

Т. 39  
Проф. Б. Г. ТИДЕМАН и Д. Б. СЦИБОРСКИЙ

# ХИМИЯ ГОРЕНИЯ

ИЗДАТЕЛЬСТВО  
НАРКОМХОЗА РСФСР  
1940

# ОПЕЧАТКИ.

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
15	табл. 3	светильный газ из торфа	светильный газ
54	7 снизу	$N_2S_4$	$N_4S_4$
72	20 снизу	$HS_2O_4$	$H_2SO_4$
85	2 снизу	$\frac{E_a}{e} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$	$\frac{E_a}{e} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$
106	1 снизу	$B - CH_2 - CH_2 - B$	$R - CH_2 - CH_2 - R$
149	9 сверху	$\frac{1}{T_2}$	$\frac{1}{T^2}$
181	19 сверху	около 40°	около — 40°
193	1 сверху	мазут... 50 Бр.	мазут... 150 Бр.
265	2 сверху	$u$	$u_1$
266	6 сверху	$+\frac{u^2}{2}$	$+\frac{u_2^2}{2}$
267	2 сверху	$u_2 = \left( \frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right) \text{ и т. д.}$	$u_2 = \left( \frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right) \text{ и т. д.}$
273	20 снизу	$27-35,5\%$	$27-85,5\%$
273	на рис. 112 и 113	$P_{\text{мин}}$	$P_{\text{мм}}$

П.2-1 + 24.54

609.71 + 541 + 54 + 609.7  
+ 609.21



Т39

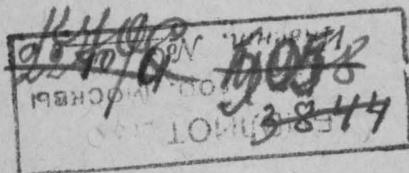
Б. Г. ТИДЕМАН и Д. Б. СЦИБОРСКИЙ

Т. 39

П. 2

# ХИМИЯ ГОРЕНИЯ

60002



ЧИТАЛЬНЫЙ ЗАЛ

ИЗДАТЕЛЬСТВО НАРКОМХОЗА РСФСР  
ЛЕНИНГРАД 1940 МОСКВА

K

Книга предназначена для лиц, специализирующихся в области пожарного дела и техники безопасности, прежде всего для студентов пожарных вузов, и составлена применительно к уровню их подготовки. В книге описаны свойства горючих и огнеопасных (в частности, взрывчатых) веществ и их смесей, а также веществ, применяемых для тушения пожаров.

Подробно описаны методы испытания этих веществ и применяемая для этой цели аппаратура. Разобраны основные типы явлений горения и взрыва и методы их исследования. По всем рассматриваемым вопросам приводятся также и элементарные сведения из общей и физической химии, необходимые пожарному работнику.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее пособие возникло из нашей книги «Химия горения», имевшей в виду преимущественно пожарные техникумы.

В связи с тем, что новая книга предназначена для вуза, старая подверглась коренной переработке, при которой авторы исходили из того предположения, что учащиеся уже знакомы с общими вузовскими курсами физики и химии. Однако, многое, что является, по нашему мнению, полезным и для студентов вуза, взято нами из старого издания, хотя это, к сожалению, сильно увеличило объем книги. В основу переработки взяты нами следующие соображения.

Те многочисленные исследования различных явлений горения, которые широко проводятся как у нас в СССР, так и в других странах, ясно показывают, что процесс горения, давным давно известный и давно изучаемый, далеко еще не изучен в полной мере и в нем еще очень много неясного, а между тем, понимание этого явления имеет большое практическое значение, особенно при проведении различных, связанных с ним, технологических процессов, которые против ожидания часто протекают в нежелательном направлении или которые являются крайне взрывоопасными.

Исключительное значение имеет понимание явления горения и взрыва в пожарном деле, как при принятии профилактических мер против возникновения самовозгорания или взрыва, которые в ряде случаев являются неожиданными и непонятными, так и в сложных случаях необходимости локализации огня (лесные и степные пожары, подземные пожары ископаемого топлива, а также колчеданов, пожары нефтяных фонтанов, пожары на химических предприятиях и т. п.).

