензоле до известной степени сочетаются свойства предельных и непредельных углеводородов. Наиболее характерными реакциями для бензола являются реакции замещения. Так, бензол легко реагирует с жидким бромом в присутствии катализатора (железа), образуя бромбензол

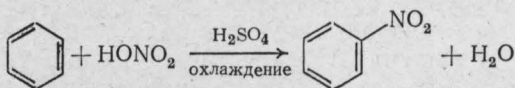


Если на смесь паров бензола с хлором подействовать ультрафиолетовыми лучами, образуется гексахлорциклогексан (гексахлоран)



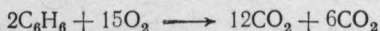
Это вещество является одним из сильнейших средств уничтожения насекомых и вредителей сельскохозяйственных культур.

При действии концентрированной азотной кислоты (в присутствии концентрированной серной кислоты) идет реакция нитрования с образованием нитробензола



При смешивании бензола с окислителями — пероксидом натрия  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , хромовым ангидридом  $\text{CrO}_3$  — происходит разогревание. Очевидно, возможно и загорание. Смесь, состоящая из бензола и бертолетовой соли  $\text{KClO}_3$ , загорается от действия капли серной кислоты.

При поджигании бензол горит сильно коптящим пламенем вследствие большого содержания углерода (92,3%).



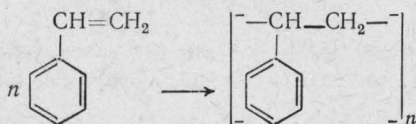
Линейная скорость выгорания бензола со свободной поверхности составляет 30 см/ч.

Пары бензола с воздухом взрывоопасны. При взрыве паровоздушных смесей бензола развивается давление до 784 кПа.

**Применение.** Бензол применяют для получения нитробензола, который в свою очередь является сырьем для получения анилина. Бензол применяют также для получения фармацевтических продуктов (аспирина, пирамидона), взрывчатых веществ (динитробензола), фенола и др.

**Стирол.** *Физические и химические свойства.* Стирол  $C_6H_5-CH=CH_2$  — бесцветная, легковоспламеняющаяся, сильно преломляющая свет жидкость с характерным запахом, нерастворимая в воде, но хорошо растворимая в эфире, спирте и бензоле. Стирол иначе называют винилбензолом.

Основным химическим свойством стирола является его способность к реакции полимеризации, в результате которой образуется высокомолекулярное соединение — полистирол



**Применение.** Применение полистирола в промышленности весьма разнообразно. Поскольку он легко растворяется в дешевых органических растворителях (углеводородах), его успешно применяют для изготовления пленок. В промышленности синтетического каучука стирол используют для совместной полимеризации (сополимеризации) его с изопреном и бутадиеном. Высокие диэлектрические свойства полистирола определяют его широкое применение в качестве электроизоляционного материала. Как любое непредельное соединение стирол легко гидрируется по двойной связи. Процесс гидрирования происходит при 20 °С и давлении до 490 кПа в присутствии никелевого катализатора; при этом стирол превращается в этилбензол, а при дальнейшем гидрировании — в этилциклогексан. При поджигании стирол легко загорается, образуя коптящее пламя вследствие большого процентного содержания углерода.

Все рассмотренные ароматические углеводороды тушатся тонкораспыленной водой и пеной.

#### IX.4. Нефть и нефтепродукты

**Нефть.** Нефтяные месторождения встречаются во многих странах. В Советском Союзе месторождения нефти находятся в Сибири, на Кавказе, в Казахстане (Эмбинский район); в Поволжье, на Дальнем Востоке и в других районах.

*Физические свойства.* Нефть — маслянистая, обычно темная, реже желтая или светлая жидкость, легче воды. Плотность большинства нефтей колеблется от 770 до 960 кг/м<sup>3</sup>. Лишь очень немногие нефти имеют плотность, равную 1,0 или даже немного больше. Чем меньше плотность нефти, тем лучше ее качество, т. е. тем больше содержится в ней бензиновых и керосиновых фракций. По химическому составу нефть представляет собой смесь различных органических соединений, главным образом углеводов.

Нефти разных нефтяных месторождений и даже разных пластов одного месторождения различаются по составу. Однако соотношение углерода и водорода во всех видах нефти на земном шаре приблизительно одинаково. Очень заметно колеблется в нефти содержание серы, входящей в состав ее как в свободном состоянии, так и в виде сложных соединений. Углерода в нефти содержится от 84 до 87%, а водорода 12—14%, остальное приходится на серу и азот.

Показатели пожарной опасности некоторых нефтей приведены в табл. 22.

Таблица 22. Показатели пожарной опасности некоторых нефтей

Нефть	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Температура, °С		Температурные пределы воспламенения, °С	
		испышки	самовос- пламенения	нижний	верхний
Карадагская	831	—21	320	—21	19
Кара-Чухурская	874	34	290	31	80
Шубаинская	916	26	375	22	53
Сураханская					
масляная	888	22	300	18	43
обыкновенная	864	13	270	13	56
отборная	851	12	300	12	60



Таблица 23. Свойства некоторых нефтепродуктов

Нефтепродукты	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Температура, °С		Пределы воспламенения			
		вспышки	самовоспламенения	температурный, °С		концентрационный % (об.)	
				нижний	верхний	нижний	верхний
Бензины							
Бр-1 («Калоса»)	722	-17	350	-17	10	1,1	5,4
авиационный	732	-37	440	-37	-17	1,27	8,04
Керосины							
тракторный	810	28	260	26	65	1,4	7,5
осветительный	840	58	250	57	87	1,4	7,5
Лигроин	760	10	380	2	34	1,4	6,0
Смазочные масла							
машинное	903	200	380	146	191	—	—
веретенное	892	164	280	125	175	—	—
соляровое	892	142	360	116	147	—	—

Нефть является легко воспламеняющейся жидкостью, так как температура вспышки ее лежит в пределах от минус 34 °С до +34 °С. Нефть имеет сравнительно низкую температуру самовоспламенения, лежащую в пределах от 260 до 375 К. Кроме того, она имеет высокую теплоту сгорания (выше 42 000 кДж/кг).

*Применение.* Из нефти путем перегонки получают высокосортные бензины, смазочные масла и керосин. Более сложной переработкой нефтепродуктов получают красители, лекарственные вещества, взрывчатые вещества и т. д. Из газообразных продуктов нефтепереработки, которые богаты непредельными углеводородами, получают самые разнообразные органические вещества: спирты, жидкое горючее, различные полимеры и материалы на их основе (резины, пластмассы и т. д.).

**Нефтепродукты.** Основными продуктами переработки нефти являются бензин, керосин, лигроин, соляровое масло и смазочные масла. Свойства некоторых нефтепродуктов приведены в табл. 23.

Бензин составляет самую легкую фракцию нефти (начальная температура кипения 65—75 °С). Его применяют в основном как моторное топливо для двигателей внутреннего сгорания. Кроме того, бензин исполь-

зуют в качестве растворителя масел, жиров и каучука. Керосин применяют главным образом как моторное топливо для тракторов и реактивных двигателей, а также для бытовых нужд. В настоящее время все больше и больше керосин начинают применять в качестве сырья в химической промышленности. Соляровые масла применяют в качестве топлива для дизельных двигателей, а в смеси с другими продуктами используют как сырье в процессе крекинга. Смазочные масла являются вторым по важности нефтепродуктом после бензина. Их используют для смазки машин и механизмов (двигателей внутреннего сгорания, турбин, станков, электромоторов, динамомашин), при обработке металлов резанием, в электропромышленности (для электрических масляных выключателей), для обогащения руд методом флотации и многих других целей. Смазочные масла подразделяются на три основные группы: веретенные, машинные и цилиндровые.

Большие пожары в резервуарах с нефтепродуктами тушат химической и воздушно-механической пеной, распыленной водой. При тушении небольших пожаров можно использовать и подручные средства (кошму, песок, землю и др.).

**СВОЙСТВА И ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ,  
СОДЕРЖАЩИХ КИСЛОРОД И АЗОТ**

**Х.1. Спирты и простые эфиры**

**Спирты.** Спиртами называют органические вещества, молекулы которых содержат одну или несколько гидроксильных групп, соединенных с углеводородными радикалами. Например,  $\text{CH}_3\text{OH}$  — метиловый спирт; молекула его содержит радикал метил  $\text{CH}_3$  и гидроксил  $\text{OH}$ . В зависимости от того, при каком атоме углерода находится гидроксил, различают первичные, вторичные и третичные спирты. В молекулах первичных спиртов гидроксильная группа находится при первичном атоме углерода, в молекулах вторичных спиртов — у вторичного атома углерода, в молекулах третичных спиртов — у третичного атома углерода

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$       первичный амиловый спирт  
(нормальный)

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$       вторичный амиловый спирт

$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$       третичный амиловый спирт

По числу гидроксильных групп, находящихся в молекуле, определяют атомность спирта. Спирты бывают одно-, двух- трех- и многоатомные

$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$       одноатомный спирт

$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$       двухатомный спирт

$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$       трехатомный спирт

## Предельные одноатомные спирты

Предельные одноатомные спирты можно рассматривать как продукты замещения водородного атома в молекуле предельного углеводорода гидроксильной группой

Углеводороды	Спирты
CH <sub>4</sub> — метан	CH <sub>3</sub> OH — метиловый спирт
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> — этан	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH — этиловый спирт
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> — пропан	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH — пропиловый спирт
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> — бутан	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH — бутиловый спирт
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> — пентан	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH — амиловый спирт

Следует помнить, что водород гидроксильной группы резко отличается по характеру от водородных атомов, непосредственно связанных с атомами углерода. Физические свойства спиртов и показатели их пожарной опасности приведены в табл. 24.

Из таблицы видно, что в гомологическом ряду проявляется общая закономерность: при переходе от низшего члена к высшему возрастает плотность, повышается температура кипения и понижается температура самовоспламенения. Общими свойствами спиртов являются:

замещение атома водорода в гидроксильной группе атомом металла;

замещение атома водорода в гидроксильной группе радикалом с образованием эфиров;

отщепление воды при определенных условиях;

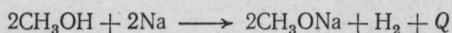
**Таблица 24. Свойства спиртов и показатели их пожарной опасности**

Спирты	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Температура, °C			Температурные пределы воспламенения, °C	
		кипения	вспышки	самовоспламенения	нижний	верхний
Метиловый CH <sub>3</sub> OH	791	64,7	8	464	7	39
Этиловый C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	793	78,4	13	404	11	41
Пропиловый C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	804	97,8	23	370	20	53
Бутиловый C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	809	117,4	34	345	31	60
Амиловый C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	814	138	40	300	38	80

отщепление водорода (дегидрирование) с превращением в альдегид или кетон;

В качестве примера рассмотрим свойства метилового спирта.

**Метиловый спирт (метанол).** *Физические и химические свойства.* Метиловый спирт — легко воспламеняющаяся бесцветная жидкость, смешивающаяся с водой в любом соотношении, а также со многими органическими веществами. Температура замерзания — 97,1 °С. Метиловый спирт очень ядовит, отравление им приводит к потере зрения, а часто даже к смерти. Пары спирта с воздухом образуют взрывчатые смеси. Концентрационные пределы воспламенения: НПВ — 6%, ВПВ — 34,5%. При взрыве паро-воздушных смесей спирта разбивается давление до 725,2 кПа. Метиловый спирт энергично реагирует с металлическим натрием, при этом выделяется водород и образуется метилат натрия



Процесс горения метилового спирта идет по уравнению



Определенную пожарную опасность представляют водные растворы спирта (табл. 25).

**Таблица 25. Показатели пожарной опасности водных растворов метилового спирта**

Концентрация, %	Температура, °С		Температурные пределы воспламенения, °С	
	вспышки	самовоспла- менения	нижний	верхний
85	11	510	10	44
70	18	525	15	49
55	23	545	22	52
40	31	565	30	55
25	46	580	41	62
15	53	600	51	71
10	63	610	60	76
5	Нет	Нет	Нет	Нет

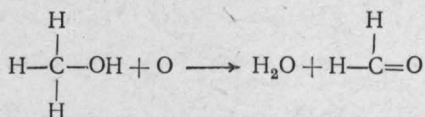
Из данных, приведенных в таблице, видно, что водные растворы, содержащие 25% спирта и более, являются легковоспламеняющимися жидкостями. Это необходимо учитывать при использовании в технологическом процессе водных растворов спирта, а также при его тушении.

Аналогичную пожарную опасность представляют водные растворы этилового спирта.

От контакта с сильными окислителями спирт самовозгорается. Это можно наблюдать на опыте.

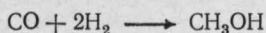
В фарфоровую чашку, опущенную на дно стакана, нальем дымящую азотную кислоту и добавим осторожно из пипетки 5 мл метилового спирта. Происходит энергичное окисление с воспламенением спирта и выделением бурых оксидов азота.

Метиловый спирт самовозгорается при контакте с хромовым ангидридом и перекисью натрия. При обычной температуре метиловый спирт не окисляется кислородом воздуха, но при повышенной температуре в присутствии катализатора образуется муравьиный альдегид



При нагревании с серной кислотой метиловый спирт образует диметиловый эфир (температура кипения 23,6°C).

*Получение и применение.* Получают метиловый спирт в промышленности преимущественно синтезом из оксида углерода и водорода, при нагревании газов до 300—400°C в присутствии катализатора (оксидов цинка, хрома и др.) и под давлением 20—30 МПа



Побочными продуктами синтеза являются: метан, диметиловый эфир, муравьиный альдегид и высшие спирты.

Метиловый спирт является сырьем для получения формальдегида (муравьиного альдегида), необходимого в производстве пластических масс — бакелита, карболита и др. Спирт широко применяют как растворитель и как полупродукт для различных синтезов: диметилсульфида, хлористого метила и др.

## Многоатомные спирты

Наибольшее применение из многоатомных спиртов нашли этиленгликоль и глицерин. Некоторые физические свойства и показатели пожарной опасности их приведены в табл. 26.

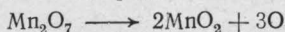
В качестве примера рассмотрим свойства глицерина.

**Глицерин. Физические и химические свойства.** Глицерин — представитель трехатомных спиртов. Это бесцветная, густая, сладкая на вкус жидкость, растворяется в воде. Растворы глицерина в воде имеют низкую температуру замерзания. При реакции с окислителями — перманганатом калия ( $\text{KMnO}_4$ ), перекисью натрия ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ), хлорной известью  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  — глицерин самовозгорается.

Так, если нанести несколько капель глицерина на перманганат калия, то через 1 мин глицерин воспламенится. То, что самовозгорание происходит не сразу, объясняется сложностью процесса взаимодействия. На первой стадии его в результате реакции глицерина с перманганатом образуется марганцовая кислота, которая тут же распадается



Марганцовый ангидрид — неустойчивое вещество. Он разлагается с выделением атомного кислорода



Атомный кислород является сильным окислителем и немедленно реагирует с глицерином, вызывая самовозгорание его.

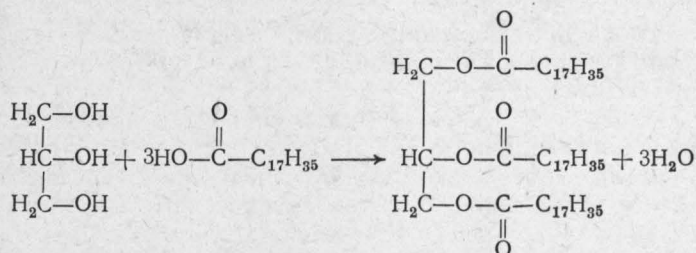
Хранение глицерина с сильными окислителями недопустимо, так как в случае контакта этих веществ может

Таблица 26. Физические свойства и показатели пожарной опасности спиртов

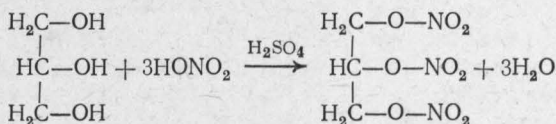
Спирты	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Температура, °С				Температурные пределы воспламенения, °С	
		плавления	кипения	вспышки	самовоспламенения	нижний	верхний
Этиленгликоль $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$	1114	-15,4	197,8	120	380	112	124
Глицерин $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$	1261	17,9	290	200	400	158	240

возникнуть пожар. Аналогично ведет себя с окислителями и этиленгликоль.

Глицерин реагирует со щелочными металлами, образуя глицераты. С кислотами глицерин образует сложные эфиры (жиры). Так, со стеариновой кислотой он дает сложный эфир — глицерид

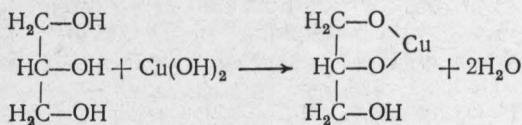


При взаимодействии глицерина с азотной кислотой в присутствии серной образуется тринитроглицерин, который также является сложным эфиром



Тринитроглицерин — одно из сильнейших взрывчатых веществ, взрывается от удара, сотрясения, взрыва запала гремучей ртути, в результате саморазложения. Его применяют для приготовления нитроглицериновых порохов и динамитов.

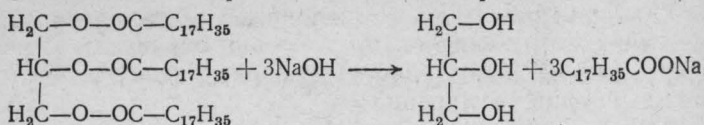
В отличие от одноатомных спиртов глицерин вступает в реакции с гидроксидами тяжелых металлов, например с гидроксидом меди, проявляя при этом слабые кислотные свойства



*Получение и применение.* Глицерин получается в качестве побочного продукта в мыловаренной промышлен-



ности, при переработке растительных и животных жиров, являющихся глицеридами высших жирных кислот

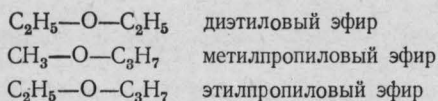


Освоен промышленный способ получения синтетического глицерина из пропилена, который содержится в газах крекинга нефти.

Глицерин в основном используют для производства тринитроглицерина и глифталевых смол (глифталея). Глифталеи характеризуются высокой теплостойкостью, неплавкостью и хорошими диэлектрическими свойствами, их широко применяют в производстве слюдяной изоляции — так называемых миканитов. Большая вязкость, маслянистая консистенция и устойчивость к холоду обуславливают применение глицерина для изготовления мазей и паст, жидкостей для гидравлических прессов, антифризов — незамерзающих жидкостей, применяемых для охлаждения двигателей внутреннего сгорания.

Глицерин широко применяют в парфюмерной промышленности, а также в ликеро-водочной, поскольку обладает сладковатым вкусом и большой вязкостью.

**Простые эфиры.** Простыми эфирами называют органические вещества, молекулы которых состоят из двух углеводородных радикалов, соединенных атомом кислорода



Если радикалы различны, то простые эфиры называются смешанными. Простые эфиры — нереакционноспособные вещества. Они не изменяются при нагревании с водой, щелочами и разбавленными кислотами. В отличие от спиртов, не вступают во взаимодействие со щелочными металлами.

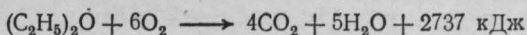
В качестве примера рассмотрим свойства диэтилового эфира.

**Диэтиловый эфир.** *Физические и химические свойства.* Диэтиловый эфир (называемый также сер-

ным\* и медицинским) представляет собой бесцветную подвижную жидкость с температурой кипения 35,6°С, замерзания 117°С. Эфир плохо растворим в воде (один объем эфира растворяется в 10 объемах воды), легче воды (плотность по отношению к воде составляет 0,714) и имеет специфический запах. Диэтиловый эфир чрезвычайно склонен к электризации. Разряды статического электричества могут возникнуть особенно в момент переливания или слива эфира и послужить причиной его воспламенения. Устройство надежного заземления аппаратов или емкостей с находящимся в них эфиром может исключить накопление зарядов статического электричества.

Пары эфира почти в 2,5 раза тяжелее воздуха и образуют с ним взрывчатые смеси. Концентрационные пределы воспламенения: НПВ — 1,7%, ВПВ — 49,0%. При работе с эфиром надо всегда помнить, что его пары могут распространяться на значительные расстояния, сохраняя при этом способность к горению. Поэтому основной мерой предосторожности при обращении с эфиром является удаление его от открытого огня или других каких бы то ни было источников воспламенения.

Температура вспышки диэтилового эфира —45°С, а температура самовоспламенения 164°С. При поджигании эфир горит синеватым пламенем с выделением большого количества тепла



При воспламенении пламя эфира быстро увеличивается, так как верхний слой его быстро нагревается до температуры кипения. При горении эфир прогревается в глубину. Скорость роста прогретого слоя составляет 45 см/ч, а скорость выгорания его со свободной поверхности 30 см/ч.

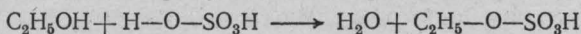
Эфир самовозгорается при контакте с сильными окислителями: хлором, озоном, перекисью натрия, азотной кислотой, со смесью перманганата калия и серной кислоты, хлората калия и серной кислоты.

---

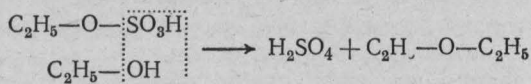
\* Старое название этого эфира — серный, весьма условно; однако оно сохранилось до сих пор. Оно было присвоено эфиру по способу его получения, состоящему во взаимодействии этилового спирта с серной кислотой.

При продолжительном хранении эфир постепенно окисляется за счет кислорода воздуха, образуя перекисные соединения, весьма неустойчивые. Они часто служат причиной сильных взрывов при неосторожной работе с эфиром. Примером этих соединений может служить пероксид диэтила  $C_2H_5-O-O-C_2H_5$ . Образование перекисных соединений активизируется под действием света. Поэтому хранят диэтиловый эфир в стальных цистернах или бочках либо в стеклянных бутылках темного цвета. Для удаления перекисей в эфир добавляют сульфат железа (II)  $FeSO_4$ , который окисляется образующимися перекисями до  $Fe_2(SO_4)_3$ , а затем эфир отгоняют.

*Получение и применение.* Диэтиловый эфир получают из этилового спирта, нагревая последний в смеси с концентрированной серной кислотой. Сначала из спирта и серной кислоты образуется этилсерная кислота



В дальнейшем этилсерная кислота реагирует со второй молекулой спирта



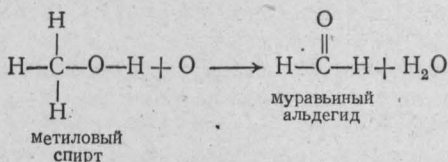
Эфир является хорошим растворителем органических веществ, его применяют для извлечения масла из семян, для чистки тканей, как растворитель нитроцеллюлозы, при изготовлении порохов, коллодия. При вдыхании паров эфира происходит полная анестезия, поэтому эфир применяют для наркоза при хирургических операциях.

## Х.2. Альдегиды и кетоны

**Альдегиды.** Альдегидами называют органические веще-

ства, в молекулах которых содержится группа  $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-H \end{array}$ , называемая альдегидной. В состав этой группы входит карбонильная группа  $\begin{array}{c} \diagup \\ C=O \end{array}$ . То, что альдегидная группа имеет такое строение, доказывается на основании свойств альдегидов. Металлический натрий в альдегидах не замещает водородных атомов, как у спиртов. Это указывает на отсутствие гидроксильной группы в альдеги-

дах. Альдегиды образуются при окислении первичных спиртов



Некоторые физические свойства и показатели пожарной опасности наиболее распространенных альдегидов приведены в табл. 27.

В качестве примера рассмотрим свойства уксусного альдегида.

**Уксусный альдегид (ацетальдегид).** *Физические и химические свойства.* Уксусный альдегид — чрезвычайно летучая, легковоспламеняющаяся жидкость с резким запахом, хорошо растворимая в воде, спирте и многих других органических растворителях.

Вдыхание паров уксусного альдегида вызывает учащенное сердцебиение и раздражение слизистой оболочки глаз, носа и дыхательных путей. Острое отравление ацетальдегидом может привести к воспалению легких и плевры. Предельно допустимая концентрация паров уксусного альдегида в воздухе производственных помещений 5 мг/м<sup>3</sup>.

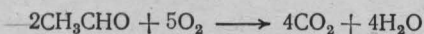
Ацетальдегид легко полимеризуется, образуя при этом паральдегид — жидкость с температурой кипения 124°C и температурой плавления 12°C. Этим свойством

Таблица 27. Физические свойства и показатели пожарной опасности альдегидов

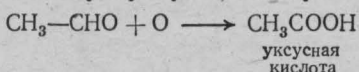
Альдегиды	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Температура, °С			Пределы воспламенения, % (об.)	
		кипения	самовоспламенения	вспышки	нижний	верхний
Муравьиный CH <sub>2</sub> O	815	-21	430	—	7	73
Уксусный CH <sub>3</sub> CHO	780	20,2	185	-33	4	55
Пропионовый CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CHO	807	48,8	—	-9	2,9	17
Масляный CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CHO	817	75,7	230	-7	—	—

альдегида (свойством превращаться в паральдегид) пользуются для его перевозки и хранения. На месте потребления паральдегид деполимеризуют нагреванием, получая уксусный альдегид.

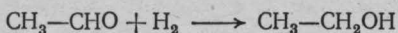
При поджигании ацетальдегид горит светящимся пламенем



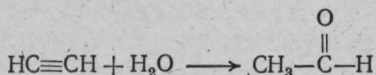
Хранят уксусный альдегид в ледниках, а транспортируют в термосуде. Уксусный альдегид легко окисляется, превращаясь в уксусную кислоту



Присоединяя водород, ацетальдегид превращается в этиловый спирт



*Получение и применение.* Уксусный альдегид получают из ацетилена, присоединяя к нему воду (реакция Кучерова). Для этого смесь ацетилена с парами воды пропускают над катализаторами (оксиды металлов, ванадиевоокислый цинк) при 400 °С



Уксусный альдегид имеет большое значение как сырье для производства многих химических продуктов: уксусной кислоты, этилового спирта, эфира и т. д. Кроме того, ацетальдегид применяют как полупродукт в производстве красителей, лекарственных и душистых веществ.

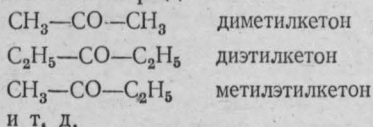
Ацетальдегид образует с фенолом и белковыми веществами синтетические смолы, перерабатываемые в различные пластические массы. В такие же реакции вступает и формальдегид.

**Кетоны.** При окислении вторичных спиртов образуются кетоны. Например, при окислении вторичного пропилового спирта получается диметилкетон (ацетон)



При сравнении формулы альдегида (например, уксусного) и кетона (например, диметилкетона) легко заметить,

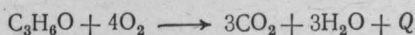
что и тот и другой содержат карбонильную группу  $\text{C}=\text{O}$ . В альдегидах эта группа связана с одним углеводородным радикалом и одним атомом водорода, а в кетонах эта группа соединена с двумя углеводородными радикалами. В химическом отношении кетоны менее активны, чем альдегиды, хотя склонны к реакциям присоединения. В отличие от альдегидов кетоны не способны полимеризоваться и труднее окисляются. Кетоны образуют свой гомологический ряд



Наиболее важным в практическом отношении является диметилкетон (ацетон).

В качестве примера рассмотрим свойства ацетона.

**Ацетон.** *Физические и химические свойства.* Ацетон — бесцветная, легко воспламеняющаяся жидкость с характерным эфирным запахом. Температура кипения его  $56,1^\circ\text{C}$ , температура плавления минус  $94,3^\circ\text{C}$ , плотность  $0,79 \text{ г/см}^3$ . Ацетон хорошо растворяется в воде, спиртах, эфирах, минеральных и растительных маслах, скипидаре и других веществах, является хорошим растворителем ацетилцеллюлозы, смол и жиров. Пары ацетона ядовиты, в два раза тяжелее воздуха и образуют с ним взрывчатые смеси. Концентрационные пределы воспламенения: НПВ —  $2,2\%$ , ВПВ —  $13\%$ . Температурные пределы воспламенения ацетона: НПВ минус  $20^\circ\text{C}$ , ВПВ плюс  $6^\circ\text{C}$ . При наличии источника воспламенения ацетон легко воспламеняется и горит светящимся пламенем

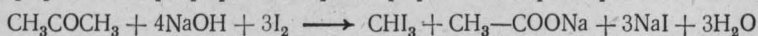


При горении ацетон прогревается в глубину, образуя гомотермический слой; скорость роста прогретого слоя  $60 \text{ см/ч}$ . Температура прогретого слоя достигает  $56^\circ\text{C}$ . Скорость выгорания ацетона со свободной поверхности составляет  $20 \text{ см/ч}$ .

Определенную пожарную опасность представляют водные растворы ацетона. Водный раствор, содержащий только  $10\%$  (масс.) ацетона, является легковоспламеняющейся жидкостью с температурой вспышки  $11^\circ\text{C}$ . Это

свойство ацетона необходимо учитывать при использовании водных растворов его в технологическом процессе, а также при тушении горящего ацетона в резервуарах.

Ацетон самовозгорается при контакте с сильными окислителями: перекисью натрия, хромовым ангидридом, смесью серной кислоты с перманганатом калия или с бертолетовой солью ( $\text{KClO}_3$ ) и др. Температура самовоспламенения ацетона  $465^\circ\text{C}$ , теплота сгорания  $31012,8$  кДж/кг. В присутствии щелочи он реагирует с иодом, хлором и бромом с образованием соответственно иодоформа, хлороформа и бромформа. Например

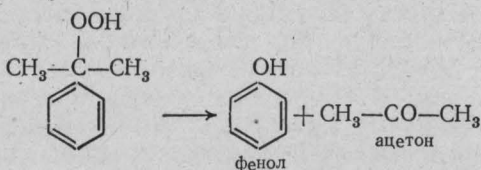


При действии ультрафиолетовых лучей ацетон разлагается на этан и оксид углерода.

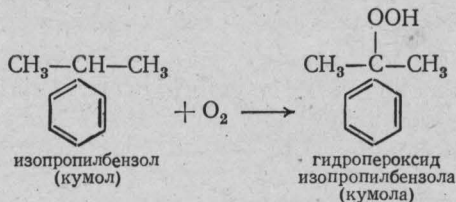
*Получение и применение ацетона.* В промышленности ацетон получают разными способами.

Первый способ заключается в окислении вторичного пропилового (изопропилового) спирта. Реакцию проводят при  $650^\circ\text{C}$  и в присутствии катализатора (меди, серебра и др.).

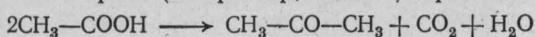
Второй (основной) промышленный способ состоит в разложении гидропероксида изопропилбензола при нагревании с серной кислотой



Гидропероксид изопропилбензола в свою очередь получают окислением изопропилбензола (кумола)



Третий способ — разложение паров уксусной кислоты над катализатором<sup>3</sup> (например, медью) при  $400^\circ\text{C}$



Ацетон — один из самых широко используемых растворителей. Его применяют в производстве лаков, бездымного пороха, хлороформа, иодоформа, искусственных красок, при изготовлении органического стекла, в производстве кинопленок, целлулоида и др. Он служит сырьем для получения синтетического каучука, индиго, сульфанола, находит применение в производстве кожи, для обезжиривания шерсти и меха. Чистый ацетон используют при экстрагировании пищевых продуктов, витаминов и лекарственных веществ, а также в качестве растворителя для хранения ацетилена. Его можно применять как добавку к моторному топливу для повышения октанового числа.

### Х.3. Карбоновые кислоты

В состав всех органических кислот входит группа

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{OH}, \text{ или } -\text{COOH}, \end{array}$$

которая носит название карбоксильной; она содержит подвижный водород. При действии на кислоту металлом из каждой молекулы кислоты вытесняется только тот атом водорода, который входит в состав карбоксильной группы. По числу карбоксильных групп кислоты разделяют на одноосновные, двухосновные и т. д. Например, уксусная кислота ( $\text{CH}_3-\text{COOH}$ )

Таблица 28. Физические свойства и показатели пожарной опасности предельных карбоновых кислот

Кислоты	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Температура, °С			Температурные пределы воспламенения, °С	
		кипения	вспышки	самовоспламенения	нижний	верхний
Муравьиная · НСООН	1220	100,7	60	504		
Уксусная СН <sub>3</sub> СООН	1049	118,1	38	454	35	76
Пропионовая СН <sub>3</sub> СН <sub>2</sub> СООН	998	141,1	54	402	45	83
Масляная СН <sub>3</sub> СН <sub>2</sub> СН <sub>2</sub> СООН	959	163,5	72	385	62	96



является одноосновной кислотой, а щавелевая кислота (НООС—СООН) двухосновной.

**Предельные карбоновые кислоты.** Физические свойства и показатели пожарной опасности некоторых предельных карбоновых кислот приведены в табл. 28.

В качестве примера рассмотрим свойства уксусной кислоты.

*Уксусная кислота. Физические и химические свойства.* Уксусная кислота является одной из наиболее давно используемых человеком кислот. Уже в глубокой древности был известен уксус, который образовывался при скисании спиртных напитков. Спиртные напитки (вино, пиво и т. д.), хорошо сохраняющиеся в закрытых сосудах, быстро превращаются в уксус при хранении в открытой посуде. Этот процесс происходит под влиянием микроорганизмов, находящихся в воздухе и вызывающих окисление спирта до уксусной кислоты. Такой процесс называется уксуснокислым брожением.

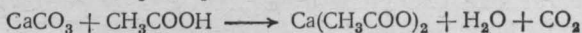
Безводная (или 90%-ная) уксусная кислота при температуре выше 165 °С — бесцветная жидкость, ниже этой температуры представляет собой кристаллическую массу, похожую на лед, поэтому ее иногда называют ледяной кислотой. Она хорошо растворяется в воде, спирте, эфире и многих других веществах; 70—80%-ный водный раствор кислоты называется уксусной эссенцией.

Уксусная кислота хорошо растворяет серу, фосфор и другие неорганические вещества. По химическим свойствам уксусная кислота во многом сходна с неорганическими кислотами. Она имеет характерный кислый вкус и окрашивает лакмус в красный цвет. Соли уксусной кислоты носят название ацетатов. При действии на нее некоторых металлов образуется соль и выделяется водород



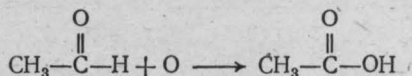
Так как уксусная кислота принадлежит к числу сравнительно слабых кислот, водород выделяется медленнее, чем при взаимодействии металлов с соляной или серной кислотой. При взаимодействии уксусной кислоты с основаниями и основными оксидами также образуются соли.

Уксусная кислота вытесняет более слабые кислоты из их солей, например



Уксусная кислота самовозгорается при контакте с хромовым ангидридом, перекисью натрия и другими сильными окислителями.

*Получение и применение.* В настоящее время значительные количества уксусной кислоты получают окислением уксусного альдегида (ацетальдегида) в присутствии катализатора



Уксусная кислота образуется также при сухой перегонке дерева. Она переходит в подсмольную воду вместе с метиловым спиртом и ацетоном. Подсмоленную воду обрабатывают гашеной известью, образовавшийся ацетат кальция кипятят с разбавленной серной кислотой и отгоняют уксусную кислоту.

Применение уксусной кислоты весьма многообразно. Ее широко используют в пищевой и текстильной промышленности, в производствах искусственного волокна, пластических масс, красителей (например, индиго), лекарственных веществ (например, аспирина), душистых веществ, растворителей для лаков. В последнее время уксусную кислоту стали применять в производстве трудно-воспламеняющейся киноплёнки.

**Непредельные карбоновые кислоты.** Среди непредельных одноосновных кислот известны кислоты с одной, двумя и тремя двойными связями. Непредельные кислоты являются более сильными, чем предельные, в чем и сказывается влияние двойной связи.

Олеиновая, линолевая и линоленовая кислоты в виде эфиров глицерина распространены в природе (жиры и масла).

*Физические и химические свойства.* Непредельные одноосновные карбоновые кислоты — маслянистые жидкости, нерастворимые в воде и легче ее. Они, как и все карбоновые кислоты, способны взаимодействовать с солями, щелочами и оксидами металлов. Физические свойства и показатели пожарной опасности этих кислот приведены в табл. 29.

Таблица 29. Физические свойства и показатели пожарной опасности непредельных карбоновых кислот

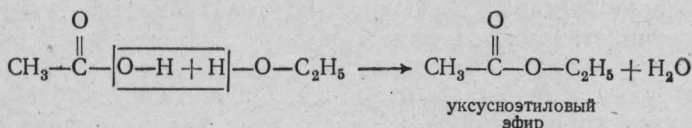
Кислоты	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Температура, °С			Иодное число
		кипения	вспышки	самовоспламенения	
Акриловая C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> COOH	1062	141	48	440	—
Олеиновая C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COOH	891	286	184	280	89,96
Линолевая C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> COOH	900	229	—	—	181,20
Линоленовая C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> COOH	910	230	—	—	273,80

Непредельные карбоновые кислоты на воздухе при определенных условиях способны к самовозгоранию.

*Получение и применение.* Практическое применение нашли олеиновая и акриловая кислоты. Олеиновую кислоту получают из жиров как побочный продукт на стеариновых заводах, а также из оливкового, подсолнечного и других масел. Щелочные соли олеиновой кислоты (мыла) применяют для промывания шерсти, свинцовые соли — в медицине для приготовления свинцового пластыря. Олеат алюминия используют для изготовления напалма. Высокомолекулярные соединения, полученные полимеризацией акриловой кислоты (полиакрилаты) и ее эфиров, нашли широкое применение в производстве органического стекла (плексигласа).

#### Х.4. Сложные эфиры карбоновых кислот

Сложными эфирами называют органические вещества, молекулы которых состоят из углеводородных радикалов (остатков спирта) и кислотных остатков, соединенных атомом кислорода. Сложные эфиры можно рассматривать как продукт взаимодействия спиртов и карбоновых кислот. Например, при взаимодействии уксусной кислоты с этиловым спиртом получается сложный уксусноэтиловый эфир (этилацетат)



Сложные эфиры составляют гомологический ряд.

Физические свойства и показатели пожарной опасности некоторых сложных эфиров приведены в табл. 30.

Сложные эфиры широко применяют в парфюмерной и пищевой промышленности (для придания запаха при приготовлении мыла, духов, эссенций, лимонадов и т. д.) и как растворители жиров, смол и нитроклетчатки.

В качестве примера рассмотрим свойства этилацетата.

**Этилацетат.** *Физические и химические свойства.*

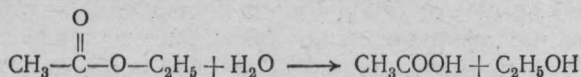
Этилацетат — жидкость с приятным ароматным запахом, легко испаряется, плохо растворяется в воде. С воздухом этилацетат образует взрывчатые смеси. Концентрационные пределы воспламенения: НПВ — 3,55%, ВПВ — 16,8% (вычисленные). Эфир способен к электризации. Этилацетат самовозгорается в контакте с хромовым ангидридом  $\text{CrO}_3$ , с перекисью натрия  $\text{Na}_2\text{O}_2$  в присутствии воды, с перманганатом калия  $\text{KMnO}_4$ , хлоратом калия  $\text{KClO}_3$  в присутствии серной кислоты. На воздухе горит светящимся пламенем с выделением значительного количества тепла.

Важнейшим химическим свойством сложных эфиров является разложение их водой на кислоту и спирт. Эта реакция сложного эфира с водой называется гидролизом или омылением. Если этилацетат нагревать с водой в присутствии минеральной кислоты или щелочи, то об-

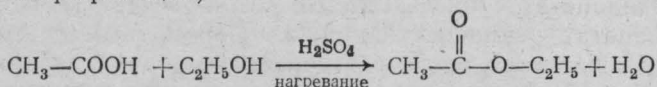
Таблица 30. Физические свойства и показатели пожарной опасности сложных эфиров

Эфиры	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Температура, °С			Температурные пределы воспламенения, °С	
		кипения	вспышки	самовоспламенения	нижний	верхний
Метилацетат $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	927	57,3	-15	470	-15	10
Этилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	884	77,1	2	400	1	31
Пропилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7$	887	101,3	—	450	—	—
Бутилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$	870	126,1	29	421	25	57
Амилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	877	148,4	25	360	20	58

разуются уксусная кислота и этиловый спирт



*Получение и применение.* Этилацетат получают при нагревании смеси этилового спирта с уксусной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты (реакция этерификации)



Для увеличения выхода эфира необходим значительный избыток спирта.

Эфиры уксусной кислоты хранят в стеклянных сосудах емкостью 15—20 кг, установленных в корзины с древесной стружкой, а также в бочках, цистернах.

**Жиры** (глицериды) представляют собой сложные эфиры трехатомного спирта (глицерина) и карбоновых кислот. Жиры бывают животного и растительного происхождения. Растительные жиры называются маслами. Большая часть глицеридов в природных жирах представляет собой эфиры: трипальмитинат  $(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5$  — глицерид пальмитиновой кислоты, тристеарат  $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5$  — глицерид стеариновой кислоты, триолеинат  $(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5$  — глицерид олеиновой кислоты и т. д. Жиры имеют важное значение как питательные вещества, кроме того, они имеют большое техническое значение.

*Физические и химические свойства.* Все жиры легче воды (их плотность 900—950 кг/м<sup>3</sup>) и нерастворимы в ней. Жиры растворяются во многих органических растворителях (бензине, эфире, сероуглероде, четыреххлористом углероде и др.). Растворимость их в органических веществах используют, например, при извлечении масел из семян. Все жиры являются горючими веществами. При горении их выделяется большое количество тепла: 1 г жира при горении дает 39 060 кДж.

Масла и некоторые животные жиры склонны к самовозгоранию при определенных условиях. Для оценки способности масел к самовозгоранию необходимо знать количество ненасыщенных связей, что оценивают иодным числом. Чем больше иодное число, тем больше в масле

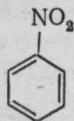
непредельных соединений, а следовательно, оно будет более склонно к самовозгоранию. Практика показывает, что способны самовозгораться масла с иодным числом выше 50. Иодные числа масел и жиров приведены в разделе III.2.

При нагревании с водой жиры разлагаются на глицерин и соответствующие кислоты. Жидкие жиры (масла) на воздухе способны окисляться, превращаясь при этом в твердые вещества.

## Х.5. Нитросоединения

Нитросоединениями называют органические вещества, молекулы которых содержат одну или несколько групп  $-\text{NO}_2$ , причем атом азота непосредственно связан с атомом углерода. Нитросоединения получают реакцией нитрования углеводородов. Например, в результате нитрования метана в присутствии серной кислоты получают нитрометан. Нитрованием ароматических соединений получают нитросоединения ароматического ряда, которые являются важными техническими продуктами (нитробензол, тринитротолуол и др.). В качестве примера рассмотрим свойства нитробензола и тринитротолуола.