Новые работы в этой области выявили ряд новых фактов. Они нашли себе применение в технике и промышленности, как например, большие усовершенствования в области двигателей внутреннего сгорания, применения холодного пламени для синтеза разных очень ценных химических соединений и т. п. С другой стороны, обширный фактический материал вызвал появление новых теорий, дающих возможность подойти к лучшему пониманию явлений горения, а вместе с тем и к улучшению управления ими.

К таким теориям следует отнести прежде всего теорию цепных реакций. Еще в 1932 г., т. е. в то время, когда общее очертание цепной теории было лишь намечено, академик Семенов в сборнике «Сгорание и детонация» дал этой теории следующую оценку:

«Цепная теория связывает область взрывов с новейшими физическими теориями о строении молекул и их взаимодействиях. Только детальный теоретический разбор механизма цепных реакций в различных частных случаях способен дать рациональное обоснование

для подбора антидетонаторов, огнетушительных смесей, веществ, предохраняющих от взрывов в шахтах и дирижаблях, всевозможных присадок к топливу, позволяющих ускорить процесс сгорания в двигателях, т. е. способен подойти к такому комплексу технических задач, решение которых является одной из самых основных задач техники сегодняшнего дня».

Все это заставило нас уделить соответствующее внимание новым теориям, освещающим химический процесс горения и взрыва. Не надо забывать что третья пятилетка, это пятилетка химии. Возникающие у нас новые, часто огнеопасные химические производства, а также такие, технологический процесс которых изучен еще недостаточно, так как они впервые возникают у нас в СССР (как например, подземная газификация каменного угля и ряд других), потребуют особого к себе внимания со стороны пожарных работников. И не только одного внимания, но и понимания того, где, в каком месте технологического процесса, от какой причины, при каких условиях, могут возникать пожары или взрывы, а при наличии подобных вопросов и умения разумно поставленными опытами правильно разрешать их и на основании полученных данных сделать соответствующие рациональные выводы.

Учитывая это, мы поместили в наше руководство описание некоторых экспериментальных работ, имеющих отношение к химии горения, и применяемой при их проведении аппаратуры.

Не только желательно, но безусловно необходимо снабдить наше руководство задачами, связанными с явлениями пожаров и взрывов.

Мы надеемся, что наша смена, во главе с инженером П. Г. Демидовым, который уже составил подобного рода задачник для пожарного техникума, с успехом восполнит этот пробел и для настоящей книги.

---

## ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Книга Б. Г. Тидемана и Д. Б. Сциборского предназначена для лиц, специализирующихся в области пожарного дела и техники безопасности, и составлена применительно к уровню их подготовки.

Теоретические вопросы изложены в весьма популярной форме. В книге подробно разобран также и ряд элементарных вопросов, которые, вообще говоря, должны были бы быть известны из общей химии, но имеют особенно большое значение для пожарных работников (расчет теоретически необходимого количества воздуха, понятие об упругости пара и т. п.).

Подробно описана экспериментальная методика изучения явлений горения и испытания горючих и огнеопасных веществ; объяснено устройство и работа применяемых для этой цели приборов. По изложению экспериментальной методики, данная книга является лучшим из имеющихся в настоящее время руководств.

Кроме пожарных работников, для которых она предназначена, книга может быть использована для первоначального ознакомления с явлениями горения и свойствами горючих и огнеопасных веществ также и работниками других специальностей. При этом необходимо, однако, иметь в виду, что в силу специального назначения книги целый ряд вопросов, не имеющих особенного значения в пожарном деле, но весьма важных для других применений горения, в ней не рассматриваются.

---



## ГЛАВА I

### ГОРЕНИЕ

#### 1. ХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ГОРЕНИЯ

Горением называется всякий химический экзотермический процесс, сопровождающийся столь энергичным выделением тепла, что при этом процессе появляется свечение.