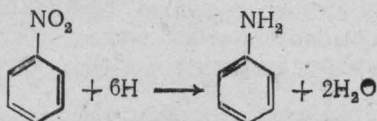
**Нитробензол.** *Физические и химические свойства.* Нитробензол имеет структурную формулу



Он представляет собой желтоватую жидкость плотностью  $1200 \text{ кг/м}^3$ , имеет запах горького миндаля, в воде не растворяется, хорошо растворяется в серной кислоте с выделением тепла, ядовит. Температура кипения нитробензола  $210,9^\circ\text{C}$ , температура плавления  $5,7^\circ\text{C}$ , температура вспышки  $90^\circ\text{C}$ , температура самовоспламенения  $495^\circ\text{C}$ .

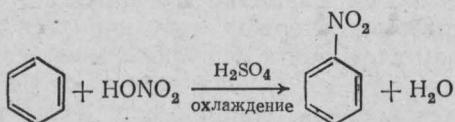
Нитробензол не обладает взрывчатым свойством; при поджигании горит, выделяя большое количество тепла. При действии на него атомного водорода, например, выделяющегося в реакционной среде, нитробензол восста-

навливается до анилина



Для проведения этой реакции нитробензол добавляют к соляной кислоте и вносят железные стружки. При взаимодействии железа с кислотой выделяется атомный водород, который и восстанавливает нитробензол.

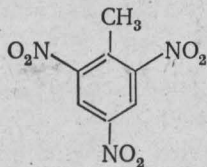
*Получение и применение.* Нитробензол получают из бензола, действуя на него смесью азотной и серной кислот



Реакция протекает с выделением значительного количества тепла, поэтому реакционный сосуд постоянно охлаждают. В промышленности реакцию нитрования проводят в специальных аппаратах — нитраторах.

В значительных количествах нитробензол применяют для получения анилина, который является исходным сырьем для производства красителей. Нитробензол применяют также для получения авиационных масел и взрывчатого вещества динитробензола.

**Тринитротолуол** *Физические и химические свойства.* Тринитротолуол имеет структурную формулу

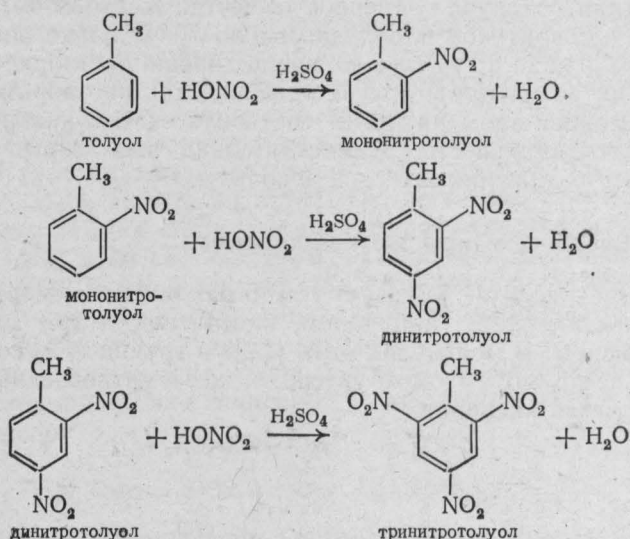


Тринитротолуол (тротил, или тол) представляет собой твердое кристаллическое вещество желтого цвета, плотностью 1,66 г/см<sup>3</sup>, с температурой плавления 81 °С, температурой самовоспламенения 290—295 °С. В холодной воде тринитротолуол не растворяется, хорошо растворяется в спирте, бензоле, толуоле, ацетоне и др. Тринитротолуол является сильным взрывчатым веществом.

При длительном нагревании тринитротолуол окисляется азотной кислотой; с металлами не взаимодействует, но со щелочами образует взрывчатые соединения, более реакционноспособные, чем сам тринитротолуол. Химическая стойкость его высокая, даже при длительном нагревании при температурах до 130 °С. Заметное разложение происходит лишь при температурах выше 153 °С.

При поджигании на воздухе тринитротолуол горит сильно коптящим пламенем, в определенных условиях горение тринитротолуола может перейти в детонацию (взрыв).

*Получение и применение.* Тринитротолуол получают нитрованием толуола  $C_6H_5CH_3$ . Эту реакцию проводят в три стадии, при которых в молекулу толуола вводят последовательно сначала первую, затем вторую и третью нитрогруппы



Сочетание таких свойств, как большая стойкость, малая чувствительность к внешним воздействиям, отсутствие взаимодействия с металлами, нерастворимость в воде, достаточная мощность взрыва (т. е. образование большого количества газообразных веществ при разложении), сделало тринитротолуол основным бризантным взрывчатым веществом. Тротил широко применяют для напол-



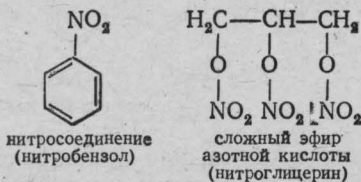
нения артиллерийских снарядов, мин, торпед, авиабомб, ручных и противотанковых гранат. Температура взрыва тринитротолуола составляет  $2800^{\circ}\text{C}$ . Для снаряжения боеприпасов тротил применяют как самостоятельно, так и в виде пластов и смесей с другими взрывчатыми веществами. Наиболее широко в военное время применяют смеси аммонийной селитры с толом — аммотолы, содержащие от 10 до 60% тола. Для строительных и горнорудных подрывных работ тротил применяют в виде шашек (толовые шашки).

Продуктами неполного нитрования толуола являются моонитротолуол и динитротолуол. Моонитротолуол — жидкость красно-коричневого цвета, нерастворимая в воде, хорошо растворимая в горячих щелочах и большинстве органических растворителей, хорошо растворяет ди- и тринитротолуол.

Динитротолуол — твердое вещество желтоватого цвета с температурой плавления около  $70^{\circ}\text{C}$ , плохо растворяется в воде и тяжелее ее, очень хорошо растворяется в моонитротолуоле и других органических растворителях. Его можно применять как составную часть различных взрывчатых веществ. Самостоятельно как взрывчатое вещество динитротолуол не используют.

## Х.6. Сложные эфиры азотной кислоты

Азотная кислота образует с многоатомными спиртами (этиленгликолем, глицерином, клетчаткой и др.) сложные эфиры. В молекулах этих эфиров группа  $\text{NO}_2$  соединена не прямо с атомом углерода, как в нитросоединениях, а через кислород



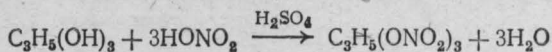
### Нитроглицерин. Физические и химические свойства.

Нитроглицерин — густая, бесцветная, маслянистая жидкость плотностью  $1600 \text{ кг/м}^3$ , вязкость его в 2,5 раза больше вязкости воды, но меньше вязкости глицерина. Он хорошо растворяется в большинстве органических

растворителей: метилом спирте, ацетоне, эфире, амил-ацетате, бензоле, толуоле, ксилоле, нитробензоле и т. д. В воде нитроглицерин растворяется плохо. Нитроглицерин сам является хорошим растворителем нитросоединений и нитроклетчатки. Совершенно чистый, свободный от малейших следов кислоты нитроглицерин в обычных условиях является довольно устойчивым соединением. В присутствии кислот медленно разлагается даже при комнатной температуре. Водные растворы щелочей легко разлагают нитроглицерин, при этом образуются нитраты и нитриты. При быстром нагревании до 180 °С нитроглицерин взрывается. При поджигании нитроглицерин дает только местную вспышку, сопровождающуюся его расплескиванием, устойчивого горения не происходит. Однако при ударе и трении нитроглицерин способен взорваться, поэтому в свободном виде его перевозить не разрешается.

Нитроглицерин способен к переохлаждению при понижении температуры. Во время затвердевания возможно образование двух форм нитроглицерина: нитроглицерин одной формы затвердевает при 2,1 °С, а другой — при 13,2 °С. При взрыве 1 кг нитроглицерина выделяется 715 л газообразных продуктов, из них 58,15% CO<sub>2</sub>, 19,82% H<sub>2</sub>O, 18,50% N<sub>2</sub>, 3,53% O<sub>2</sub>. Давление взрыва составляет 119 560 МПа, процесс сопровождается выделением 6237 кДж/кг, при этом развивается температура выше 4000 °С. На практике для возбуждения детонации нитроглицерина и нитроглицериновых взрывчатых веществ используют капсуль-детонатор.

*Получение и применение.* Нитроглицерин получается при взаимодействии глицерина со смесью азотной и серной кислот



Реакцию этерификации проводят при температуре не выше 25 °С. Полученный нитроглицерин промывают в свинцовых баках теплой водой и 2%-ным содовым раствором. Промытый нитроглицерин фильтруют через фланель и по специальному трубопроводу переводят в свинцовые баки для хранения.

Поскольку нитроглицерин чувствителен к различным механическим воздействиям, его как самостоятельное

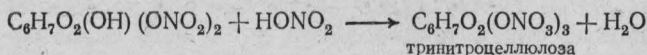
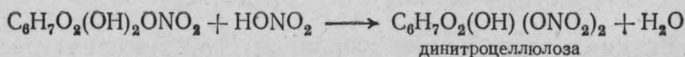
взрывчатое вещество в технике не используют. Из нитроглицерина изготавливают нитроглицериновые пороха и динамиты. В очень малых дозах нитроглицерин применяют как лекарственное вещество.

**Нитроклетчатка.** *Физические и химические свойства.*

Нитроклетчатка (нитрат целлюлозы) — сложный эфир клетчатки и азотной кислоты. Клетчатка (целлюлоза) является основой всякого вида растений, а потому чрезвычайно распространена в природе. Древесина различных пород деревьев содержит около 50—60% целлюлозы, волокна хлопчатника — около 92—93%. Лен, пенька также в основном состоят из целлюлозы. Целлюлоза по химической природе относится к классу углеводов и является высокомолекулярным соединением. Молекулярная масса ее может достигать 500 000. Молекула целлюлозы состоит из остатков глюкозы  $C_6H_{10}O_5$ . Формула целлюлозы имеет вид  $(C_6H_{10}O_5)_n$  (где  $n$  — число глюкозных остатков).

По внешнему виду нитроклетчатка почти не отличается от обычной целлюлозы, она имеет белый или слегка желтоватый цвет и волокнистое строение, плотность в среднем равна  $1,6 \text{ г/см}^3$ . Нитроцеллюлоза не растворима ни в холодной, ни в горячей воде, поэтому ее можно продолжительное время промывать водой в процессе производства.

*Получение и применение.* Получают нитроцеллюлозу действием на целлюлозу смеси азотной и серной кислот. В зависимости от условий реакции на нитратные группы могут замещаться не все гидроксильные группы, а только часть их, поэтому получается нитроцеллюлоза с различной степенью нитрации



Степень замещения гидроксильных групп целлюлозы остатками азотной кислоты определяется по содержанию азота в нитроцеллюлозе. Предельное содержание азота в нитроцеллюлозе может достигать 14,14%.

Для производства высококачественной нитроцеллюлозы применяют чистую целлюлозу, полученную из растительного сырья после специальной химической обработки.

Практически различают следующие виды нитроцеллюлозы:

коллоксилин, содержащий 11,5—12% азота, полностью растворимый в смеси спирта с эфиром;

пироксилин № 2, содержащий 12,05—12,4% азота, растворимый в смеси спирта и эфира не менее чем на 90%;

пироколлодий Менделеева, содержащий 12,45% азота, растворимый в смеси спирта с эфиром не менее чем на 95%;

пироксилин № 1, содержащий 13,0—13,5% азота, растворимый в смеси спирта с эфиром на 5—10%.

Широкое применение в промышленности нашел пироксилин, на основе которого получают порох. Способ получения бездымного пороха в России был изобретен Д. И. Менделеевым.

Пироксилин является взрывчатым веществом (бризантным), в сухом состоянии может взрываться от удара и трения. В небольших количествах сгорает спокойно, в количестве выше 200 кг горение заканчивается взрывом. Во влажном состоянии (20—30% влажности) пироксилин представляет собой совершенно безопасное вещество плотностью около 1650 г/м<sup>3</sup>, с температурой самовоспламенения 160—180 °С. Пироксилин способен при длительном хранении разлагаться с выделением тепла. Механизм разложения сводится в основном к отщеплению азотной кислоты, сопровождаемому разогревом. Разложение ускоряется в присутствии примесей сульфатэфиров, нитратов целлюлозы и нитратов продуктов гидролиза целлюлозы. При действии света, особенно ультрафиолетовых лучей, пироксилин разлагается.

При сгорании пироксилина образуются следующие продукты: 24,7% NO, 41,9% CO, 18,4% CO<sub>2</sub>, 7,9% H<sub>2</sub>, 5,8% N<sub>2</sub> и 1,3% CH<sub>4</sub>. При взрыве пироксилин разлагается с выделением газов другого состава. Сухой пироксилин электризуется при трении, но теряет это свойство уже при незначительном содержании воды.

Коллоксилин широко используют в производстве лаков (нитролаков) для мебельной промышленности.

Так, лаки НЦ-218 и НЦ-216 представляют собой раствор коллоксилина, смол и пластификаторов в смеси органических растворителей.

**Целлулоид.** *Физические и химические свойства.* Целлулоид представляет собой твердый раствор нитроклетчатки и камфоры в соотношении 2 : 1. Это прозрачная масса, твердая при обычной температуре и размягчающаяся при нагревании. Целлулоид не растворим в холодной и горячей воде. В тонких пластинах он гибок и эластичен. Плотность целлулоида 1340—1440 кг/м<sup>3</sup>. На морозе целлулоид становится хрупким и ломким, но при нагревании хрупкость и ломкость исчезают.

Целлулоид в горячем состоянии хорошо штапуется и вальцуется, а в холодном состоянии хорошо обрабатывается на различных станках. Целлулоид не проводит электричество, поэтому при трении он сильно электризуется. На целлулоид не действуют слабые растворы кислот и щелочей, однако концентрированные кислоты вызывают немедленную реакцию. Целлулоид хорошо растворяется в ацетоне, бутиловом спирте, амилацетате и других органических растворителях; является огнеопасным материалом. Температура самовоспламенения его не превышает 200 °С, она может снижаться после длительного хранения, что обусловлено улетучиванием камфоры. Целлулоид сгорает с большой скоростью. Горение сопровождается образованием факела значительной высоты. Так, 70 г целлулоида дают факел высотой 1 м, 100 г — 2 м. При горении большого количества целлулоида высота факела может достигать 25 м (температура пламени до 1700 °С). Сгорая, целлулоид выделяет большое количество газообразных продуктов. Так, при сгорании 1 кг целлулоида при 1100 °С и нормальном давлении выделяется около 4 м<sup>3</sup> газообразных продуктов. Большое содержание кислорода в целлулоиде способствует его горению при малом доступе воздуха.

Разогретый целлулоид разлагается без доступа воздуха. При неполном сгорании выделяются газообразные продукты разложения, способные образовывать с воздухом взрывчатые смеси; в состав продуктов разложения входят такие отравляющие и горючие вещества, как оксид NO и диоксид NO<sub>2</sub> азота, оксид углерода CO, синильная кислота HCN. Объем газа, выделяющегося при разложении целлулоида, зависит от температуры. С по-

вышенем температуры увеличиваются объем и давление газов.

Огнетушащими средствами для целлулоида являются вода, четыреххлористый углерод, диоксид углерода, песок. Воду можно применять в виде сильных компактных струй (под давлением 0,5 МПа и более), в распыленном состоянии или в виде пара.

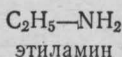
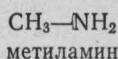
*Получение.* Целлулоид получают из коллоксилина, к которому добавляют пластификаторы (дибутилфталат, камфору, касторовое масло и т. д.), пигменты и красители в присутствии растворителей.

Целлулоид применяют для остекления измерительных приборов, изготовления планшетов, угольников, линеек, клавиатуры, музыкальных инструментов и пишущих машинок, игрушек и различных галантерейных товаров.

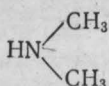
## Х.7. Аминосоединения

Аминами называются продукты, полученные в результате замены в молекуле аммиака одного, двух или трех атомов водорода углеводородными радикалами. По числу атомов водорода, замещенных углеводородными радикалами, различают первичные, вторичные и третичные амины:

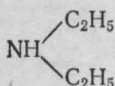
Первичные амины



Вторичные амины



диметиламин

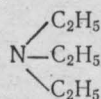


диэтиламин

Третичные амины



триметиламин



триэтиламин

*Физические и химические свойства.* Физические свойства и показатели пожарной опасности некоторых первичных аминов приведены в табл. 31.

Амины взаимодействуют с кислотами, образуя соли

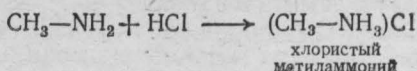
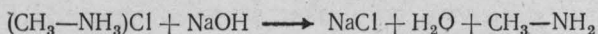


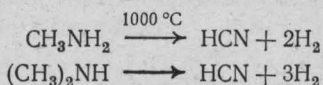
Таблица 31. Физические свойства и показатели пожарной опасности первичных аминов

Амины	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Температура, °С			Температурные пределы воспламенения, °С	
		кипения	вспышки	самовоспламенения	нижний	верхний
Метиламин (СН <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> )	—	—6,8	—	430		
Этиламин (С <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> )	708	16,6	—39	555	—39	—22
Пропиламин (С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub> )	719	48,7	—37	318		
Бутиламин (С <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH <sub>2</sub> )	740	77,8	—12	312		
Амиламин (С <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NH <sub>2</sub> )	761	104	—1	—		
Анилин (С <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> )	1022	184,4	79	262	70	90

При действии щелочей полученные соли разлагаются с образованием свободного амина



Водные растворы аминов проявляют подобно аммиаку щелочные свойства (окрашивают лакмус в синий цвет). В отличие от аммиака амины легко воспламеняются от маломощных источников зажигания. Все амины энергично взаимодействуют с сильными окислителями. Процесс взаимодействия обычно заканчивается воспламенением амина. При тушении аминов необходимо учитывать возможность появления в продуктах горения (особенно при недостаточном количестве воздуха) токсичных веществ — цианистого водорода и оксидов азота. При нагревании до высоких температур без доступа воздуха амины разлагаются также с образованием цианистого водорода



*Применение.* Наиболее широкое применение получил анилин — ароматический амин; он используется как исходное сырье для получения красителей, фармацевтических препаратов, ускорителей вулканизации каучука и синтеза многих органических веществ.

Широкое применение в производстве синтетических волокон находит гексаметилендиамин [NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>NH<sub>2</sub>], а в производстве пресс-порошков — гексаметилентетрамин (уротропин).

## СВОЙСТВА И ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

К элементоорганическим соединениям относятся вещества, в молекулах которых содержатся атомы кремния, фосфора или металла. Элементоорганические соединения в последнее время находят все большее практическое применение в различных отраслях народного хозяйства. Многие из этих соединений по своим свойствам и степени пожарной опасности отличаются от всех других органических соединений и поэтому заслуживают специального рассмотрения. Элементоорганические соединения классифицируются в зависимости от содержания элемента в молекуле на: кремнийорганические соединения, металлоорганические соединения и фосфорорганические соединения.

### XI.1. Кремнийорганические соединения

Кремнийорганическими соединениями называются органические вещества, в молекулах которых содержатся атомы кремния.

Впервые кремнийорганическое соединение было синтезировано в 1845 г. французским химиком Ж. Эбельманом. К началу XX века таких соединений было синтезировано несколько тысяч. В 1970 г. их мировое производство достигло уже 100 тыс. т в год.

Кремний располагается в третьем периоде четвертой группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева между углеродом и германием. Поэтому он обладает некоторыми сходными с углеродом свойствами: всегда проявляет валентность равную четырем и его атомы как и атомы углерода могут соединяться в цепи. Но радиус атома кремния больше радиуса атома углерода



( $R_{Si}=1,1710 \cdot 10^{-10}$  м.  $R_C=0,77 \cdot 10^{-10}$  м), поэтому заряд ядра атома кремния экранирован в большей степени, и атом кремния проявляет тенденцию к отдаче электронов.

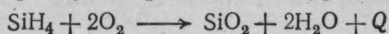
Из всех соединений кремния наиболее прочной является связь кремния с кислородом (Si—O), энергия которой составляет 418 кДж/моль. Наименее прочной является связь Si—Si, энергия которой равна 214,2 кДж/моль.

Цепи —Si—Si— отличаются неустойчивостью. Высшим известным соединением такого типа является гексасилан  $Si_6H_{14}$ , в то время как углеродные цепи могут содержать более 1000 атомов углерода и быть устойчивыми. Связь Si—H менее устойчива, чем связь C—H, что обусловлено большей электроотрицательностью водорода, чем кремния. В полимерных соединениях более

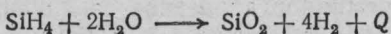
устойчивы цепи  $\begin{array}{c} | \\ -Si-O-Si- \\ | \end{array}$ , чем цепи типа  $\begin{array}{c} | \\ -Si-C- \\ | \end{array}$

$\begin{array}{c} | \\ -Si- \\ | \end{array}$ . Наиболее простыми соединениями кремния явля-

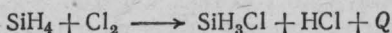
ются силаны — соединения кремния с водородом. Силан ( $SiH_4$ ) и дисилан ( $Si_2H_6$ ) являются газами, остальные — жидкостями. Все силаны представляют собой весьма пожароопасные и химически активные вещества. Силаны самовоспламеняются на воздухе ( $t_{св} < -100^\circ C$ ). Причем первые члены гомологического ряда самовоспламеняются со взрывом; реакция протекает по уравнению



Под действием воды силаны разлагаются на оксид кремния и водород



С галогенами силаны вступают в реакцию замещения, образуя галогенсиланы



Галогенсиланы — летучие, легковоспламеняющиеся жидкости. Пары их с воздухом образуют взрывоопасные смеси в широком интервале концентраций. Галогенсиланы служат исходным сырьем для получения других органических соединений кремния.

Широко применяемые кремнийорганические соединения можно классифицировать следующим образом:

1) производные силанов: алкилсиланы  $R_4Si$ ; алкоксиланы  $(RO)_4Si$ ;

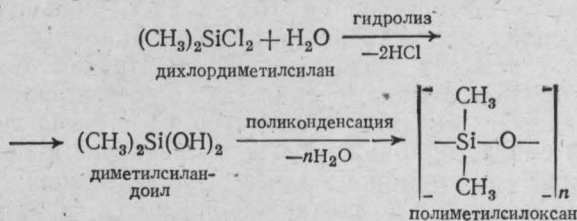
2) силоксаны: линейные  $R_3Si-O-SiR_3$ ; циклические

$$\begin{array}{c}
 \text{O}-R_2Si \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 R_2Si \quad \text{O} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{O}-R_2Si
 \end{array}$$

3) силанолы:  $R_3SiOH$  — моносиланолы;  $R_2Si(OH)_2$  — силандиолы и  $RSi(OH)_3$  — силантриолы;

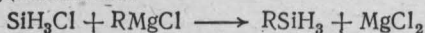
4) силизаны:  $R_3SiNH$ .

Превращение мономерных кремнийорганических соединений в полимеры и связь между приведенными классами можно представить следующим образом

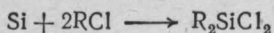


Производные силанов образуются замещением атомов водорода углеводородными радикалами ( $CH_3-$ ,  $C_2H_5-$ ,  $C_3H_7-$ ,  $C_6H_5-$  и т. д.) или алкоксирадикалами ( $CH_3O-$ ,  $C_2H_5O-$ ,  $C_3H_7O-$  и т. д.). Производные силанов получают следующими способами.

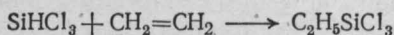
1. Взаимодействием галогенсиланов с металлоорганическими соединениями



2. Взаимодействием галоидных алкилов с кремнием



3. Взаимодействием непредельных углеводородов с галогенсиланами



**Алкилсиланы.** Метилсилан —  $SiH_3CH_3$  и диметилсилан —  $SiH_2(CH_3)_2$  представляют собой газы с большой областью воспламенения (от 0,2 до 90%) и сравнительно низкой температурой самовоспламенения. Триметилсилан —  $SiH(CH_3)_3$  и тетраметилсилан —  $Si(CH_3)_4$  являются легковоспламеняющимися летучими жидкостями,

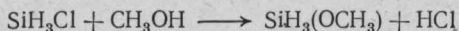
пожарная опасность которых зависит от величины и числа радикалов. Например, тетраметилсилан  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  кипит при  $26,5^\circ\text{C}$ , имеет  $t_{\text{всп}} = -70^\circ\text{C}$ , а тетраэтилсилан  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  кипит при  $157^\circ\text{C}$  и имеет  $t_{\text{всп}} = 30^\circ\text{C}$ .

Наиболее широкое применение имеют алкилгалогенсиланы типа  $\text{R}$ ,  $\text{SiCl}_3$ ,  $\text{R}_2\text{SiCl}_2$  и  $\text{R}_3\text{SiCl}$ , которые при гидролизе переходят в силанолы и далее в силоксаны и полисилоксаны. Диметилдихлорсилан  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  широко применяют для покрытия высоковольтных изоляторов. Образующаяся при его гидролизе пленка полисилоксана повышает пробивное сопротивление изолятора. Низшие галогенпроизводные алкилсиланов с небольшим числом атомов хлора — летучие жидкости, относятся к классу ЛВЖ. Они имеют весьма низкий нижний концентрационный предел воспламенения ( $0,2-0,8\%$ ), большую область воспламенения (верхний концентрационный предел отдельных веществ превышает  $90\%$ ). Причем температурные пределы воспламенения также составляют широкий диапазон. Верхний температурный предел воспламенения близко приближается к температуре кипения.

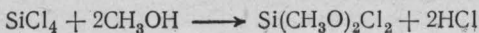
Высшие галогенпроизводные алкилсиланов — мало летучие жидкости и по пожарной опасности характеризуются также, как и обычные ГЖ.

Все низшие алкоксисиланы и их галогенпроизводные сильно гидролизуются, даже влагой воздуха (поэтому на воздухе дымят). С увеличением молекулярной массы и числа радикалов склонность алкоксисиланов к гидролизу уменьшается и увеличивается активностью к окислению и термическому разложению. Например, метилдихлорсилан  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  сильно гидролизуеться влагой воздуха, окисляется при небольшом нагревании, имеет температуру самовоспламенения  $175^\circ\text{C}$ . Нонилтрихлорсилан  $(\text{C}_9\text{H}_{19})\text{SiCl}_3$  под действием воды гидролизуеться лишь при нагревании, термически устойчив до  $200^\circ\text{C}$ , самовоспламеняется при  $255^\circ\text{C}$ .

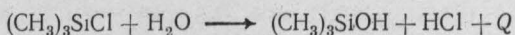
Алкоксисиланы по своим свойствам сходны с алкилсиланами. Получаются алкоксисиланы взаимодействием галогеносиланов со спиртами



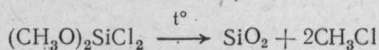
При взаимодействии четыреххлористого кремния со спиртами получают алкоксигалогенсиланы



Алкоксисиланы и алкоксигалогенсиланы летучие жидкости с резким, неприятным запахом, гидролизуются водой. Процесс гидролиза сильно экзотермичен



При нагревании они распадаются на оксид кремния и галоидный алкил



Низшие алкоксисиланы являются летучими легковоспламеняющимися жидкостями с низким концентрационным пределом воспламенения (0,7—3%) и большим температурным интервалом воспламенения. В отличие от алкилсиланов имеют меньшую область воспламенения и более низкую температуру самовоспламенения. Например, область воспламенения диметилдихлорсилана  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  0,8—30%, а температура самовоспламенения 380 °С; область воспламенения диметоксидхлорсилана  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SiCl}_2$  2,1—24%, а температура самовоспламенения 210 °С.

Алкоксисиланы и алкоксигалогенсиланы горят ярким пламенем, температура горения составляет 1200—1300 °С, теплота сгорания их сравнима с теплотой сгорания кислородсодержащих органических соединений и лежит в пределах 20 000—30 000 кДж/кг. Алкоксисиланы легче воды, а алкоксигалогенсиланы тяжелее воды.

Как правило, с увеличением молекулярной массы и числа оксирадикалов температуры кипения и вспышки вещества повышаются. При введении атомов галоида в молекулу алкоксисиланов их температуры вспышки и самовоспламенения возрастают. Так, пропилтриэтоксисилан  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7)$  имеет температуру вспышки 28 °С; при введении атома хлора в пропильный радикал  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl})$  температура вспышки повышается до 45 °С.

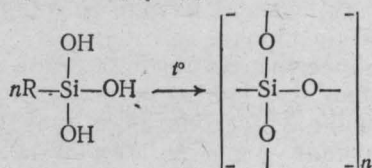
Алкоксисиланы и алкоксигалогенсиланы являются основой для изготовления самоотверждающихся герметиков, компаундов, замазок, уплотнителей и т. д.

**Силанолы** являются продуктами гидролиза алкилсиланов и алкоксисиланов. По строению они аналогичны спиртам. В зависимости от числа атомов галогена в молекуле алкилгалогенсилана или алкоксигалогенсилана



получить материалы со свойствами каучука — силиконный каучук (силастик). Силиконовый каучук, подвергнутый окислению, переходит в трехмерную структуру. — получается силиконовая резина. Силастики обладают высокой эластичностью, высокими электроизоляционными свойствами, высокой термо- и морозоустойчивостью (хорошо работают в интервале температур от  $-60$  до  $200^{\circ}\text{C}$ ). Они уступают натуральному каучуку по прочности (сопротивлению на разрыв натурального каучука  $20$  МПа, а силиконового  $2-3$  МПа). Введение наполнителей позволяет повысить прочность их до  $12$  МПа.

**Силантриолы** — вещества весьма неустойчивые и в момент образования легко теряют воду, превращаясь в полимер трехмерной структуры



Полученные таким образом трехмерные полисилоксаны представляют собой твердые неплавкие смолы. Они находят применение в качестве термостойкого электроизоляционного материала, который выдерживает температуру до  $300^{\circ}\text{C}$ .

В настоящее время выпускаются кремнийорганические композиции холодного отверждения. Это полимеры общей формулы  $\text{HO}-(\text{R}_2\text{SiO})_n\text{H}$  с молекулярной массой  $10-20$  тыс. В СССР выпускаются под общим названием СКТН.

Кремнийорганические полимеры менее пожароопасны, чем вещества, из которых они получены. Большинство кремнийорганических полимеров являются термоустойчивыми и горят только в зоне высоких температур.

Эти полимеры применяют для гидрофобизации строительных материалов и конструкций. При этом материалы становятся водо-, свето- и атмосферостойкими, а также стойкими к действию плесневых грибков. Кремнийорганические герметики широко используют вместо масел и алкидных смол уплотнения в строительстве высотных зданий, подземных сооружений, бассейнов и т. д. Кремнийорганические полимеры применяют также в авиа-

строении: безосколочные стекла, противопожарные огне-стойкие перегородки, теплоизоляция, изоляция электро-проводов и т. д.

## XI.2. Металлорганические соединения

Металлорганическими соединениями называются веще-ства, в молекулах которых атомы металла непосред-ственно связаны с атомами углерода. Общая формула ме-таллорганических соединений имеет вид  $R-Me$ , где  $R$  — углеводородный радикал,  $Me$  — одновалентный металл.

Например,  $C_2H_5Na$  — этилнатрий. Здесь радикал эти-ла  $C_2H_5$  — непосредственно связан с атомом натрия. Но этилат натрия  $C_2H_5ONa$  не является металлорганиче-ским соединением, так как натрий соединяется с радика-лом через атом кислорода.

Металлорганические соединения стали известны срав-нительно недавно. Их синтез и исследование начались во второй половине XIX столетия, а практическое приме-нение они получили лишь во второй половине нашего столетия.

Металлорганические соединения в последнее десяти-летие находят все большее применение в народном хо-зяйстве. Их широко используют в органическом синтезе как вещества с высокой химической активностью. Они используются так же как катализаторы для получения различных полимеров. Их добавляют в моторные топли-ва как антидетонаторы.

Все металлорганические соединения являются горю-чими веществами. Они могут находится как в твердом, так и в жидком состоянии. Металлорганические соедине-ния щелочных металлов (лития, натрия, калия, рубидия) представляют собой твердые порошкообразные или крист-аллические вещества.

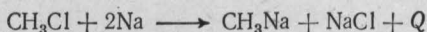
Металлорганические соединения, в молекулах кото-рых содержатся атомы галогенов (хлора, фтора, брома, иода), называются смешанными металлорганическими соединениями. Они, как правило, менее пожароопасны, чем соответствующие им алкильные и арильные произ-водные.

Оловоорганические соединения широко применяют как стабилизаторы полимеров. Органические соединения щелочных металлов позволяют осуществить синтезы ви-

таминов и антибиотиков. Из металлоорганических соединений получают металлы сверхвысокой чистоты.

Металлоорганические соединения классифицируются на 4 группы: 1) металлоорганические соединения легких металлов: Na, K, Ca, Mg, Al и др. Эти соединения, устойчивые в атмосфере инертных газов, имеют наибольшее практическое значение; 2) металлоорганические соединения средних металлов: Cd, Zn, Sb, Sn, As и др. Многие из них менее устойчивы, чем соединения первой группы; 3) металлоорганические соединения тяжелых металлов (свинца, ртути, золота, меди и т. д.); 4) комплексные металлоорганические соединения.

Металлоорганические соединения легких и средних металлов получают взаимодействием металла с галоидными алкилами



Реакция протекает в растворителе, в котором легко растворяются образующиеся металлоорганические соединения.

Металлоорганические соединения тяжелых металлов получают взаимодействием металлоорганических соединений I или II групп с галогенидом тяжелого металла



В настоящее время известно много других способов получения этих соединений (почти всех металлов Периодической системы).

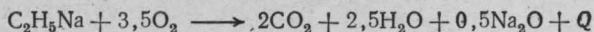
Металлоорганические соединения легких металлов и отдельные соединения средних металлов являются пирофорами, так как имеют температуру самовоспламенения ниже  $0^\circ\text{C}$ . Например, метилнатрий ( $\text{CH}_3\text{Na}$ ) имеет температуру самовоспламенения ниже  $-100^\circ\text{C}$ ; триэтилалюминий  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$  самовоспламеняется при  $-68^\circ\text{C}$ , диэтилалюминийхлорид  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  — при  $-60^\circ\text{C}$ . На воздухе эти соединения самовозгораются, с водой взаимодействуют бурно со взрывом; загораются в атмосфере углекислого и сернистого газов.

Реакционная способность металлоорганических соединений сильно зависит от активности металла. Она велика у щелочных металлов и сравнительно мала для соединений ртути, свинца, меди. Кроме того, реакционная способность зависит от числа атомов углерода в радикале.

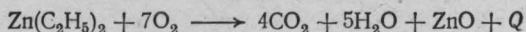


Чем больше число атомов углерода в радикале, тем меньше реакционная способность соединения.

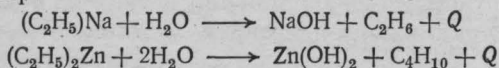
Органические соединения щелочных металлов на воздухе самовоспламеняются со взрывом:



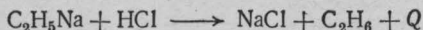
Металлорганические соединения алюминия, магния, цинка самовоспламеняются спокойно



Взаимодействие органических соединений легких металлов и некоторых средних с водой протекает со взрывом. Например

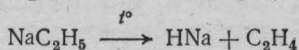
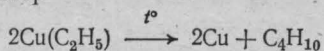


Эти реакции сопровождаются выделением гидроксида металла и предельного углеводорода. Реакции являются экзотермичными. Аналогично протекает реакция взаимодействия этих соединений с кислотами. Например



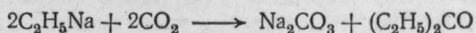
В результате реакции образуется соответствующая соль металла и предельный углеводород. Если эта реакция для органических соединений легких металлов протекает со взрывом, то для соединений тяжелых металлов она протекает спокойно. Органические соединения тяжелых металлов устойчивы на воздухе, но со временем они медленно окисляются и разлагаются, особенно под действием света.

Металлорганические соединения устойчивы в атмосфере азота или водорода и при нагревании до определенной температуры, а затем разлагаются. Органические соединения щелочных металлов при термическом распаде разлагаются на гидрид металла и непредельный углеводород. Все другие органические соединения средних и тяжелых металлов — на металл и предельный углеводород. Например



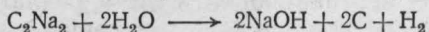
Многие металлорганические соединения легких и средних металлов (натрия, бериллия, алюминия, магния и т. д.) самовозгораются в атмосфере углекислого газа,

хлористого водорода, накаляются до свечения в атмосфере сернистого газа



В связи с высокой химической активностью органические соединения легких и средних металлов получают и применяют в атмосфере азота или водорода.

Особое положение в ряду металлоорганических соединений занимают ацетилениды и карбиды. Эти соединения устойчивы на воздухе, но при трении, ударе, нагревании до 120—200 °С они взрываются. Карбиды щелочных металлов бурно со взрывом взаимодействуют с водой. Ацетиленид натрия  $\text{C}_2\text{Na}_2$  — белый порошок, нерастворимый в растворителях. Кислород и сухой воздух на него не действуют. При нагреве на воздухе превращается в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , разогреваясь до свечения; взаимодействует энергично с сухим хлором с выделением светящейся сажи и  $\text{NaCl}$ . В парах брома реакция идет со взрывом. С водой ацетиленид натрия взаимодействует со взрывом



Широкое применение в синтезе высокомолекулярных соединений нашли алюминийорганические соединения. Это — пирофорные жидкости, самовоспламеняющиеся на воздухе. Они легко взаимодействуют с эфиром, образуя комплексные соединения — эфиры алюминийалкилов. Эти эфиры бесцветные, легкоподвижные жидкости, на воздухе сильно дымят и самовозгораются. Взаимодействие с водой сопровождается взрывом. При разбавлении бензолом активность эфиров понижается.

Алюминийгалогидалкилы, например  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  — это жидкости от коричневого до темно-коричневого цвета, разлагающиеся при температуре выше 130 °С с выделением свободного галогена. На воздухе дымят и самовозгораются. Со взрывом взаимодействуют с водой. Комплексные металлоорганические соединения тяжелых металлов характеризуются сравнительно малой стойкостью. На свету и особенно при нагревании до определенной температуры разлагаются со взрывом. Например, золотобромдиэтилпирин взрывается при нагревании до 79 °С.

Металлоорганические соединения тяжелых металлов (ртути, свинца и т. д.) представляют собой жидкости, устойчивые к действию воздуха и воды. Многие из них

сильно летучи. Как правило, все они чрезвычайно ядовиты. По степени пожарной опасности характеризуются как ЛВЖ или ГЖ (в зависимости от молекулярной массы углеводородного радикала). Например, диэтилртуть  $(C_2H_5)_2Hg$ , бесцветная, легкоподвижная, летучая, чрезвычайно ядовитая жидкость с температурой кипения  $159^\circ C$  и температурой вспышки  $18^\circ C$ .

Особую группу образуют соединения железа, кобальта, никеля с оксидом углерода. Эти соединения называются карбонилами:  $Fe(CO)_5$  — пентакарбонил железа,  $Co(CO)_4$  — тетракарбонил кобальта,  $Ni(CO)_4$  — тетракарбонил никеля,  $Fe(CO)_4H_2$  — карбонилгидрид железа;  $Fe(CO)_5$  — пентакарбонил железа — это прозрачная жидкость (на свету желтеет), не ядовита, плавится при  $20^\circ C$ , кипит при  $108^\circ C$ , теплота образования  $209$  кДж/моль; теплота горения  $16\,100$  кДж/моль. Получается нагреванием железа в струе оксида углерода при  $150$ — $200^\circ C$  и давлении  $10$  МПа. На воздухе при нагревании до  $140^\circ C$  пентакарбонил железа разлагается на  $Fe$  и  $CO$ . В воде не растворим, но растворим в органических растворителях. Применяется при получении кубовых красителей и сверхчистого железа.

$Fe(CO)_4H_2$  — карбонилгидрид железа — желтоватая жидкость с отвратительным запахом. На воздухе самовозгорается со взрывом. Таким образом, наиболее пожароопасными являются металлоорганические соединения легких и средних металлов. Эффективного средства тушения этих соединений нет. Наибольший эффект дает тушение их составами СИ-2 и СИ-ВК. Расход состава СИ-2 составляет  $20$  кг на  $1$  м<sup>2</sup> горячей поверхности разлитого металлоорганического соединения, при этом толщина слоя огнетушащего порошка должна быть не менее  $10$  см. Можно применять также хлористый натрий, но он менее эффективен. Ни в коем случае не допускается применять воду, пену, диоксид углерода для тушения металлоорганических соединений I и II групп.

Металлоорганические соединения тяжелых металлов тушат также, как обычные ЛВЖ или ГЖ.

### **XI.3. Фосфорорганические соединения**

Органические соединения фосфора систематически начали исследовать во второй половине XIX века. Большой вклад в эту область науки внесли немецкий химик

Михаэлис и русский химик А. Е. Арбузов. В начале XX века было установлено, что фосфорорганические соединения играют большую роль в жизни живых организмов. В 30-е годы XX века были синтезированы органические соединения фосфора, характеризующиеся высоким токсическим действием. Именно в это время были синтезированы такие ОВ, как табун, зарин, зоман и др. Фосфорорганические соединения находят разнообразное применение в народном хозяйстве. Многие из них используют в производстве термостойких пластмасс (диалиловый эфир хлорметилфосфорной и фенилфосфоновой кислот используется в производстве оргстекла специального назначения: высокопрозрачное, термостойкое, химически инертное). Отдельные фосфорорганические соединения применяют для обработки натуральных и синтетических волокон для придания им негорючести. Некоторые эфиры фосфоновых и фосфиновых кислот используют для получения химически стойких лаков, пленок, клеев. Третичные фосфины и другие соединения фосфора используют в качестве катализаторов.

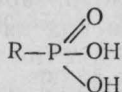
В нефтехимической промышленности фосфорорганические соединения применяют как присадки к маслам и бензинам для улучшения их качества. Соединения типа триарилфосфатов используют как огнестойкие гидравлические жидкости.

Моно- и диалкилфосфиты с восемью и десятью атомами углерода нашли применение в качестве поверхностно-активных веществ в текстильной промышленности. Диалкилдитиофосфаты применяют как флотореагенты для разделения металлов руд. Особенно широко их применяют для разделения металлических руд золота, серебра, меди, цинка и т. д., а также в технологии получения урана из руд и для его очистки.