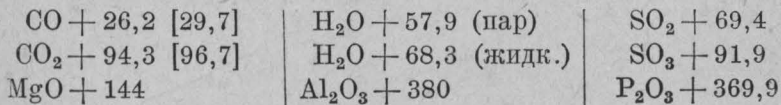
В большинстве случаев горение сопровождается также появлением пламени, которое представляет собой светящиеся пары и газы. Экзотермический процесс, протекающий без излучения, или излучение, возникающее не под влиянием химического процесса, нельзя назвать горением.

Разберем в качестве примера то свечение, которое наблюдается в гейслеровых трубках. Несмотря на излучение, процесс, происходящий в трубках, нельзя отнести к явлениям горения, так как излучение не вызвано протекающей химической реакцией. В трубках происходит электрический разряд. Под влиянием этого разряда электроны атомов помещенных в трубки элементов переходят на более высокие уровни энергии, и, перескакивая с дальнего уровня на более близкий, излучают квантами лучистую энергию. Здесь нет химического процесса, здесь нет горения.

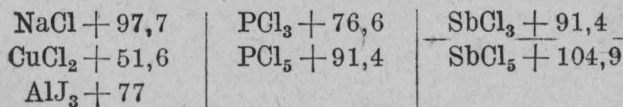
Излучение в процессах горения тоже связано с электронами, но возбуждение последних (т. е. переход их на более высокие уровни энергии) происходит не за счет электрической, а за счет выделяющейся при реакции химической энергии.

Таким образом, продукты горения имеют меньший запас энергии, нежели исходные вещества, и по тепловому эффекту экзотермической реакции можно судить о степени интенсивности происходящего процесса горения. Приведем теплоты образования некоторых соединений, получающихся при явлениях горения.

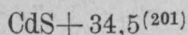
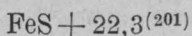
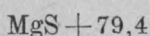
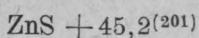
Теплоты образования окислов в ккал.:



Теплоты образования галогенидов:



Теплоты образования сульфидов:



Во время пожара обычно горят органические соединения (дерево, уголь, нефть, бензин и т. п.), состоящие главным образом из атомов углерода и водорода.

Если рассмотреть те явления, которые происходят при взрывах горючих и взрывчатых веществ, то оказывается, что и эти явления относятся к экзотермическим реакциям, а так как они обычно сопровождаются выделением тепла и света, то их также следует отнести к явлениям горения.

В большинстве случаев выделяющаяся при реакции химическая энергия распределяется между всеми молекулами, содержащимися в горючей смеси, согласно законам статистического равновесия, т. е. превращается в тепло. В таких случаях горение называется тепловым. Излучение, наблюдаемое при процессах теплового горения, связано с развивающейся при этих процессах высокой температурой.

Значительно реже встречаются явления, когда выделяющаяся при реакции химическая энергия непосредственно переходит в энергию электронного возбуждения, и излучение пламени никак не связано с его температурой (холодные пламена).

Главным фактором в процессах теплового горения является тепловой эффект.

Если начался процесс горения и выделяющаяся теплота химической реакции является достаточной для того, чтобы нагреть соседние части горючего вещества до температуры, при которой скорость реакции достаточно велика, то они начнут сгорать в свою очередь. Их горение, сопровождающееся также тепловым эффектом, вызывает нагревание последующих слоев до температуры воспламенения, и т. д. Горючее вещество будет гореть все дальше и дальше.

Таким образом, обычное явление горения распространяется вследствие теплопроводности. Скорость горения поэтому небольшая и измеряется сантиметрами или метрами в секунду (м/сек.).

## 2. УСЛОВИЯ, НЕОБХОДИМЫЕ ДЛЯ ГОРЕНИЯ, И ПРОДУКТЫ СГОРАНИЯ

Явлением горения в обычном смысле этого слова обозначают тот химический процесс, происходящий с горючим веществом, при котором оно воспламеняется, причем начавшаяся химическая реакция продолжается дальше, сопровождаясь выделением тепла.

Следовательно, для возникновения горения и его продолжения необходимы следующие условия:

1. Наличие способной к горению системы, которая в большинстве случаев должна состоять из горючего вещества и воздуха.