Фосфорорганические соединения по характеру связи фосфора с углеродом можно классифицировать на две группы: Р—С соединения, в которых атом фосфора непосредственно связан с одним или несколькими атомами углерода и Р—О—С соединения, в которых атом фосфора связан с атомом углерода через кислород. В свою очередь Р—С соединения подразделяются на следующие подгруппы:

1) фосфины, производные  $\text{PH}_3$ ; первичные  $\text{R—PH}_2$ , вторичные  $\text{R}_2\text{PH}$  и третичные  $\text{R}_3\text{P}$ ;

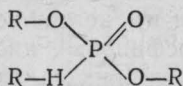
- 2) производные фосфонистой кислоты  $R-P(OH)_2$ ;  
 3) производные фосфинистой кислоты  $R_2-P(OH)_2$ ;  
 4) производные фосфиновой кислоты  $R_2-P(=O)(OH)$   
 5) производные фосфоновой кислоты



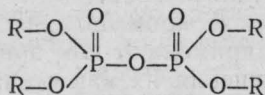
- 6) фосфораны  $R \times P \Gamma y$  ( $x+y=5$ ).

$P-O-C$  соединения подразделяются на ряд подгрупп, в которых атом фосфора является пятивалентным:

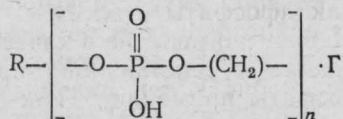
- 1) производные фосфорной кислоты



- 2) производные пиродифосфорной кислоты



- 3) полимерные соединения (полиэферы)

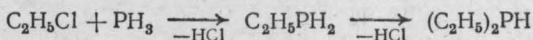


Кроме перечисленных известны и другие органические соединения фосфора: тиосоединения, металлоорганические соединения, циклические фосфорсодержащие и др.

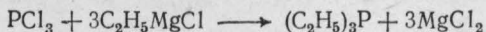
Несмотря на большое разнообразие соединений фосфора и широкое их применение в народном хозяйстве пожарная опасность их изучена далеко не полно. Остановимся на характеристике пожарной опасности отдельных видов этих соединений.

Фосфины можно рассматривать как производные фосфористого водорода  $PH_3$ , атомы водорода которого замещены углеводородными радикалами. Различают фосфины первичные  $RPH_2$ , вторичные  $R_2PH$  и третичные  $R_3P$ . Первичные и вторичные фосфины получают взаимодей-

ствием фосфористого водорода с галогеналкилами. Например



Третичные фосфины получают взаимодействием треххлористого фосфора с магниегалогеналкилами



Первичные, вторичные и третичные фосфины, содержащие низшие алкильные радикалы, являются жидкими веществами с отвратительным запахом. Лишь метилфосфин  $CH_3PH_2$  является бесцветным газом. Фосфины не растворимы в воде. Легко окисляются под действием окислителей с выделением тепла, что может привести к самовозгоранию. На воздухе жадно поглощают кислород. Поэтому низшие фосфины на воздухе самовоспламеняются.

Третичные фосфины, содержащие в радикале четыре и более атомов углерода, являются твердыми веществами; в воде не растворяются. На воздухе окисляются медленно и имеют сравнительно невысокую температуру самовоспламенения. Например, трибутилфосфин  $(C_4H_9)_3P$  имеет температуру самовоспламенения  $200^\circ C$ .

Все фосфины характеризуются высокой токсичностью, так как легко взаимодействуют с ферментами живого организма и парализуют нервную систему.

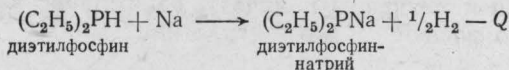
С увеличением длины углеродной цепи радикалов повышается температура кипения и самовоспламенения фосфинов. Первичные фосфины имеют более низкую температуру кипения, чем вторичные; вторичные фосфины имеют более низкую температуру кипения, чем третичные. Так, триамилфосфин  $(C_5H_{11})_3P$  имеет температуру плавления  $29^\circ C$ , а высшие гомологи — более  $50^\circ C$ .

Фенилфосфин  $(C_6H_5)PH_2$  и дифенилфосфин  $(C_6H_5)_2PH$  являются бесцветными жидкостями, а трифенилфосфин  $(C_6H_5)_3P$  представляет собой твердое вещество с температурой плавления  $80^\circ C$ . Жидкие фосфины не ассоциированы и поэтому легко испаряются.

Энергия разрыва связи  $P-R$  довольно велика. Так, энергия связи фенильного радикала составляет  $293-314$  кДж/моль, а алкильного радикала  $276$  кДж/моль. Поэтому при нагревании в атмосфере водорода или

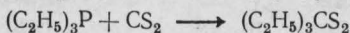
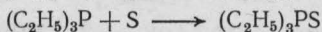
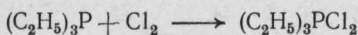
инертного газа фосфины начинают разлагаться при температуре более 300 °С.

При нагревании фосфинов со щелочными металлами последние замещают радикал или атом водорода у атома фосфора

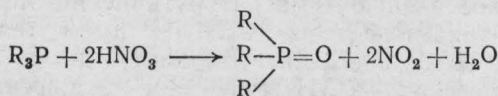
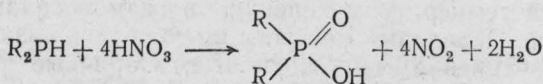
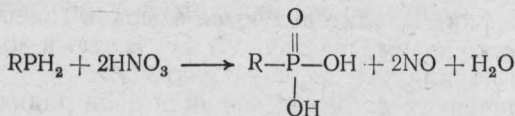


С галогенидами металлов фосфины легко образуют комплексные соединения, которые используются как катализаторы в органическом синтезе. С ненасыщенными соединениями фосфины вступают в реакцию присоединения, образуя вещества с характерными окрасками.

Третичные фосфины легко присоединяют и другие вещества: галогены, серу, сероводород, галоидные алкилы и т. д.



Под действием азотной кислоты первичные и вторичные фосфины переходят в фосфорсодержащие кислоты, а третичные — в оксиды фосфинов



Соединения типа I и II (где R — алкил) и их производные — устойчивые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Все эти вещества горючи. Производные этих кислот представляют собой либо жидкости, либо твердые вещества. При нагревании плавятся и, не разлагаясь, переходят в жидкость. На воздухе в жидком состоянии устойчивы, но при нагревании до температуры

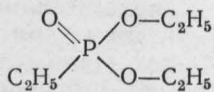
кипения разлагаются. Температура вспышки большинства этих соединений превышает 97 °С. Смеси их паров с воздухом являются взрывоопасными; нижний концентрационный предел воспламенения 0,5—0,8% (об.). Однако смеси взрывоопасных концентраций могут образовываться лишь при высоких температурах (выше 100 °С). Горят они ярким пламенем с выделением CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Производные фосфорсодержащих кислот находят применение в качестве пестицидов, а также в качестве пластификаторов и термостойких присадок в производстве пластмасс. Все эти производные являются весьма ядовитыми веществами. К этой группе соединений относятся отравляющие вещества: табун, зорин, V-газ.

Производные фосфорсодержащих кислот можно успешно тушить водой, воздушно-механической пеной, диоксидом углерода или азотом.

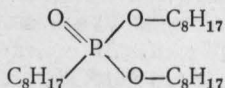
Рассмотрим пожарную опасность двух производных фосфорсодержащих кислот.

Диэтилэтилфосфонат (диэтиловый эфир этилфосфоновой кислоты)



представляет собой бесцветную горячую жидкость с неприятным запахом; ядовит, в воде не растворяется, тяжелее воды, плотность 1025 кг/м<sup>3</sup> при 25 °С; при нагревании до 250 °С разлагается; температура вспышки 105 °С; хорошо тушится водой, воздушно-механической пеной.

Бис-(2-этилгексил)-2-этилгексилфосфонат (диоктиловый эфир октилфосфоновой кислоты)



представляет собой жидкость, имеющую токсические свойства; при нагревании выше 200 °С начинает разлагаться; легче воды (плотность 908 кг/м<sup>3</sup> при 25 °С); температура вспышки 215 °С.

Поскольку производные фосфорсодержащих кислот при нагревании до высокой температуры разлагаются с выделением различных веществ, состав которых зависит



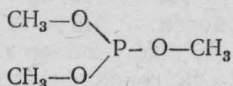
от температуры и условий процесса разложения, температура самовоспламенения этих веществ изменяется в определенных пределах и лежит выше 400°C.

Фосфорорганические соединения типа Р—О—С нашли широкое практическое применение как инсектициды, фотореагенты, поверхностно-активные вещества и растворители. Наиболее широко применяют производные фосфористой кислоты Р(ОН)<sub>3</sub> — фосфиты и производные фосфорной кислоты Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub> — фосфаты.

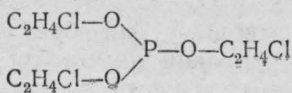
Фосфиты получают в виде сложных эфиров фосфористой кислоты. Это либо жидкости, либо аморфные, вязкие или твердые вещества. Все они не растворимы в воде. Многие под действием воды разлагаются, например тригексилфосфит, трибутилфосфит, триэтилфосфит. Большинство фосфитов кипит лишь при давлении 13,3—1333,2 Па; при более высоком давлении и температуре выше 150°C они разлагаются.

Неполные фосфиты (диметилфосфит, диэтилфосфит, дипропилфосфит, дибутилфосфит) интенсивно взаимодействуют с окислителями и самовозгораются. Вата, тряпки, стружка и другие подобные материалы, пропитанные этими соединениями, на воздухе самовозгораются.

Хлорпроизводные фосфитов при слабом нагревании разлагаются на галоидные алкилы и оксиды фосфора, энергично взаимодействуют с окислителями. Большинство фосфитов характеризуются как ГЖ. Наиболее опасными являются триметилфосфит, трихлорэтилфосфит. Триметилфосфит



бесцветная легкоподвижная летучая жидкость, с неприятным запахом, не растворимая в воде; при нормальном давлении температура кипения составляет 112°C. В этих условиях кипение не сопровождается разложением. Пары в смеси с воздухом образуют взрывоопасные концентрации. Температура вспышки 54°C. При нагревании до температуры выше 150°C разлагается на этан и оксиды фосфора. Трихлорэтилфосфит





Пирофосфаты по степени пожарной опасности характеризуются также, как и фосфаты.

Тиофосфаты — производные тиофосфорной кислоты; представляют собой горючие вещества (жидкие или кристаллические); растворимы в воде; на воздухе устойчивы; могут самовозгораться под действием сильных окислителей; горение сопровождается образованием яркого пламени и выделением оксидов фосфора и серы; такие соединения, как тиофос, фосфомид, применяют в качестве инсектицидов.

Основой для синтеза негорючих термостойких пенопластов служат непредельные фосфонаты. Они легко полимеризуются, образуя фосфорорганические полимеры, которые придают термостойкость текстильным изделиям; используются также в качестве катионообменных смол.

## СВОЙСТВА И ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

## XII.1. Синтетические полимеры

Полимерами называются высокомолекулярные вещества с молекулярной массой от 10 000 до нескольких миллионов, молекулы которых состоят из многократно повторяющихся одинаковых звеньев. Такие молекулы обычно называют макромолекулами. Длина макромолекул может составлять 1—4 мкм. Полимеры могут быть природными (целлюлоза, крахмал, белок и т. п.) и синтетическими (полиэтилен, полистирол, фенолформальдегидная смола и т. п.). Синтетические полимеры получают тремя методами: полимеризацией, поликонденсацией и полимераналогическими превращениями.

Полимеризацией называется реакция последовательного присоединения молекул мономера к активному центру растущей макромолекулы. Реакция полимеризации не сопровождается выделением побочных продуктов и, следовательно, макромолекулы имеют тот же элементный состав, что и исходное вещество (мономер). Протекает реакция полимеризации в результате разрыва двойных, тройных связей непредельных мономеров. Молекулярные цепи полимеров состоят из отдельных звеньев (остатков) молекул мономеров. Для макромолекул с однитипными звеньями принято следующее написание:  $(-M-)_n$  или  $\dots-M-\dots$ , где  $M$  — элементарное звено цепи,  $n$  — число звеньев, или степень полимеризации, т. е. среднее число молекул исходного мономера в составе одной макромолекулы полимера.

В зависимости от условий активизации реакции полимеризации активный центр может иметь структуру свободного радикала или иона. Соответственно различают радикальную и ионную полимеризацию. Радикальная полимеризация является одним из наиболее распро-

страненных методов синтеза полимеров. Процесс образования каждой макромолекулы включает следующие стадии: образование свободного радикала, последовательное присоединение к нему молекул мономера и прекращение роста макромолекулы. Свободные радикалы могут образовываться под действием тепла, света, радиоактивного излучения и специальных веществ — инициаторов.

Ионная полимеризация протекает в присутствии катализаторов, которые в отличие от инициаторов не расходуются в процессе полимеризации и не входят в состав полимера. Особенностью ионной полимеризации является очень высокая скорость реакции при низких температурах.

При полимеризации в течение одной-полутора минут достигается предельная величина молекулы.

Растущая молекула полимера остается активной в течение всего процесса роста цепи. Однако после достижения некоторой предельной молекулярной массы каждая молекула каким-либо образом стабилизируется, и рост ее прекращается. Эта стадия прекращения роста цепной молекулы называется обрывом цепи. Чаще всего обрыв цепи происходит в результате взаимодействия двух растущих цепей полимера или отщепления от растущей молекулы активизирующей ее молекулы катализатора. В некоторых случаях происходит так называемая передача цепей, когда одна молекула, стабилизируясь при взаимодействии с другой молекулой, активизирует ее, т. е. вторая молекула начинает расти. Такого рода реакции часто приводят к образованию разветвленных молекул, так как активизация новой молекулы происходит в любом случайном месте при столкновении активного атома растущей молекулы с находящейся вблизи молекулой полимера с отрывом от него атома водорода.

Соотношение скоростей всех трех основных стадий цепной реакции и характер реакции обрыва цепей зависят от условий ведения процесса: температуры, давления, концентрации инициаторов и катализаторов, присутствия растворителей и т. п. В зависимости от соотношения скоростей указанных реакций изменяется средняя молекулярная масса образующегося полимера, а также форма молекул, определяющая их большую или мень-



ных кислот и их производных, акрилонитрила и др. Поликонденсацией называется процесс образования полимеров при взаимодействии би- и многофункциональных соединений между собой, сопровождающийся выделением низкомолекулярных веществ: воды, хлористого водорода, аммиака и т. п. Исходные мономеры должны содержать в молекуле не менее двух функциональных групп (группы  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$  и др.).

Синтетические полимеры под действием кислорода воздуха, тепла, различных химических агентов — таких, как вода, кислоты, щелочи, — подвергаются деструкции, т. е. происходит разрыв цепи, в результате чего полимеры изменяют свойства и теряют прочность. Устойчивость полимеров к действию различных окислителей зависит от их строения и прежде всего от наличия легкоокисляющихся групп и числа связей в макромолекуле.

Для сохранения свойств синтетических полимеров в них, как правило, вводят различные добавки: антистатисты, красители, наполнители и другие компоненты.

## ХИ.2. Пластические массы

Синтетические полимеры являются основой для получения пластических масс. Из общего количества синтетических полимеров, выработанных в последние годы, более 50% расходуется на производство пластических масс, около 33% — на производство синтетических волокон и примерно 17% приходится на долю синтетического каучука. Пластические массы широко применяют в различных отраслях промышленности и для удовлетворения бытовых нужд населения.

Пластическими массами называют материалы, полученные на основе полимеров, содержащие различные добавки и способные под влиянием температуры и давления формоваться, становиться пластичными. В состав пластических масс, кроме полимера, входят наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, красители, отвердители, смазывающие вещества и др. В качестве наполнителей применяют порошкообразные, волокнистые и листообразные горючие и негорючие вещества. Содержание наполнителя в пластмассах 30—70%.

К порошкообразным наполнителям относятся вещества минерального происхождения — кварцевая мука, мел,

Тальк и другие измельченные материалы. Эти наполнители придают пластмассе тепло- и кислотостойкость, увеличивают твердость, а также удешевляют пластмассу и повышают ее долговечность, что особенно важно для пластмасс, применяемых в строительстве.

Волокнистые наполнители — асбестовое волокно, хлопковые очесы, древесное волокно, стеклянное волокно — также увеличивают прочность пластмасс и снижают их хрупкость, повышают теплостойкость (например, асбестовое волокно, короткое стеклянное волокно).

Листообразными наполнителями для пластических масс являются бумага, хлопчатобумажная и стеклянная ткани, асбестовый картон и древесный шпон.

**Пластификаторы** вводят в пластические массы для увеличения их эластичности. Кроме того, пластификаторы улучшают другие свойства полимеров — морозостойкость, негорючесть, стойкость к действию ультрафиолетового света, а также облегчают условия переработки. Пластификаторы должны совмещаться с полимером, быть химически инертными и малолетучими. В качестве пластификаторов в пластических массах применяют главным образом сложные эфиры различных кислот, а также низкомолекулярные полиэфиры.

**Стабилизаторы** — вещества, которые вводят в пластмассы для повышения их стойкости к действию тепла, света, кислорода воздуха и т. д., т. е. для замедления старения полимера, протекающего при переработке и эксплуатации. В качестве стабилизаторов применяют большое число органических и металлорганических соединений.

**Красители и пигменты** придают пластическим массам определенный цвет. Они должны иметь живые тона, не давать грязноватого оттенка, обладать химической стабильностью. В качестве красителей применяют такие органические красители, как нигрозин, пигмент желтый, хризондин, в качестве пигментов — охру, мумию, сурик, умбру, ультрамарин, оксид хрома, белила.

**Отвердители** вводят в некоторые полимеры для перевода их в неплавкое и нерастворимое состояние. В качестве отвердителей применяют различные перекиси и гидроперекиси, третичные амины, ангидриды различных кислот и др. В ряде случаев для сокращения времени отверждения применяют ускорители отверждения.



**Смазывающие вещества** вводят в пластические массы для предотвращения прилипания к пресс-формам (олеиновая кислота, стеарин и др.).

Высокая химическая стойкость, легкость, относительно высокая механическая прочность, малая тепло-, электропроводность и другие ценные свойства позволяют успешно применять пластические массы во многих отраслях народного хозяйства вместо дорогостоящих и дефицитных металлов и других материалов. Основой любых пластических масс являются синтетические полимеры, поэтому свойства последних определяются свойствами соответствующих полимеров.

Химическое строение звеньев макромолекул определяют силы внутри- и межмолекулярного взаимодействия, от которых зависят механическая прочность, теплостойкость, химическая стойкость, растворимость полимеров и т. д. Рассмотрим свойства пластических масс на основе синтетических полимеров алифатических, жирноароматических и других рядов.

В основном все пластические массы, полученные полимеризацией, под действием источника зажигания плавятся, разлагаются, продукты разложения образуют с воздухом горючие смеси, которые воспламеняются и горят. Температура воспламенения пластических масс выше 200 °С, температура самовоспламенения выше 400 °С. Теплота сгорания полимеров составляет более 31 500 кДж/кг. В условиях пожара температура горения может достигать 1300 °С. Смеси пыли пластических масс с воздухом взрывоопасны.

Продукты разложения токсичны. В состав продуктов разложения входят синильная кислота HCN, оксид углерода CO, оксиды азота NO, NO<sub>2</sub>, хлористый водород HCl и др.

Пластмассы плохо смачиваются водой, поэтому при тушении их желательно применять смачиватели.

Свойства наиболее часто встречающихся пластмасс и сополимеров приведены в табл. 32 и 33.

Если в состав пластических масс входят негорючие компоненты (асбест, стеклянное волокно, тальк), то пожарная опасность таких пластических масс снижается. При добавлении в состав пластических масс горючих веществ (бумаги, ткани, древесной муки и др.) пожарная опасность их повышается. В условиях пожара пластиче-

Т а б л и ц а 32. Физические свойства и показатели пожарной опасности пластических масс

Полимеры	Элементарное звено	Агрегатное состояние	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Температура, °С			Теплота сгорания, кДж/кг
				плавления	воспламенения	самовоспламенения	
Полистирол	$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	Твердое прозрачное кристаллическое вещество	1040—1070	200—300	210—250	440—480	41 832
Полиакриламид (полиамид 6)	$\left[ -\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{C}- \right]_n$	Твердое роговидное вещество	1113	215—220	395	440	30 815
Полиэтилен (низкого давления)	$\left[ -\text{CH}_2-\text{CH}_2- \right]_n$	Твердое вещество матового цвета	940—960	300	306	417	46 771
Полиметилметакрилат (органическое стекло)	$\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Твердое прозрачное кристаллическое вещество	1180	200	214	439	27 808

Таблица 33. Показатели пожарной опасности сополимеров

Сополимеры	Температура, °С			НКПВ*   $\Psi_n$   г/м <sup>3</sup>	Минимальное опасное содержание кислорода, %
	плавления	воспламенения	самовоспламенения		
Стирол, акрилонитрил и бутадиен-нитрильный каучук	260—280	290	465	28	9
Стирол, акрилонитрил и метилметакрилат	220	296	465	25	10
Стирол с метилметакрилатом (МС)	240	285	442	25	13
Этилен и пропилен (СЭП)	300—400	316	403	37,5	8

\* Нижний концентрационный предел воспламенения.

ские массы на основе полимеризационных смол размягчаются, плавятся, воспламеняются и горят.

Рассмотрим свойства, характеризующие пожарную опасность пластических масс, полученных на основе полиэтилена, полистирола и поливинилхлорида.