2. Импульс, вызывающий химическую реакцию горения.

Обычно этим импульсом является теплота, которая должна нагреть вещество до температуры его воспламенения. Необходимое

тепло дает горючему веществу открытый огонь, адиабатическое сжатие, начавшийся химический процесс самоокисления и т. п.

Если теплота, выделяющаяся при начавшемся процессе, не рассеивается тем или иным путем и является достаточной для того, чтобы соприкасающиеся с горящим веществом соседние его части нагрелись до температуры воспламенения, то горение продолжается дальше. Таким образом, чтобы прекратить горение, надо нарушить одно из условий, необходимых для продолжения горения.

При обильном поливании горючего вещества водой она понижает температуру всей системы, затрудняет доступ воздуха к горящему материалу, в случае же горения жидких веществ, смешиваясь с ними и образуя растворы, понижает упругость их паров.

Пена, покрывая поверхность горящего вещества, прекращает доступ к нему кислорода воздуха. Негорючие и не поддерживающие горение газы, пары негорючих жидкостей ( $\text{CCl}_4$ ), попадая на поверхность горючего вещества, также нарушают состав системы, способной к горению, так как выключают из нее кислород воздуха.

Тушение горящего нефтяного фонтана взрывом основано на удалении на большое расстояние сгорающих паров нефти, благодаря этому фонтанирующая после взрыва нефть не будет иметь импульса для своего воспламенения.

Обратимся теперь к продуктам горения.

Состав их зависит как от тех элементов, которые входят в состав горящего вещества, так и от условий его сгорания. Горючие вещества растительного и животного происхождения состоят, главным образом, из соединений углерода, водорода, кислорода и азота. Следовательно, обычными продуктами горения этих веществ будут:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{N}_2$ . Другие горючие вещества, получаемые при технологических процессах, кроме перечисленных элементов содержат серу, фосфор и др. Сера при горении дает сернистый газ  $\text{SO}_2$ , фосфор — фосфорный ангидрид  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Металлы при горении также образуют окислы. Находясь в виде больших кусков, они загораются с трудом. Значительно легче идет процесс горения с распыленным металлом. В мелкораздробленном состоянии даже такие металлы, как железо, могут самовозгораться при соприкосновении с кислородом воздуха (пирофорическое железо).

Очень сильно влияют на состав продуктов сгорания те условия, при которых происходит процесс горения.

При недостаточном доступе воздуха получают продукты неполного сгорания, которые образуют тот едкий, ядовитый дым, который часто наблюдается на пожарах. Продукты неполного сгорания могут быть чрезвычайно разнообразны и зависят, прежде всего, от состава и свойств горящего вещества, а затем и от условий его сгорания.

При процессе горения сложных веществ всегда могут образоваться продукты сухой перегонки, которые при недостаточном доступе воздуха не успевают сгореть. Они, вместе с окисью углерода, и являются главными продуктами неполного сгорания. Продукты сухой перегонки чрезвычайно разнообразны и относятся к различным классам органических соединений. Так как чаще всего горит дерево, широко

применяемое и в житейском быту и в строительном деле, то перечислим те органические соединения, <sup>(48)</sup> которые выделены были из водянистой жидкости (древесный уксус) и из смолы, образующихся при сухой перегонке дерева. В условиях пожара пары этих соединений могут присутствовать в дыме, придавая ему ядовитые свойства.