Пластические массы на основе полиэтилена представляют собой твердые, белые, роговидные вещества, устойчивые к действию растворителей и концентрированных кислот; они являются хорошими диэлектриками. Температура плавления около 300 °С. При температуре выше 100 °С происходит их окисление и изменение физико-химических свойств. Для замедления процессов старения добавляют от 1 до 10% стабилизаторов (фенолы, ароматические диамины). Пластические массы на основе полиэтилена горят светящимся пламенем. Температура воспламенения выше 300 °С, температура самовоспламенения выше 400 °С. В условиях пожара выделяется большое количество тепла. Теплота сгорания составляет 47 767 кДж/кг. При нагревании они деполимеризуются с выделением горючих газообразных продуктов, которые с воздухом могут образовывать взрывоопасные смеси. Продукты деполимеризации токсичны. Пыль полимера образует с воздухом взрывоопасные смеси с НКПВ-12,6 г/м<sup>3</sup>.

Температура самовоспламенения аэрозвеси 800 °С, максимальное давление при взрыве пылевоздушных смесей равно 0,56 МПа. Полиэтилен применяют для изготов-

ления труб, пленок, электроизоляционных и других материалов.

Пластические массы на основе полистирола представляют собой твердые, прозрачные и хрупкие вещества, растворимые в бензоле, толуоле и других ароматических углеводородах, являются хорошими диэлектриками. Для уменьшения хрупкости проводят сополимеризацию полистирола с каучуком. В этом случае получают ударопрочное вещество. Температура плавления и воспламенения выше  $200^{\circ}\text{C}$ , температура самовоспламенения выше  $400^{\circ}\text{C}$ . Горят сильно коптящим пламенем. В условиях пожара выделяется большое количество тепла. Теплота сгорания выше  $37\,800$  кДж/кг. Пыль полистирола с воздухом взрывоопасна (НКПВ-15 г/м<sup>3</sup>). Температура самовоспламенения аэрозвеси  $488^{\circ}\text{C}$ . Максимальное давление при взрыве пылевоздушных смесей равно  $0,65$  МПа. Осевшая пыль пожароопасна. Температура тления  $200^{\circ}\text{C}$ . Полистирол применяют в строительстве для изготовления ванн, раковин, деталей холодильников, облицовочных плиток, теплоизоляционных материалов (пенопласты), в электротехнической промышленности, широко применяют в быту.

Пластические массы на основе поливинилхлорида представляют собой твердые, прозрачные вещества. Они не растворяются в щелочах, кислотах и большинстве органических растворителей, являются хорошими диэлектриками. При температуре  $120\text{--}150^{\circ}\text{C}$  разлагаются. При нагревании вспучиваются, обугливаются с выделением хлористого водорода HCl. Пыли поливинилхлорида с воздухом взрывоопасны (НКПВ-100 г/м<sup>3</sup>). Температура самовоспламенения аэрозвеси  $500^{\circ}\text{C}$ . Максимальное давление при взрыве пылевоздушных смесей равно  $0,28$  МПа. Пластические массы на основе поливинилхлорида выпускают без пластификаторов (винипласт) и с пластификатором (пластикат). В качестве пластификатора чаще всего добавляют дибутилфталат и трикрезилфосфат. На основе поливинилхлоридных пластмасс изготавливают линолеум, искусственную кожу, клеенку, трубы, травильные ванны, баки аккумуляторов и др.

**Свойства пластических масс на основе синтетических полимеров, полученных поликонденсацией.** Фенолформальдегидные смолы получают при взаимодействии фенолов с альдегидами в присутствии кислых и щелочных

катализаторов. Приостановив процесс на промежуточной стадии, можно получить полимер, называемый резолом. Это твердая, очень хрупкая, прозрачная аморфная масса янтарного цвета, которая легко растворяется в спирте, ацетоне, бензоле и при 60—90°C переходит в жидкое состояние. При дальнейшем нагревании резола образуются неплавкие и нерастворимые продукты — резиты.

Пластические массы на основе резольных смол устойчивы к действию химических реактивов, воды, являются хорошими диэлектриками. Если в состав пластмассы на основе резольных смол входит несгораемый наполнитель (стеклянное волокно, стеклянная ткань, асбест), то такие пластические массы являются трудносгораемыми и горят только в присутствии постороннего источника зажигания. Пыль пластмасс, взвешенная в воздухе, взрывоопасна. Нижний концентрационный предел воспламенения 22,7 г/м<sup>3</sup>. Температура самовоспламенения аэрозвеси 500°C. Осевшая пыль пожароопасна. При тепловой обработке пластических масс, например при вальцевании и сушке прессматериалов, выделяются пары фенола, анилина, формальдегида, которые при попадании в организм в значительных количествах могут вызвать отравление.

Пластические массы на основе фенолформальдегидных полимеров применяют в строительстве для производства древесноволокнистых, древесностружечных плит, древеснослоистых пластиков, бумажнослоистых пластиков и др. Например, текстолит получают прессованием тканей органического происхождения, предварительно пропитанных резольной фенолформальдегидной смолой. Для производства текстолита применяют хлопчатобумажные ткани — бязь, шифон, нанку и др., а также ткани на основе синтетических волокон. Свойства текстолита зависят от вида и толщины ткани, характера переплетения в ней нитей, от соотношения наполнителя и связующего. Содержание связующего обычно составляет 40—50%.

С уменьшением содержания смолы получают более прочные текстолиты, с повышением содержания смолы увеличивается их водостойкость и химическая стойкость. Текстолиты на основе синтетических волокон имеют повышенную прочность и водостойкость. Текстолиты выпускаются марок А, Б, В, ПТК, ПТ, ПТ-1 и др.

Древеснослоистые пластинки получают прессованием древесного шпона, пропитанного резольной фенолформальдегидной смолой. Древесный шпон размерами  $1500 \times 1200 \times 0,5$  мм пропитывают растворами смол в спирте или воде, затем высушивают, собирают в пакеты и спрессовывают при  $145-150^\circ\text{C}$  под давлением  $15-20$  МПа. В зависимости от расположения шпона в пакетах различают следующие марки древесных пластиков: ДСП-А, ДСП-Б, ДСП-10 и др. Древеснослоистые пластинки изготовляются из измельченной древесины.

Пластические массы на основе меламина-формальдегидных полимеров — продукта поликонденсации меламина с формальдегидом — представляют собой твердые прозрачные или желтые материалы с хорошей теплостойкостью и водостойкостью. Для растворения в органических растворителях и совмещения с различными наполнителями их модифицируют, т. е. изменяют свойства, вводя различные добавки. Пластические массы на основе меламина-формальдегидных смол относятся к трудно воспламеняемым, т. е. они способны гореть при длительном воздействии пламени. На основе меламина-формальдегидных полимеров с добавкой наполнителей (древесного шпона, целлюлозы, ткани, бумаги, стеклянного волокна) прессованием под давлением на прессах получают облицовочные плиты, стеклопластики и другие пластические массы.

При горении пластических масс на основе поликонденсационных полимеров выделяется большое количество токсичных продуктов разложения (оксид углерода, оксиды азота). Тушить их следует водой, воздушно-механической и химической пенами, применяя изолирующие противогазы.

### **ХИ.3. Синтетические волокна**

К концу XIX столетия значительно увеличилась потребность в текстильных материалах, которые можно было бы использовать не только как ширпотреб, но и в различных отраслях промышленности. Качество натуральных волокон и объем их производства не удовлетворяли возросшим требованиям развивающейся промышленности. Поэтому уже на рубеже XIX и XX веков возникло производство искусственных волокон (нитрошелка,

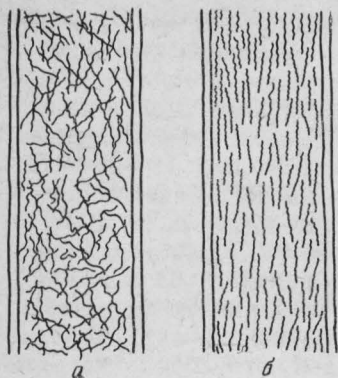


Рис. 45. Расположение линейных макромолекул:

*а* — беспорядочное; *б* — упорядоченное.

вискозного и медноаммиачного), а позднее быстрыми темпами начало развиваться производство синтетических волокон. Синтетические волокна заняли прочное место в промышленности и быту. По некоторым свойствам они превосходят натуральные волокна.

Синтетические волокна не гниют, их не поедает моль, они стойки к действию агрессивных химических сред, обладают большей прочностью и более высокими электроизоляционными свойствами, чем натуральные. Во многих отраслях промышленности они стали незаменимы. Кроме того, производство синтетических волокон более экономично, чем натуральных. Так, на получение 1 т хлопкового волокна надо затратить 238 человеко-дней, а на получение 1 т волокна нитрон 37 человеко-дней, волокна лавсан 48 человеко-дней.

Все волокна, в настоящее время выпускаемые промышленностью, можно классифицировать на натуральные и химические. Натуральные волокна могут быть органические и неорганические (асбестовое волокно). Органические волокна могут быть растительного происхождения (хлопок, лен, пенька и др.) и животного происхождения (шерсть, натуральный шелк).

Химические волокна — это волокна, полученные химическим путем. Они подразделяются на искусственные, которые получают химической обработкой природных материалов, например целлюлозы (вискозное, медноаммиачное, ацетатное), и синтетические, которые производят из синтетических полимеров. К синтетическим относятся полиамидные волокна (капрон, анид), полиэфирные волокна (лавсан), карбоцепные волокна (полиакрилонитрильные, полипропиленовые).

Строение волокон характеризуется упорядоченным, ориентированным вдоль оси волокна, расположением линейных молекул (рис. 45). При таком расположении

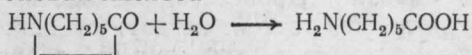
молекул между ними в волокне возникают большие силы притяжения, что обеспечивает высокую прочность его. Чем больше молекулы, тем больше силы, удерживающие их друг возле друга. Чтобы молекулы могли перемещаться, необходимо ослабить межмолекулярное взаимодействие. Это достигается либо растворением полимера, либо плавлением его, либо переводом в пластическое состояние нагреванием. В связи с этим существует два способа формования волокон из полимеров — прядение из раствора и прядение из расплава (или из пластического состояния).

При прядении из раствора полимер растворяют в растворителе и полученный вязкий раствор продавливают через фильеры; образующиеся тонкие нити коагулируют в осадительной ванне и превращаются в тонкие волокна.

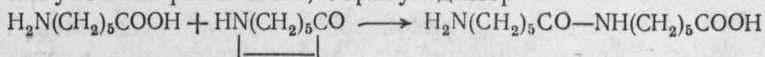
При прядении из расплава полимер нагреванием переводят в плавкое состояние; полученный расплав продавливается через фильеры; образующиеся нити затвердевают на воздухе или в атмосфере инертного газа. Полученный тем или иным способом прядения пучок волокон образует некрученную нить, которая проходит через направляющие ролики и подвергается вытягиванию для увеличения прочности волокна. Затем волокно подвергают специальной обработке для придания ему определенных физико-механических свойств, улучшают его качество (кручение, термофиксация и т. д.).

Рассмотрим характеристику и показатели пожарной опасности наиболее распространенных синтетических волокон: капрона, лавсана, нитрона и хлорина.

**Волокно капрон.** Капрон является наиболее распространенным из всех видов синтетических волокон. Его получают прядением из расплава поликапролактама. Поликапролактама получают полимеризацией капролактама при 250—260 °С. Реакция идет ступенчато. Вначале при взаимодействии капролактама с водой образуется аминокaproновая кислота



Аминокaproновая кислота соединяется с другой молекулой капролактама, образуя димер





Далее димер взаимодействует с новой молекулой капролактама, образуя тример, и т. д. до образования поликапролактама.

В качестве стабилизатора молекулярной массы полимера применяют уксуснокислый бутиламин. Для предотвращения окисления полимера процесс полимеризации ведут в атмосфере азота. Полученный полиамид (капрон) перерабатывают в крошку, которая затем поступает в плавильные головки, где плавится, затем продавливается через фильеры.

Полученные тонкие капроновые нити обдуваются воздухом и застывают. Затем тонкие нити скручивают в одну нить и вытягивают.

В химическом отношении капроновые волокна нестойки. Под действием кислот и щелочей, даже малой концентрации, они растворяются. Плотность их  $140 \text{ кг/м}^3$ . Температура плавления  $208\text{—}215^\circ\text{C}$ , при  $300^\circ\text{C}$  волокно начинает разлагаться с выделением различных продуктов разложения. Температура воспламенения  $395^\circ\text{C}$ , теплота сгорания  $31\,206 \text{ кДж/кг}$ . Волокно легко воспламеняется, в расплавленном состоянии интенсивно горит с выделением большого количества дыма, в котором содержится много продуктов разложения. К тепловому самовозгоранию волокно не склонно.

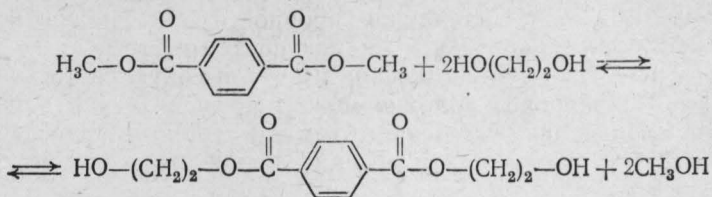
Капроновое штапельное волокно используют в смеси с шерстью для изготовления различных шерстяных изделий, а из чистого капронового штапельного волокна изготавливают искусственные меха.

Основным потребителем технических капроновых нитей является шинная промышленность. Капроновый корд очень прочен, поэтому он нашел применение в производстве авиашин и шин для большегрузных автомобилей. Кроме того, капроновую техническую нить используют для изготовления тяжелых транспортерных лент, приводных ремней, выкидных рукавов, спасательных веревок, рыболовных снастей и т. д.

**Волокно лавсан.** Процесс производства синтетического волокна лавсан состоит из двух стадий: получения полиэтилентерефталата и получения собственно волокна. Синтез полиэтилентерефталата осуществляется в две стадии.

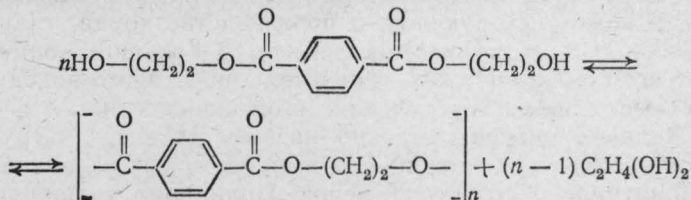
1. Получение дигликолевого эфира терефталевой кислоты (переэтерификация диметилтерефталата эти-

ленгликолем)



Так как реакция обратима, процесс переэтерификации ведут при избытке этиленгликоля с постоянной отгонкой метилового спирта. В качестве катализатора применяют ацетаты кобальта, марганца и цинка. Процесс весьма пожароопасен в связи с большим выделением паров метанола и высокой температурой реакционной массы (200 °С).

2. Получение полиэтилентерефталата поликонденсацией дигликолевого эфира терефталевой кислоты



Процесс ведут при 270—275 °С в глубоком вакууме для отгонки побочного продукта этиленгликоля. В качестве катализаторов используют те же вещества, что и при получении дигликолевого эфира терефталевой кислоты.

Полученный полимер выдавливают в щелевую или круглую фильеру в виде широкой ленты или прутка, охлаждаемого водой. Затем ленты или прутки измельчают в гранулы, которые поступают в плавильные головки, где при 270—275 °С плавятся и продавливаются через фильеры для получения тонких нитей. Последующая обработка нитей заключается в вытягивании их на крутильно-вытяжных машинах при 90—160 °С и скручивании. После этого нити подвергают термофиксации острым паром при 115—145 °С.

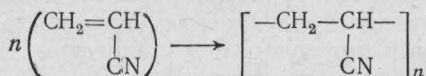
Лавсан по своим свойствам близок к натуральной шерсти. Он является высокопрочным; изделия из него не сминаются. Из всех видов синтетических волокон лав-

сан наиболее термически стоек. Только при 180°C оно теряет 50% первоначальной прочности. Лавсановое волокно может работать в диапазоне температур от -70 до 175°C. Изделия из лавсана имеют высокую светостойкость. Лавсановое волокно можно применять как хороший диэлектрик; удельное объемное сопротивление его  $1 \cdot 10^{19}$  Ом·см, а электрическая прочность составляет 180 кВ/мм.

Лавсан относится к химически устойчивым волокнам. Он стоек к действию органических и минеральных кислот. В пламени волокно плавится и воспламеняется. Температура воспламенения 390°C. В расплавленном состоянии интенсивно горит ярким, сильно коптящим пламенем. Теплота сгорания 22 638 кДж/кг. Температура самовоспламенения его 440°C. К тепловому самовозгоранию волокно не склонно.

Лавсановое волокно применяют для изготовления гибких шлангов, используемых для перекачки нефтепродуктов, и пожарных рукавов, в производстве корда, транспортерных лент, приводных ремней. В большом количестве его используют как заменитель шерстяного волокна и в смеси с ним в текстильной промышленности.

**Волокно нитрон.** Волокно нитрон относится к группе карбоцепных волокон. Его вырабатывают из полиакрилонитрила и его сополимеров. Полиакрилонитрил получают полимеризацией акрилонитрила



Полимеризацию проводят в растворе, в котором растворяется полиакрилонитрил, и таким образом по окончании процесса получается раствор, пригодный для формования волокна. Наиболее широко в качестве растворителя применяют диметилформамид. Формование волокна и его последующая обработка аналогичны описанным выше способам.

Полученное волокно почти негигроскопично, очень прочно, упруго и эластично. Плотность его 1130—1160 кг/м<sup>3</sup>. Термостойкость волокон удовлетворительна: при 120—130°C его можно эксплуатировать в течение нескольких недель; снижения прочности при этом не происходит. Нитрон более светостоек, чем отдельные нату-

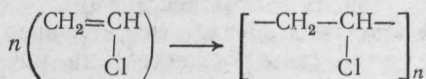
ральные и другие синтетические волокна. Устойчивость к истиранию нитрона ниже, чем полиамидных волокон.

Волокно легко воспламеняется под действием пламени (температура воспламенения 200 °С). При 220—230 °С оно размягчается и одновременно разлагается. Температура самовоспламенения 505 °С. Горит ярким, коптящим пламенем. Теплота сгорания 30 828 кДж/кг. К тепловому самовозгоранию волокно не склонно.

В химическом отношении нитрон менее стоек, чем лавсан, но более стоек, чем капрон. По внешнему виду волокно напоминает шерсть.

Нитрон широко применяют для изготовления верхнего трикотажа и различных тканей, а также для изготовления технических изделий. Благодаря высокой масляной жиростойкости нитрон используют для пошива спецодежды, изготовления шлангов и т. п.

**Волокно хлорин.** Исходным продуктом для изготовления волокна хлорин является поливинилхлорид, который получают эмульсионной полимеризацией винилхлорида



Для производства волокна используют полимер с молекулярной массой 50 000—150 000.

Волокно получают методом прядения из растворов. Наиболее распространенным растворителем является безводный ацетон, хотя при его использовании процесс представляет большую пожарную опасность. В последнее время в качестве растворителя применяют диметилформамид, который менее токсичен, менее пожароопасен и обладает лучшей растворяющей способностью. Для повышения растворимости поливинилхлорид хлорируют, в результате получают перхлорвинил с содержанием хлора 63—65% (в поливинилхлориде содержится 56% хлора). После получения прядильного раствора осуществляют формование и последующую обработку волокна описанным выше способом.

Волокно хлорин при —20 °С становится хрупким, при 70 °С размягчается, а при 180 °С разлагается с выделением хлористого водорода и хлора. Волокно стойко к действию кислот и щелочей, а также к большинству растворителей (кроме ацетона, альдегидов и кетонов).

Волокно хлорин относится к трудносгораемому материалу. Температура самовоспламенения составляет 540°C, а теплота сгорания 12 127,6 кДж/кг. К самовозгоранию волокно не склонно.

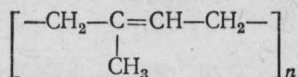
Хлориновые ткани применяют для изготовления фильтровальных материалов, для пошива спецодежды, лечебного белья, для сальниковых набивок к насосам, перекачивающим кислоты и щелочи.

#### ХИ.4. Натуральный и синтетический каучук

Развитие техники и промышленности в настоящее время невозможно представить без каучука. Сейчас каучук является одним из наиболее важных полимеров в народном хозяйстве. По мере развития техники роль его все больше возрастает. В настоящее время ассортимент резиновых изделий составляет свыше 40 тыс. наименований.

**Натуральный каучук.** Натуральный каучук содержится в млечном соке некоторых тропических деревьев — каучуконосов. В настоящее время практически весь натуральный каучук добывают из деревьев гевеи. Наибольшее его количество поставляет на мировой рынок Бразилия, где весь товарный каучук добывают на высокоорганизованных плантациях. Добываемый из деревьев-каучуконосов млечный сок (латекс) содержит в среднем 55—60% воды и 35—40% каучука в виде мелких глобул. Для выделения каучука латекс обрабатывают уксусной или муравьиной кислотой, в результате чего происходит коагуляция (слипание) глобул каучука.

По химическому составу натуральный каучук представляет собой смесь высокомолекулярных непредельных углеводородов. Исследования показали, что основной частью натурального каучука являются звенья изопрена. Приблизительно строение натурального каучука можно изобразить следующей формулой:



Средняя молекулярная масса его равна приблизительно 350 000 (от 150 000 до 500 000).

Длинные молекулы натурального каучука беспорядочно свернуты в клубки и непрерывно изменяют форму.