Таблица I

### I. В древесном уксусе

Муравьиная кислота	$\text{HCO}_2\text{H}$	Изоамиловый спирт	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$
Уксусная	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	Метилкетопентаметилден	$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_7\text{O}$
Пропионовая	$\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_2$	Метиловый спирт	$\text{CH}_3\text{OH}$
Масляная	$\text{HC}_4\text{H}_7\text{O}_2$	Аллиловый	$\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$
Валериановая	$\text{HC}_5\text{H}_9\text{O}_2$	Ацетальдегид	$\text{CH}_3\text{CHO}$
Капроновая	$\text{HC}_6\text{H}_{11}\text{O}_2$	Фурфурол	$\text{C}_4\text{H}_3\text{OHCHO}$
Крононовая	$\text{HC}_4\text{H}_5\text{O}_2$	Метилфурфурол	$\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}_5\text{OHCHO}$
Ангеликовая	$\text{HC}_5\text{H}_7\text{O}_2$	Ацетон	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$
Пирозлизовая	$\text{HC}_5\text{H}_3\text{O}_3$	Пироксантин	$(\text{C}_4\text{H}_3\text{OCH})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$
Метиламин	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	Метилформат	$\text{HCO}_2\text{CH}_3$
Метилпропилкетон	$\text{CH}_3\text{COC}_3\text{H}_7$	Пиридин	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
Этилпропилкетон	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_3\text{H}_7$	Пирокатехин	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$
Диметилацетол	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOSHCH}_2\text{OH}$	Аммиак	$\text{NH}_3$
Метилал (формаль)	$\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$	Изобутилалкоголь	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$
Валеролактон	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	Кетопентаметилден	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$
Метилацетат	$\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	Метилпиридин	$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$

### II. В легких маслах смолы с точкой кипения ниже $140^\circ\text{C}$

Валериановый алдегид	$\text{C}_5\text{H}_9\text{CHO}$	Метаксилол	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$
Ацетон	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	Метилацетат	$\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$
Метилэтилкетон	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	Метилпропионат	$\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$
Метилбутилкетон	$\text{CH}_3\text{COC}_4\text{H}_9$	Метилбутират	$\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$
Адинокетон	} $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$	Метилвалериат	$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2$
Пиклопентанон		Диэтилкетон	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$
Нитрилы	—	Триметилфуран	$(\text{CH}_3)_3\text{C}_4\text{HO}$
Диметилфуран	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}$	Толуол	$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

Некоторые ненасыщенные соединения

В последнее время на ряд продуктов неполного сгорания было обращено особое внимание, так как они требуются в большом количестве для промышленности или как уже готовый продукт, или как сырье. Окисление, главным образом, углеводов проводят при различных температурах, при различных давлениях, с различным содержанием кислорода или воздуха в горючей смеси и обычно в присутствии подходящего катализатора. Из углеводов удалось получать в качестве продуктов неполного сгорания, главным образом, спирты, алдегиды, кислоты, алдегидокислоты и другие соединения.

Так как продукты неполного сгорания образуются при нагревании горючей смеси ниже температуры воспламенения, то реакцию проводят при сравнительно невысоких температурах в  $200-300^\circ$ .

Наиболее неприятным моментом при этих процессах является возможность повышения температуры и переход медленно протекающей реакции горения в протекающую быстро, которая при наличии огнеопасной смеси углеводорода с воздухом или кислородом может перейти во взрыв. Это еще в 1908 г. отметили Сабатье и Майль. <sup>(49)</sup>



Особенно много внимания уделяется окислению углеводородов, находящихся в нефти.

Большой материал по этому вопросу собран американским ученым Эллисом. <sup>(50)</sup>

## ГЛАВА II

# ГОРЮЧИЕ ГАЗЫ И ПАРЫ И ИХ СМЕСИ С ВОЗДУХОМ

## 1. ГОРЮЧИЕ ГАЗЫ

### Водород и водяной газ

Водород является самым легким газом. Плотность его (по отношению к воздуху) — 0,069.

Наиболее сильную взрывчатую смесь с кислородом он дает в том случае, когда на два объема водорода приходится один объем кислорода.

Если водород смешан с воздухом, то наиболее сильный взрыв дает смесь двух объемов водорода с 4,8 объемами воздуха, и давление при взрыве возрастает в 7 раз.

Водород содержится в некоторых горючих природных газах, выделяющихся из земли; он образуется при гниении под водой зерновых продуктов, при разложении воды током, при действии на кислоты (обыкновенно серную и соляную) металлами (цинком, железом) и при действии на щелочи (крепкий раствор едкого натра) — алюминием.