Этим и объясняется его высокая эластичность, но при  $-60^{\circ}\text{C}$  прекращается беспорядочное движение молекул, каучук теряет свою эластичность и становится хрупким.

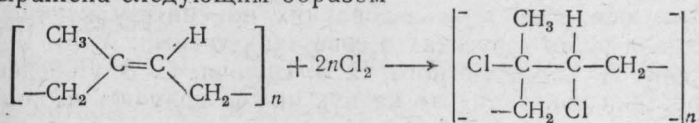
По внешнему виду натуральный каучук представляет собой упругое смолоподобное вещество светло-коричневого цвета. Он хорошо растворяется во многих органических растворителях: углеводородах (предельных и ароматических), в простых и сложных эфирах и т. д. В спиртах и минеральных маслах набухает. При  $120^{\circ}\text{C}$  он размягчается, а при дальнейшем нагревании переходит в коричневую смолоподобную жидкость. При  $250^{\circ}\text{C}$  разлагается с выделением газообразных и жидких продуктов, главным образом изопрена  $\text{C}_5\text{H}_8$ , дипентена  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ . Каучук не проводит электрического тока, газонепроницаем, что дает возможность применять материалы, приготовленные на его основе, в электрической и радиотехнической аппаратуре.

Так как натуральный каучук является непредельным углеводородом, химические свойства его аналогичны химическим свойствам непредельных углеводородов. Однако большая молекулярная масса каучука и специфическое строение его молекулы (большое число двойных связей в молекуле каучука — до 3000) обуславливают некоторые особенности его химических свойств по сравнению с низкомолекулярными алкенами.

В связи с огромными размерами молекул каучука и наличием большого числа двойных связей в молекуле продукты реакций каучука с различными реагентами весьма неоднородны, так как степень насыщения отдельных молекул каучука очень различна.

Каучук является реакционноспособным веществом. Он взаимодействует с водородом, галогенами, галогенводородами, нитро- и нитрозосоединениями и т. д. Особенно активно воздействуют на каучук кислород и другие окислители.

При взаимодействии каучука с хлором наряду с реакцией присоединения протекает реакция замещения. Эта реакция протекает стадийно и суммарно может быть выражена следующим образом



Образующийся хлоркаучук химически устойчив и растворим в бензине, но при нагревании до  $70^{\circ}\text{C}$  размягчается, а при  $180\text{--}200^{\circ}\text{C}$  разлагается с выделением хлористого водорода  $\text{HCl}$ . Хлоркаучук широко используют для производства химически стойких лаков и красок, стойких клеев и т. п.

Исследованиями установлено, что окисление каучука протекает автокаталитически. На скорость окисления оказывает большое влияние присутствие солей меди, железа, марганца, кобальта, которые ускоряют реакцию окисления. Озоном каучук окисляется более энергично, чем кислородом воздуха, при этом образуются озонид каучука  $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3)_n$  и оксиозонид каучука  $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_n$ .

Различные перекиси воздействуют на каучук аналогично атмосферному кислороду, только более энергично.

Из всех видов каучуков натуральный каучук наиболее пожароопасен, он имеет сравнительно низкую температуру воспламенения ( $129^{\circ}\text{C}$ ). Разложение каучука при температуре выше  $250^{\circ}\text{C}$ , сопровождающееся выделением различных газообразных продуктов, способствует образованию взрывоопасных концентраций продуктов разложения и при определенных условиях может повлечь за собой взрыв.

При горении каучук плавится и растекается, образуя подвижную среду, способствующую распространению пожара и затрудняющую процесс тушения пожара. Температура горения каучука зависит от условий протекания горения и может достигать  $1500\text{--}1700^{\circ}\text{C}$ . Пламя — яркое, коптящее, характеризуется большим тепловым излучением.

Натуральный каучук широко применяют в автомобилестроении, авиастроении, в военной технике. Большое количество натурального каучука используют в производстве шин для самолетов, больших грузовых автомобилей, работающих под большими нагрузками.

**Синтетические каучуки.** Быстрое развитие техники во второй половине XIX столетия потребовало больше каучука. Это заставило исследователей заняться изысканием методов получения синтетического каучука. Выделяющуюся роль в исследованиях по синтезу каучуков сыграли работы русских и советских ученых: А. М. Бутлерова, А. Е. Фаворского, Б. З. Бызова, С. В. Лебедева и др. Они показали, что каучук можно получить не толь-

ко из изопрена, но и из других диеновых углеводородов.

Синтетические каучуки имеют следующие преимущества по сравнению с натуральными.

1. Производство синтетического каучука может быть организовано в любых масштабах; оно не зависит от климатических условий.

2. Синтетический каучук можно получать с заранее заданными свойствами.

3. Производство синтетического каучука более экономично, чем натурального. Для получения 1 т натурального каучука требуется затрата труда одного человека в течение 5,5 лет. За это же время в расчете на одного рабочего можно произвести 360 т синтетического каучука.

К недостаткам синтетического каучука относится малая клейкость, пониженная эластичность и низкая прочность по сравнению с натуральными каучуками.

Основным сырьем для получения синтетических каучуков служат нефтяные газы, гидролизный и синтетический этиловый спирт, ацетилен. Процесс производства синтетических каучуков сводится к получению каучукогенов (низкомолекулярных непредельных соединений) и их полимеризации. Зачастую каждый из процессов ведут на различных промышленных предприятиях.

Из каучукогенов наибольшее применение имеют:

бутадиен (дивинил)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , который является основным каучукогеном, получаемым из бутана, этанола, ацетилена и т. д.;

изопрен  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ , получаемый из крекинг-газов;

диметилбутадиен  $\text{CH}_2=\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\text{CH}_2$ , получаемый из

ацетона;

хлоропрен  $\text{CH}_2=\text{C}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}=\text{CH}_2$ , получаемый из ацети-

лена и хлора;

изобутилен  $\text{CH}_3 \diagup \text{C}=\text{CH}_2$ , получаемый из продук-  
 $\text{CH}_3 \diagdown$   
тов каталитического крекинга нефти;



Таблица 34. Физические свойства и показатели пожарной опасности каучукогенов

Каучукогены	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Температура, °С				Концентрационные пределы воспламенения, объемн. %
		кипения	плавления	вспышки	самовоспламенения	
Бутадиен	0,621	-4,5	-103,9	-40	420	2—11,5
Изопрен	679	34,07	-146	-48	400	1,66—11,5
Диметилбутадиен	730,4	69	—	—	—	—
Хлоропрен	958,3	59,4	—	15	—	1,6—8,6
Изобутилен	0,595	-6,9	-140	—	456	1,8—9,6
Стирол	903	146	-33	32	490	1,05—7,5
Нитрил акриловой кислоты	811	+78,5	-83	-5	370	3,05—17,0

стирол  $\text{CH}=\text{CH}_2$ , получаемый конденсацией бензола



и этилена в присутствии  $\text{AlCl}_3$  (хлорида алюминия);

нитрил акриловой кислоты  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ , получаемый каталитическим дегидрированием этиленциангидрина.

Физические свойства и некоторые показатели пожарной опасности каучукогенов приведены в табл. 34.

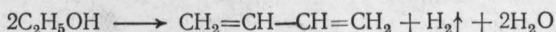
*Натрийбутадиеновый каучук (СКБ).* Этот каучук является пластичным продуктом с плотностью 890—920 кг/м<sup>3</sup>, диэлектрической проницаемостью 2,8, температурой стеклования от -48 до -73 °С. Химические свойства натрийбутадиенового каучука аналогичны свойствам натурального. Он реагирует с бромом, образуя продукт, состав которого выражается формулой  $(\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_2)_n$ . В отличие от натурального каучука при окислении кислородом натрийбутадиеновый каучук становится твердым и жестким; под действием света изменяет линейную структуру на сетчатую, в связи с этим он превращается в нерастворимый полимер. По отношению к растворителям ведет себя так же, как и натуральный каучук, но не набухает в метаноле, этаноле, ацетоне и анилине. Растворим в бензоле и углеводородах жирного ряда и их галогенпроизводных. Растворы каучука носят характер коллоидных.

Каучук горюч, горит ярким коптящим пламенем. Теплота сгорания 45 360 кДж/кг, температура горения 1550—

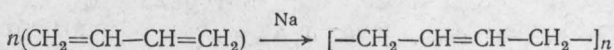
1560 °С, температура воспламенения 220 °С, температура самовоспламенения 352 °С, склонен при определенных условиях к химическому самовозгоранию.

Натрийбутадиеновый каучук получают полимеризацией жидкого бутадиена на поверхности твердого металлического натрия. Этот способ был предложен С. В. Лебедевым. Схематически процесс получения может быть представлен следующими реакциями:

1) получение бутадиена каталитическим дегидрированием и дегидратированием этилового спирта



2) полимеризация бутадиена



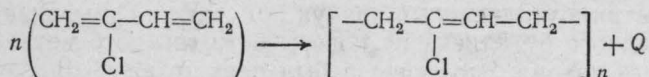
В настоящее время бутадиен получают многими способами. Наиболее дешевый способ — это дегидрирование бутана и бутилена, которые являются попутными газами нефти или получаются при ее переработке. Молекулярные цепи полимера содержат атомы натрия. По строению натрийбутадиеновый каучук представляет собой полимер, в котором значительное количество двойных связей находится не в главной цепи, а в боковых винильных группах. Молекулярная масса этого каучука в среднем составляет 130 000 (от 50 000 до 200 000).

СКБ являются каучуками общего назначения и применяются в резиновой, кабельной, обувной и других отраслях промышленности. Из них изготавливают мягкие и эбонитовые изделия, резиновую обувь, наружные оболочки различных кабелей и т. д. Резины из СКБ при содержании сажи до 60% имеют предел прочности 13—16 МПа, относительное удлинение до 600%, хорошо сопротивляются тепловому старению и многократным деформациям.

*Хлоропреновые каучуки.* Хлоропреновыми каучуками называются полимеры хлоропрена с другими мономерами, получаемыми полимеризацией. Хлоропрен обладает высокой полимеризационной активностью. Скорость его полимеризации в сотни раз превышает скорость полимеризации изопрена. В результате полимеризации образуются полимеры, лучшим из которых по своим техниче-

ским свойствам является пластичный и растворимый  $\alpha$ -полимер.

Процесс полимеризации ведут в эмульсии при  $40^{\circ}\text{C}$



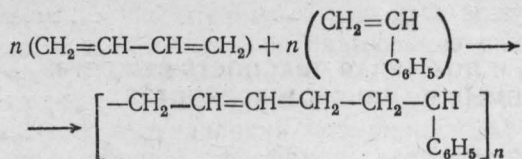
Советский эмульсионный хлоропреновый каучук называют наирит (от Наири — древнего названия Армении, где впервые был синтезирован этот каучук). Для вулканизации наирита применяют оксиды металлов. Средняя молекулярная масса наирита 100 000. В молекуле каучука содержится 37,6% хлора. Под действием света наирит переходит в нерастворимую форму. Газонепроницаемость его ниже, чем натурального каучука. Наирит со временем твердеет даже при обычных температурах, но при механических и тепловых нагрузках его эластичные свойства восстанавливаются. Плотность его  $1230 \text{ кг/м}^3$ , диэлектрическая проницаемость 6,87. Наирит хорошо обрабатывается на обычном оборудовании резиновых заводов и не требует специальной пластификации. Сырые смеси обладают хорошей клейкостью. Каучуки типа наирит в основном горючи.

Резины на основе наирита — свето- и озоностойки, хорошо сопротивляются истиранию, некоторые из них не горючи и имеют повышенную маслостойкость (не набухают в маслах).

Наирит предназначен для широкого применения в резиновой и кабельной промышленности. Из наирита изготавливают ремни, транспортные ленты, рукава, формовые изделия, наружные оболочки кабелей, специальные озono- и маслостойкие изделия. В кабельной промышленности в производстве защитных оболочек для морских кабелей 1 т наирита заменяет 6 т свинца.

*Бутадиен-стирольный каучук* (СКС, Буна S). Этот каучук представляет собой продукт сополимеризации бутадиена и стирола. Содержание стирола в полимеризуемой массе колеблется от 20 до 40%. В зависимости от соотношения бутадиена и стирола, а также вида эмульгаторов, регуляторов и других факторов получают каучуки разных марок, различающиеся пластичностью, теплостойкостью и другими свойствами. Схематически процесс получения и структуру каучука можно представить

следующим образом



Основные марки выпускаемых бутадиен-стирольных каучуков следующие:

СКС-30 АРКМ-15 — маслonaполненный каучук, получается полимеризацией при пониженных температурах с применением канифольного эмульгатора. Этот каучук является основным видом дивинилстирольного каучука общего назначения;

СКС-30АРМ — маслonaполненный каучук, получается полимеризацией при пониженных температурах (4—8 °С) с применением в качестве катализатора никеля и дибутилнафталинсульфокислого натрия  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$  — в качестве эмульгатора;

СКС-30 — получается полимеризацией с применением никеля как эмульгатора; выпускается в небольших количествах;

СКС-10 — морозостойкий каучук с температурой стеклования — 70 °С.

Молекулярная масса бутадиен-стирольных каучуков колеблется в пределах 150 000—200 000. Плотность их 929—939 кг/м<sup>3</sup>, диэлектрическая проницаемость 2,9. Эти каучуки хорошо растворяются в углеводородах и хлорированных углеводородах, петролейном эфире, бензине. Каучуки СКС горючи, имеют сравнительно низкие температуры воспламенения 285 °С и самовоспламенения 336 °С. Горят ярким, сильно коптящим пламенем. Теплота сгорания около 43 680—44 100 кДж/кг, температура горения 1500—1600 °С. При определенных условиях каучук СКС склонен к самовозгоранию (если в качестве наполнителя не содержит масло НП-6).

Каучук СКС уступает натуральному по эластичности, теплостойкости и клейкости. Резины из СКС по морозостойкости в большинстве случаев уступают натуральным, но по износостойкости, тепловому сопротивлению, озонному и естественному старению, пароводонепроницаемости каучуки СКС превосходят натуральные.

## СВОЙСТВА И ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ ВЕЩЕСТВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ

### ХIII.1. Классификация веществ, применяемых в сельском хозяйстве

Вещества, применяемые в сельском хозяйстве, можно разделить на две основные группы: пестициды и удобрения. Пестицидами (*pestis* — зараза + *cide* — убивать) называются химические вещества, применяемые для борьбы с вредными организмами (насекомыми, бактериями и т. д.).

По степени пожарной опасности химические вещества, применяемые в сельском хозяйстве, можно разделить на следующие группы:

1) взрывоопасные — вещества, способные взрываться или детонировать без участия кислорода воздуха. К ним относятся динитроортокрезол, аммиачная и калийная селитры и др. Эти вещества могут взрываться при резком нагревании, что может быть при пожаре, а также под действием детонации — взрыва другого взрывчатого вещества. К этой же группе можно отнести и сильные окислители. Например, хлорат магния, селитры, которые в чистом виде не взрываются, но при наличии в них диспергированных горючих примесей становятся взрывоопасными при нагреве, ударе. Многие из веществ этой группы, являясь сильными окислителями, могут вызвать самовозгорание горючих веществ при совместном хранении и транспортировании;

2) легковоспламеняющиеся — вещества (материалы, смеси), способные воспламеняться от кратковременного действия источника зажигания с низкой энергией (искры, накалинные тела и т. п.). К таким веществам можно отнести бутанон, гербицид 2,4-ДА, дихлорэтан, керосин тракторный, хлорсмесь, цинеб, аммиак и др. Вещества этой группы являются газообразными или жидкими, имеют низкую температуру вспышки, как правило, ниже обычно (20—25 °С), летучи; могут самовозгораться при

смешивании с окислителями. Пары их с воздухом образуют смеси, способные к воспламенению при наличии источника зажигания;

3) горючие — вещества, способные к самостоятельному горению после удаления источника зажигания. Это севин, сера, симазин, фосфамид, хлорофос 80%-ный и др. Вещества этой группы по агрегатному состоянию бывают жидкими или твердыми. Пыль твердых горючих веществ с воздухом может образовывать взрывоопасные смеси (например, серная пыль);

4) трудногорючие — вещества, способные гореть только под действием источника зажигания (например, в условиях пожара); но не способные к самостоятельному горению после его удаления: бромистый метил, аммиак водный технический, хлоренфенолят меди, дихлоральмоцевина и др. Многие из них при смешивании с веществами первой группы способны интенсивно гореть и при определенных условиях взрываться;

5) негорючие — вещества, не способные к горению. К этой группе относятся хлористый калий, сульфат калия, сульфат аммония, суперфосфат и др. При смешивании их с веществами (окислителями) первой группы образуются смеси, склонные при определенных условиях к разогреванию и саморазложению, чувствительные к удару, трению и нагреву. Такая смесь при контактировании с веществами второй, третьей и четвертой групп может привести к их самовозгоранию.

### **ХИИ.2. Пестициды**

Для защиты растений от вредителей, болезней и сорняков в сельском хозяйстве применяют агрохимические, биологические и химические методы. Решающее значение имеет химический метод, основанный на применении ядовитых химических веществ (пестицидов), ассортимент и объем производства которых непрерывно увеличиваются. Этот метод отличается быстротой действия и высокой эффективностью. Каждый рубль, затраченный на химические средства защиты растений, позволяет в среднем сохранить урожай на 10—12 рублей, в садах, виноградниках и на посевах технических культур — на 15—30, а на плантациях цитрусовых до 70 рублей.

По химическому составу различают следующие виды пестицидов: фосфорорганические, хлорорганические,

мышьяксодержащие соединения, препараты, содержащие органические соединения ртути, нитрофенольные соединения, производные синильной кислоты (цианиды), карбаматы (производные карбаминовой кислоты), препараты меди, серы, фтора (фториды), алкалоидные препараты и др.

Пестициды поступают в сельское хозяйство в различном агрегатном состоянии: в газообразном (например, бромметил), в жидком или растворенном (сероуглерод, дихлорэтан, хлор ИФК), а также в твердом (гранулированном или порошкообразном).

Большинство пестицидов являются веществами токсичными. Яд в человеческий организм может проникать через дыхательные пути, желудочно-кишечный тракт, кожу, даже неповрежденную. Всасывание через кожу усиливается при интенсивном потоотделении.

Подавляющее большинство пестицидов являются горючими веществами, загорающимися от кратковременно или длительно действующего источника зажигания. Процесс горения пестицидов сопровождается выделением большого количества ядовитых продуктов горения: хлористого водорода  $\text{HCl}$ , цианистого водорода  $\text{HCN}$ , оксида углерода  $\text{CO}$ , оксидов азота  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  и др. При неполном горении количество выделяющихся ядовитых газов и паров увеличивается. Горение пестицидов сопровождается значительным выделением тепла. Теплота сгорания их в среднем составляет 12 600—15 000 кДж/кг. Температура горения в условиях пожара может достигать  $1500^\circ\text{C}$ . Температура воспламенения многих горючих пестицидов выше  $300^\circ\text{C}$ ; исключение составляют сероуглерод и дихлорэтан, температура воспламенения которых значительно ниже. Температура самовоспламенения пестицидов в среднем выше  $450^\circ\text{C}$ .

Некоторые пестициды, например динитроортокрезол ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2$ ) и его соли, в условиях пожара и при наличии детонатора могут взрываться. Многие из них склонны к самовозгоранию при контакте с другими химическими веществами.

Обычно пестициды применяют в виде различных смесей (яд и наполнитель). Чем больше в них действующего вещества и меньше наполнителя, тем большую пожарную опасность они представляют. Например, действующее вещество препарата севин (нафтилкарбамат) пред-

ставляет собой белое кристаллическое вещество; при наличии источника зажигания горит слегка зеленоватым пламенем. На его основе приготавливают смачивающиеся порошки (дусты), содержащие 50—58% действующего вещества. Наполнителями дустов могут быть тальк, фосфоритная мука, графит и др. Дусты являются горючими веществами, но они с трудом воспламеняются, горят медленно, выгорает только горючее вещество — севин. Поэтому дусты представляют меньшую пожарную опасность по сравнению с действующими веществами в чистом виде.

На основе метафоса и других препаратов приготавливают минерально-масляные эмульсии, которые также горят. Интенсивность горения и выделяющееся при горении количество тепла зависит от вида и пожарной опасности минерального масла и количества действующего вещества в эмульсии.

Пожарная опасность растворов пестицидов в горючих растворителях зависит главным образом от вида и количества горючего растворителя. Пожарная опасность горючих пестицидов в воде или в водных эмульсиях значительно понижается. Эмульсии вспыхивают и горят только в условиях длительно действующего на них открытого пламени или других высокотемпературных источников зажигания.

Минеральные негорючие наполнители уменьшают горючесть, а следовательно, и пожарную опасность веществ. Для приготовления эмульсий и растворов пестицидов широко используют минеральные масла, дизельное топливо и другие легкие и тяжелые нефтепродукты. Например, дизельное топливо применяют для получения раствора гербицида 2,4-Д, веретенное масло — для приготовления минерально-масляной эмульсии хлориндана, концентрата полихлорпропилена (ПХП) и т. д.

Основными средствами тушения многих ядохимикатов является вода, высокократная воздушно-механическая и химическая пены, порошковые составы, песок и др.

Ниже дается краткая характеристика наиболее пожароопасных пестицидов.

*Динитроортокрезол* [ДН, динок, селинон, 2-метил-4,6-динитрокрезол  $\text{H}_3\text{C}\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}$ ] — кристаллическое вещество желтого цвета. Плохо растворим в воде. Хорошо растворяется в этиловом спирте. Легко воспламеня-



ется и горит коптящим пламенем с большой скоростью. Динитроортокрезол и его соли взрывоопасны.