Большое количество водорода образуется как побочный продукт при электролизе раствора хлористых солей калия и натрия, когда этим методом получают едкие щелочи. В Германии годовое количество получаемого таким образом водорода достигает 7 000 000 м<sup>3</sup>.

Вода при соприкосновении с раскаленными телами, особенно же металлическими, распадается на свои составные части, образуя гремучую смесь. Вследствие этого происходили взрывы при бросании раскаленных шлаков в воду, при попадании воды в доменную печь, при соприкосновении расплавленного чугуна или железа с водой, а иногда и при тушении больших пожаров водою.

Применяется водород в воздухоплавании, для наполнения воздушных шаров, при гидрировании, т. е. при присоединении его к некоторым химическим веществам. Особое значение приобрело гидрирование олеиновой кислоты, которая раньше была отбросом стеаринового производства. Процесс этот совершается под влиянием катализаторов.

В последнее время удалось, посредством нагревания водорода под давлением с твердым топливом, получить жидкие горючие продукты (бергинизация). Так, если нагреть каменный уголь до 400—500° с водородом при давлении 100—152 атм., то около 50% угля переходят в горючую жидкость, из которой в дальнейшем готовят моторное топливо.

По методу, предложенному Фишером и Троппем, стали получать в Германии моторное топливо из смеси водорода и окиси углерода.



Этот процесс требует также большого давления (около 100—120 атм.) и протекает при 350—450° под влиянием катализаторов.

Также употребляется водород при синтезе аммиака из элементов. В этом процессе находящаяся под давлением от 200 до 800—1000 атм. смесь водорода и азота при температуре 400—600° в присутствии катализаторов дает аммиак.

Следует еще указать, что смесь хлора с водородом, взятых в равных объемах, взрывает не только от нагревания, но также от действия прямого солнечного света или сильного искусственного. Такая смесь может образоваться при электролитическом получении хлорноватистых солей, при электролизе хлористых металлов, при действии на металлы нечистой соляной кислотой.

Если приходится иметь дело с водородом, то необходимо также помнить, что водород, полученный действием кислоты на металл, очень часто содержит крайне ядовитый водородистый мышьяк, который, попадая в легкие, может вызвать смертельное отравление.

Водяной газ получается при пропускании водяного пара через раскаленный около 1200° уголь. Он имеет переменный состав, зависящий от сорта угля и от степени его накала.

Обыкновенно водяной газ состоит из:

Водорода .....	около 49%
Окиси углерода .....	» 40%
Углекислого газа .....	» 5%
Азота .....	» 6%

Плотность водяного газа около 0,54. При горении он дает температуру около 2600°. С воздухом он образует взрывчатые смеси, границы которых равняются 12,5 и 66,5 об. проц.

Взрывы водяного газа, вследствие высокой температуры и большой скорости взрывной волны, носят дробящий (б р и з а н т н ы й) характер.

Так как водяной газ не имеет запаха, то в случае утечки могут накопиться в воздухе достаточные количества газа для образования взрывчатой смеси и не быть во-время обнаружены обонянием. Это представляет большую опасность, и потому, прежде чем его пускать в рабочую сеть, к нему прибавляют небольшое количество дурно пахнущего вещества, например меркаптана ( $C_2H_5SH$  — этилмеркаптан).

### Окись углерода и генераторный газ

Окись углерода CO представляет собою бесцветный, лишенный запаха газ плотностью 0,967. Она вместе с углекислым газом получается при сжигании угля в воздухе. Преобладание того или другого газа зависит от температуры.

	Углекислоты:	Окиси углерода:
При 375°	немного	н е т
» 401°	больше	немного
» 800°	18%	6%
» 900°	10%	16%
» 950°	0,5%	31%
» 1000—1200°	н е т	34%

Также и при пропускании горячего пара через накаливаемый уголь, кроме водорода, при более низких температурах получается углекислый газ, при высоких — окись углерода.

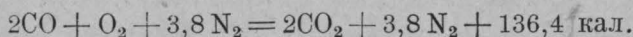
Таким образом, окись углерода получается во всех производствах, где нагреваются выше  $800^{\circ}$  уголь, кости, кожа, а также в доменных печах, содовых печах и др.

На воздухе окись углерода сгорает бледно-голубым пламенем, по уравнению  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ . Различные вещества каталитически ускоряют реакцию окисления СО кислородом воздуха. К ним принадлежат платина, медь, золото, никель и закись никеля. Но особенно сильным катализатором является  $\text{MnO}_2$ ; примесь  $\text{CuO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$  активизирует этот катализатор.

Смесь, состоящая из 50%  $\text{MnO}_2$ , 30%  $\text{CuO}$ , 15%  $\text{Co}_2\text{O}_3$  и 5%  $\text{Ag}_2\text{O}$ , называется гокалит. При пропускании через этот катализатор смеси СО с воздухом происходит количественное окисление окиси углерода и потому гокалит широко применяется в противогазовой технике.

Недостатком этого катализатора является легкая отравляемость его парами воды. Поэтому, прежде чем поступить к катализатору, газовая смесь должна быть хорошо высушена, что достигается применением достаточной толщины слоя сухого хлористого кальция.

Окись углерода образует с воздухом и кислородом взрывчатые смеси. Нормальная смесь состоит из двух объемов СО и 4,8 объемов воздуха и взрывает согласно уравнению:



При взрыве давление газов доходит до 7,4 атм. Смесь окиси углерода с кислородом взрывает сильнее.

В технике пользуются в качестве топлива не чистой окисью углерода, но смесью газов, богатых окисью углерода, образующейся в генераторах. Состав генераторного газа следующий:

Окиси углерода .....	около	20—29%
Водорода .....	»	11—18%
Углекислого газа .....	»	4—8%
Метана .....	»	3%
Азота .....	»	47—57%

Для получения взрыва смешивают 1 объем генераторного газа с 1—2 объемами воздуха. Температура воспламенения такой смеси, применяемой в газомоторах, около  $700^{\circ}$ .

Образование смеси окиси углерода с воздухом нередко является причиной взрыва печей. Если в печи имеются трещины, то воздух засасывается тягой через эти трещины и может образовать с несгоревшей окисью углерода взрывчатую смесь в дымовом канале. От залетевшей искры смесь может воспламениться и дать взрыв.

То же явление происходит в том случае, когда огонь в топке приглушен слишком толстым слоем топлива, вследствие чего происходит неполное сгорание и внутренность печи наполняется окисью углерода и углеводородами. При открывании дверцы печи втягивается большое количество воздуха, кислород которого не успевает истратиться до конца вследствие незначительного горения. Этот избыток кислорода

смешивается с продуктами неполного сгорания и дает взрывчатую смесь.

Такая же взрывчатая смесь может произойти, если закрыть рано трубу печки. Образовавшиеся продукты неполного сгорания, а также горячие угли могут просуществовать ночь и на другой день, в момент открывания дверцы для новой топки, горючие газы перемешиваются с воздухом и образовавшаяся гремучая смесь может воспламениться от еще горячих углей.

Всевозможные взрывчатые смеси окиси углерода получаются при пожарах.

С серой окись углерода образует сероокись углерода (COS), которая с кислородом также дает взрывчатые смеси.

Окись углерода дает также соединения с металлами: калием, железом  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , никелем —  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Соединение с никелем жидкое, кипит при  $43^\circ$  и пары его при  $60^\circ$  в смеси с воздухом взрываются.

### Сероводород и метан

**Сероводород** ( $\text{H}_2\text{S}$ ) несколько тяжелее воздуха. Плотность его 1,192. Сравнительно с другими газами сероводород менее опасен, так как присутствие его в воздухе легко заметить благодаря его запаху (пахнет тухлыми яйцами), и взрывает он не так сильно.

Сероводород образуется при гниении многих органических веществ, особенно в канализации, выгребных ямах, выделяется при переработке сернистых металлов, при хранении содовых остатков и газоочистительной массы; встречается в природе в вулканических газах и в минеральных источниках.