Для уменьшения взрывоопасности при приготовлении инсектицидных и гербицидных препаратов на основе динитроортокрезола в них вводят воду и различные добавки, удерживающие воду: сульфаты натрия и аммония, мочевины.

На основе динитроортокрезола можно приготовить пастообразный препарат типа динок. Паста содержит около 50% динитроортокрезола (в виде аммонийной соли), 20—25% воды, а также добавки (сульфат натрия, смачиватели). Пастообразные препараты динок после высыхания становятся взрывоопасными, поэтому следует предотвращать высыхание динитроортокрезольных паст подачей значительного количества воды. Динитроортокрезол и препараты на его основе ядовиты.

Аналогичными свойствами обладает препарат динитроорто-торбутилфенол [ДНБФ, диносеб, 2-втор-бутил-4,6-динитрофенол  $C_4H_9(NO_2)_2C_6H_2OH$ ].

*Дихлорэтан* (этилен хлористый  $CH_2ClCH_2Cl$ ) — бесцветная, легковоспламеняющаяся жидкость с сильным запахом хлороформа, в воде труднорастворим, ядовит. Молекулярная масса 98,96, плотность  $1253 \text{ кг/м}^3$ , температура кипения  $73,7^\circ\text{C}$ , температура плавления  $96,7^\circ\text{C}$ . Пары в 3,5 раза тяжелее воздуха; коэффициент диффузии пара в воздухе  $0,077 \text{ см}^2/\text{с}$ . Температура вспышки  $9^\circ\text{C}$ ; температура самовоспламенения  $413^\circ\text{C}$ , область воспламенения паров в воздухе 6,2—16% (об.) или  $250\text{—}640 \text{ г/м}^3$ ; температурные пределы воспламенения насыщенных паров в воздухе: нижний  $8^\circ\text{C}$ , верхний  $31^\circ\text{C}$ ; теплота сгорания  $11\,196 \text{ кДж/кг}$ . В воздухе горит коптящим пламенем; дымовые газы содержат токсичные пары. Тушить дихлорэтан следует тонкораспыленной водой или пеной, избегая при этом попадания дихлорэтана на резиновые изделия (пожарные рукава, резиновые перчатки, обувь и т. п.), так как эти изделия быстро портятся.

*Сероуглерод* ( $CS_2$ ) — бесцветная, легковоспламеняющаяся, сильно ядовитая жидкость с неприятным запахом тухлой редьки. Молекулярная масса 76,14, температура плавления  $-112,1^\circ\text{C}$ . При  $0^\circ\text{C}$  коэффициент диффузии пара в воздухе  $0,0883 \text{ см}^2/\text{с}$ ; диэлектрическая проницаемость 2,625. Технический сероуглерод — желтая, непро-

зрачная жидкость, в воде почти не растворяется. Плотность  $1263 \text{ кг/м}^3$ , температура кипения  $46^\circ\text{C}$ ; плотность паров по воздуху 2,6; является диэлектриком, склонен к электризации. Температура вспышки  $-43^\circ\text{C}$ , температура самовоспламенения  $90^\circ\text{C}$ , область воспламенения паров в воздухе 1—50% (об.), или  $31\text{—}1560 \text{ г/м}^3$ ; температурные пределы воспламеняемости насыщенных паров в воздухе: нижний  $-50$ , верхний  $-26^\circ\text{C}$ , теплота сгорания  $14\,070 \text{ кДж/кг}$ .

При добавлении четыреххлористого углерода к сероуглероду пожарная опасность последнего несколько уменьшается, но даже смесь из 20% (масс.) сероуглерода и 80% (масс.) четыреххлористого углерода (хлорсмесь по ВТУБУ 50—54) имеет температурные пределы воспламенения: нижний  $-15$ , верхний  $7^\circ\text{C}$ . Температура самовоспламенения  $151^\circ\text{C}$ .

*Ортокрезол* ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ) — бесцветная жидкость или кристаллы с сильным запахом фенола, растворяется в воде, плотность  $1046,5 \text{ кг/м}^3$ , температура плавления  $30,3^\circ\text{C}$ . При нагревании выше температуры плавления смешивается со спиртом и эфиром. Температура вспышки  $91^\circ\text{C}$ , температура самовоспламенения  $480^\circ\text{C}$ , теплота сгорания  $34\,200 \text{ кДж/кг}$ .

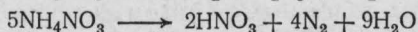
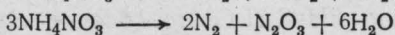
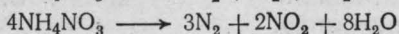
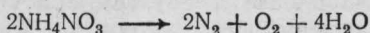
*Препарат 2,4-Д* (натриевая соль 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты) — горючий кристаллический порошок серого цвета, хорошо растворяется в воде. Температура плавления  $215\text{—}218^\circ\text{C}$ . Температура вспышки  $273^\circ\text{C}$ , температура воспламенения  $362^\circ\text{C}$ , температура самовоспламенения  $651^\circ\text{C}$ . Взвешенная в воздухе пыль не взрывоопасна до концентрации  $500 \text{ г/м}^3$ .

### ХIII.3. Удобрения

В сельском хозяйстве СССР применяют несколько десятков различных видов минеральных и других удобрений. Все минеральные удобрения классифицируют на азотные — аммиачная селитра  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , аммиачная вода  $\text{NH}_4\text{OH}$ , мочеви́на  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  и др.; фосфорные — суперфосфат  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , трикальцийфосфат  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , фосфоритная мука и др.; калийные — калий хлористый  $\text{KCl}$ , калиевая селитра  $\text{KNO}_3$  и др. Применяют также комбинированные удобрения — туко́смеси, аммиачная селитра+суперфосфат, сульфат аммония+суперфосфат,

биоминеральные удобрения и др. Из перечисленных видов минеральных удобрений рассмотрим лишь те, которые представляют пожарную опасность: селитры, аммиачную воду, мочевины.

*Аммиачная селитра* ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) — бесцветное кристаллическое вещество, содержащее 60% кислорода, 5% водорода и 35% азота, причем половина азота находится в виде азота аммиака, а половина — в виде азота азотной кислоты. Селитра хорошо растворяется в воде, является сильным окислителем. В интервале температур 145—166 °С аммиачная селитра плавится, при нагревании выше 300 °С взрывается. Разложение протекает по следующим уравнениям:



Взрывчатые свойства селитры увеличиваются при смешивании ее с органическими веществами и материалами (соломой, древесными опилками стружкой, щепками, жмыхом подсолнечника и т. п.). При повышении температуры селитра разлагается с выделением кислорода, который увеличивает интенсивность и распространенность пламени. Но даже без добавки горючих примесей аммиачная селитра способна к детонации. Это подтверждается примерами взрывов, происшедших в разных странах мира при попытке разрыхления селитры.

Скорость детонации селитры колеблется от 1500 до 3000 м/с. Объем выделяющихся газов при взрыве составляет 976 л/кг, теплота взрыва 1470 кДж/кг, температура взрыва 1230 °С. При влажности выше 2,5% детонационные свойства селитры пропадают. К удару аммиачная селитра нечувствительна, взрывается только при достижении так называемой критической массы, методы определения которой еще не разработаны.

При обычных температурах хранения и транспортирования внутри массы чистой аммиачной селитры не происходит самовозгорания и, следовательно, термическое разложение ее исключается. В присутствии некоторых веществ как органического, так и неорганического происхождения температура разложения аммиачной селитры

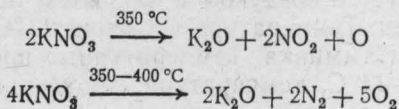
значительно снижается. Так, температура разложения аммиачной селитры при добавлении древесной муки составляет 170 °С, серного колчедана 120 °С, а при смешении ее с измельченным цементом (в соотношении 1:1) температура разложения аммиачной селитры понижается до 40 °С вследствие химической реакции между селитрой и гидроксидом кальция.

Органические вещества при контакте с аммиачной селитрой также изменяют свои пожароопасные свойства. Температура воспламенения горючих материалов, пропитанных раствором аммиачной селитры, значительно снижается. Ниже приведены температуры воспламенения некоторых материалов до и после пропитки селитрой, °С:

	До пропитки	После пропитки
Бумага		
прорезиненная . . . . .	270	200
бутиминированная . . . . .	250	200
обыкновенная . . . . .	290	130

Смеси аммиачной селитры с горючими материалами (деревом, соломой, торфом, льном, мешкотарой и др.) склонны к тепловому самовозгоранию, что обусловлено экзотермической реакцией нитрования. За счет теплоты реакции нитрования при температуре около 100 °С начинается автокаталитическое разложение аммиачной селитры, в результате которого органические продукты разогреваются до температуры их самовоспламенения. Автокатализ вызывается главным образом выделяющимися при разложении аммиачной селитры диоксидом азота и в меньшей степени водяным паром. Особенно повышают пожаро- и взрывоопасность аммиачной селитры примеси порошкообразных металлов, которые могут служить сильнейшими катализаторами ее экзотермического разложения.

*Калиевая селитра* ( $KNO_3$ ) в чистом виде — бесцветное кристаллическое вещество; температура плавления 337 °С; при нагревании разлагается



При разложении селитры выделяется атомный кислород, вследствие чего она и является сильным окислителем. Калиевая селитра более чувствительна к удару и трению, чем аммиачная. Пожарная опасность калиевой селитры может быть оценена хотя бы по тому показателю, что ее применяют для изготовления порохов и других быстрогорящих пиротехнических составов. Способность к взрыву калиевой селитры увеличивается при смешении ее с органическими веществами. Поэтому запрещается хранить селитры с другими органическими веществами.

На складах селитр возникший пожар распространяется с большой скоростью, что обусловлено выделением кислорода при разложении солей. Не рекомендуется приближаться вплотную к очагу горения, так как в результате выгорания селитры в массе ее могут образовываться пустоты, заполняемые водой. При нагревании вода превращается в пар, выделение которого аналогично взрыву.

*Аммиак жидкий* синтетический и аммиак водный технический (аммиачная вода). Аммиак в почве под воздействием жизнедеятельности различных бактерий способствует образованию селитр.

Аммиак жидкий синтетический представляет собой бесцветную жидкость, хорошо растворимую в воде. Температура кипения  $33,4^{\circ}\text{C}$ , теплота испарения  $1373$  кДж/кг. Жидкий аммиак имеет температуру самовоспламенения  $650^{\circ}\text{C}$ . На воздухе он интенсивно испаряется, образуя с воздухом взрывоопасные смеси. Область воспламенения  $15\text{—}28\%$  (об.). Давление при взрыве достигает  $0,6$  МПа. Горит бледно-желтым пламенем. Теплота горения  $18\,690$  кДж/кг. При взаимодействии жидкого аммиака с иодом или хлором образуется иодистый или хлористый азот — сильные взрывчатые вещества.

Аммиак водный технический (аммиачная вода) — бесцветная или желтая жидкость с резким запахом аммиака. Представляет собой раствор газообразного аммиака в воде. В растворе его содержится  $20\text{—}25\%$ , труднгорюч. Однако при нагревании аммиак легко испаряется и образует с воздухом в закрытом объеме взрывоопасные смеси. Температура вспышки  $23^{\circ}\text{C}$  при  $25\%$ -ной концентрации аммиака. Температурные пределы воспламенения  $23\text{—}33^{\circ}\text{C}$ , температура самовоспламенения вы-

ше 750 °С. Аммиак образует взрывоопасные смеси с кислородом воздуха и оксидом азота  $N_2O$ . Области воспламенения: в кислороде 13,5—79%, в оксиде азота  $N_2O$  2,2—72%.

*Мочевина* (карбамид) — диамид угольной кислоты ( $NH_2CONH_2$ ) выпускается в виде кристаллов или гранул и относится к азотным удобрениям. В техническом продукте содержится до 0,015% свободного аммиака и до 1% биурета. Биурет ( $NH_2CONHCONH_2$ ) — амид аллофановой кислоты, или уреидоформаид. При нагревании его до 160 °С выделяется аммиак и получается циануровая кислота.

По данным ВНИИПО МВД СССР, мочевина имеет температуру вспышки 182 °С, температуру воспламенения 233 °С, температуру самовоспламенения 610 °С. Дым при горении карбамида содержит токсичные пары. Взвешенная в воздухе пыль карбамида не взрывоопасна. При взаимодействии карбамида с азотной кислотой может образоваться взрывчатый нитрат мочевины.

При длительном хранении навалом в жаркое время года карбамид слеживается и частично разлагается с образованием биурета и аммиака. Это особенно необходимо учитывать в районах с жарким климатом.

В настоящее время все большее распространение получают бактериальные удобрения и их смеси с минеральными удобрениями.

Биоминеральные удобрения — это продукт переработки торфа, бурого угля, лигнина, сланцев бактериями. Химический состав биоминеральных удобрений может быть различным. Наиболее распространенным является следующий состав биоминеральных удобрений: 79% торфа, 5% каинита 5% фосфата шлака, 4% известняка, 2% аммиака водного, 3% барды паточной и 2% микробной закваски. Таким образом, биоминеральные удобрения относятся к органо-минерально-бактериальным удобрениям. Почти все исходные продукты удобрений являются горючими материалами. Процесс приготовления биоминеральных удобрений является наиболее пожароопасным.

# ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1. Теплосодержание газов при постоянном давлении

Температура, °С	Теплосодержание, кДж/м <sup>3</sup>					
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Воздух	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	SO <sub>2</sub>
0	0	0	0	0	0	0
100	131,8	130,1	130,1	170,1	150,6	181,4
200	267,2	260,9	261,6	357,7	304,7	377,9
300	407,1	393,6	395,4	559,7	463,0	587,0
400	551,4	528,7	532,1	772,6	626,8	824,6
500	669,3	666,6	672,0	925,1	786,2	1034,9
600	850,6	807,8	814,5	1225,6	969,5	1269,6
700	1004,7	951,9	960,3	1463,1	1149,7	1507,5
800	1160,6	1098,2	1108,2	1706,2	1335,3	1746,4
900	1319,0	1246,9	1258,7	1953,8	1527,2	1994,8
1000	1478,6	1398,2	1410,7	2205,2	1724,2	2237,4
1100	1639,5	1551,1	1564,9	2460,4	1926,5	2488,8
1200	1802,1	1705,3	1720,4	2718,5	2133,9	2735,2
1300	1965,1	1861,2	1877,5	2979,1	2345,5	2979,5
1400	2129,8	1808,8	2035,5	3241,4	2560,9	3238,0
1500	2295,7	2176,7	2194,7	3505,7	2781,3	3488,2
1600	2462,4	2335,5	2355,2	3771,4	3004,2	3747,5
1700	2630,5	2495,9	2515,7	4039,6	3231,7	4003,1
1800	2799,7	2656,4	2678,2	4307,3	3461,3	4161,2
1900	2969,4	2818,2	2840,4	4579,7	3693,5	4529,8
2000	3140,8	2979,9	3004,2	4847,8	3928,5	4667,6
2100	3311,7	3142,9	3167,6	5118,2	4166,1	5059,4
2200	3497,8	3306,3	3332,3	5392,5	4405,8	5337,2
2300	3659,1	3469,3	3497,4	5660,7	4667,1	5608,7
2400	3834,3	3633,1	3663,3	5933,0	4890,9	5892,8
2500	4009,8	3797,4	3828,8	6209,6	5136,5	6169,8
2600	4184,9	3953,9	3988,4	6487,4	5387,1	6460,1
2700	4368,9	4135,9	4156,5	6761,8	5639,3	6753,8
2800	4546,1	4304,4	4320,7	7033,3	5897,8	7050,9
2900	4729,2	4469,0	4484,9	7311,1	6159,3	7351,3
3000	4914,9	4634,5	4652,1	7589,7	6425,8	7655,1

Т а б л и ц а 2. Внутренняя энергия газов

Температура, °С	Внутренняя энергия, кДж/моль					
	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	SO <sub>2</sub>
300	6,033	6,226	6,238	6,947	7,483	9,029
400	8,111	8,371	8,329	10,056	10,051	11,459
500	10,206	10,600	10,437	13,529	12,704	15,272
600	12,306	12,934	12,595	17,314	15,461	19,085
700	14,417	15,364	14,807	21,327	18,356	21,389
800	16,542	17,874	17,091	15,559	21,369	27,528
900	18,687	20,451	19,441	29,968	24,494	32,011
1000	20,862	23,086	21,850	34,504	27,741	36,494
1200	25,320	28,487	26,849	43,948	34,546	45,796
1400	29,945	34,035	32,024	53,853	41,778	55,224
1600	34,739	39,700	37,337	63,771	49,383	64,693
1800	39,704	45,603	42,763	74,091	57,348	74,414
2000	44,820	51,218	48,268	84,495	65,598	84,219
2200	50,070	57,252	53,845	95,062	74,083	94,048
2400	55,442	63,289	59,477	105,727	82,760	103,878
2600	60,922	75,625	65,150	116,473	91,603	113,708
2800	66,503	81,927	70,865	127,300	100,555	123,537
3000	72,168	88,295	76,605	138,177	109,769	133,363
3200	77,913	94,740	82,379	149,138	118,941	138,990
3400	83,702	101,255	88,186	160,212	128,214	148,807
3600	89,590	107,833	94,011	171,329	137,624	158,666
3800	95,519	114,449	99,851	182,445	147,148	168,484
4000	101,494	120,065	105,701	193,624	156,752	182,943

## ЛИТЕРАТУРА

- Анохин А. Г. Пожарная опасность пластмасс в строительстве. М., Изд-во лит. по строительству, 1969. 108 с.
- Блинов В. И., Худяков Г. Н. Диффузионное горение жидкостей. М., Изд-во АН СССР, 1961. 208 с.
- Бронишевский Б. П., Шандыба В. А. Противопожарные мероприятия при хранении химических веществ, минеральных удобрений, ядохимикатов и гербицидов. М., Изд-во УМК МВД СССР, 1977. 213 с.
- Бушев В. П., Пчелинцев В. А., Федоренко В. С., Яковлев А. И. Огнестойкость зданий. М., Изд-во МКХ РСФСР, 1970. 262 с.
- Годжело М. Г. Взрывы промышленных пылей и их предупреждение. М., Изд-во МКХ РСФСР, 1952. 142 с.
- Демидов П. Г. Горение и свойства горючих веществ. М., Изд-во МКХ РСФСР, 1962. 264 с.
- Долгов О. Н., Воронков М. Г., Гинблат М. П. Кремнийорганические жидкие каучуки и материалы на их основе. М., «Химия», 1974. 111 с.



- Дубовкин Н. Ф.* Справочник по углеводородным топливам и их продуктам сгорания. М., Госэнергоиздат, 1962. 240 с.
- Зельдович Я. Б.* Теория горения и детонации газов. М., Изд-во АН СССР, 1944. 70 с.
- Иост В.* Взрывы и горение в газах. М., Госхимиздат, 1952. 687 с.
- Киреев В. А.* Краткий курс физической химии. М., «Химия», 1978. 624 с.
- Лавров И. В., Шурыгин А. П.* Введение в теорию горения и газификации топлива. М., Изд-во АН СССР, 1962. 211 с.
- Льюис Б., Эльбе Г.* Горение, пламя и взрывы в газах. Пер. с нем. М., «Мир», 1968. 591 с.
- Монахов В. Т.* Методы исследования пожарной опасности веществ. М., «Химия», 1979. 424 с.
- Перекалик В. В., Зонис Е. Л.* Органическая химия. М., «Просвещение», 1973. 632 с.
- Петров И. И., Реутт В. И.* Тушение пламени горючих жидкостей. М., Изд-во МКХ РСФСР, 1961. 141 с.
- Соболевский М. В., Музовская О. А., Попелева Г. С.* Свойства и область применения кремнийорганических продуктов. М., «Химия», 1975. 295 с.
- Справочник. Пожарная опасность веществ и материалов. Под общей ред. Рябова И. В. М. Стройиздат, 1970. 336 с.
- Тагер А. А.* Физикохимия полимеров. М., «Химия», 1978. 543 с.
- Тенфорд Ч.* Физическая химия полимеров. Пер. с англ. М., «Химия», 1965. 771 с.
- Хитрин А. Н.* Физика горения и взрыва. Изд-во МГУ, 1957. 422 с.
- Щеглов П. П.* Свойства горючих веществ. М., Изд-во УУЗ МВД РСФСР, 1961. 128 с.

**ПЕТР ГЕОРГИЕВИЧ ДЕМИДОВ**  
**ВАСИЛИЙ АНДРЕЕВИЧ ШАНДЫБА**  
**ПАВЕЛ ПЕТРОВИЧ ЩЕГЛОВ**

## ГОРЕНИЕ И СВОЙСТВА ГОРЮЧИХ ВЕЩЕСТВ

*Редактор Л. В. ШВЫРКОВА*  
*Художник А. К. МАЛКИН*  
*Художественный редактор Н. В. НОСОВ*  
*Технический редактор В. М. СКИТИНА*  
*Корректор Г. М. ГОЛЬБИНДЕР*

ИБ № 920

Сдано в наб. 19.11.80. Подп. к печ. 08.01.81. Т-02610.  
Формат бумаги 84×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>. Бумага тип. № 2. Гарн. литературная.  
Печать высокая. Усл. печ. л. 14,28. Уч.-изд. л. 14,08. Тираж 20 000 экз.  
Зак. 1059. Цена 60 к. Изд. № 1769.

---

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия». 107076, Москва, Стромьнка, 13.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.  
Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.