Лаффит и Баре (199), определяя температуру самовоспламенения смеси сероводорода с воздухом, нашли, что наиболее низкая температура, а именно в  $292^\circ$ , наблюдается при концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  в воздухе, примерно, 13—14%. При данной температуре пламя появляется не сразу, а с некоторым замедлением, причем перед появлением пламени вся смесь начинает светиться. При более высоких температурах свечение исчезает, так как промежуток между появлением свечения смеси и воспламенением уменьшается при повышении температуры.

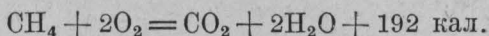
**Метан** ( $\text{CH}_4$ ) легче воздуха; плотность его 0,559. Его иногда неправильно называют болотным или рудничным газом. Правда, эти газы главным образом состоят из метана, но они представляют собой не чистое химическое соединение, а смесь различных газов. Приведем примерный состав природного газа Бакинского района и Грозненского, а также состав рудничного газа (табл. 2).

Таблица 2

	$\text{CH}_4$	$\text{O}_2$	Воздух	$\text{CO}_2$	$\text{N}_2$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_8$	Высшие углевод.
	в проц.							
Рудничный газ . . . . .	76,2	3	—	1	19,7			
Сурахань . . . . .	76,3	—	1	19,5	—	2	1,2	
Шубаны—«Вечные огни» . .	92,9	—	1	2	—	2,1	1	1
Старогрозненский IV . . . .	57,6	—	—	0,4	—	16,8	15	10,2

Метан с кислородом и воздухом образует взрывчатые смеси, которые воспламеняются при температуре 650—750°, а также от пламени, искры и под влиянием различных катализаторов. При взрыве в рудниках играет роль катализатора иногда серный колчедан (FeS<sub>2</sub>), постоянно сопутствующий ископаемым углям.

Наиболее сильная взрывчатая смесь состоит из одного объема метана и двух объемов кислорода, или 9,6 объемов воздуха. Реакция происходит по уравнению:



С воздухом метан образует следующие воспламеняющиеся смеси <sup>(41)</sup>

От 0 до 4%	метана	.....	взрыва нет
» 4 » 6%	»	.....	слабый взрыв
» 6 » 9%	»	.....	сильный взрыв
» 9 » 10%	»	.....	очень сильный взрыв
» 10 » 13%	»	.....	сильный взрыв
» 13 » 16%	»	.....	слабый взрыв
Выше 16%	»	.....	горючая смесь

Взрывчатые свойства этих смесей понижаются в присутствии углекислоты; наоборот, они повышаются от присутствия угольной пыли. Температура воспламенения сравнительно высокая; метан трудно загорается, поэтому предохранительные лампочки, устроенные по принципу Дэви, хорошо защищают смесь от взрыва.

Бывают случаи самовоспламенения метана, которые объясняются присутствием следов фосфористого водорода, получающегося при гниении органических веществ. С хлором метан дает смесь, взрывающуюся от света.

Метан образуется в угольных шахтах, на угольных складах, в угольных ямах кораблей от медленного разложения каменного угля, в стоячих водах, каналах, выгребных ямах, болотах, прудах, вследствие гниения органических веществ. В водоемах он образует пузыри подо льдом, которые при пробивании льда иногда самовоспламеняются. Он составляет главную часть природных горючих газов. Бывали случаи взрыва в погребах и подвалах выделившегося из почвы метана.

### Светильный газ

Светильный газ получается при сухой перегонке, т. е. при накаливании без доступа воздуха различных горючих материалов. Плотность его около 0,4—0,6 по отношению к воздуху. Состав светильного газа довольно сильно меняется в зависимости от взятого для его получения материала, от температуры нагревания, от давления, скорости процесса сухой перегонки, степени очистки газа и т. п.

Так например, светильный газ, полученный из каменного угля при температуре не выше 550°, содержит около 20% водорода. Если же вести сухую перегонку при более высокой температуре, то количество водорода доходит до 50%, а количество метана падает. Аналогичные результаты получил В. Вальгис при сухой перегонке горючих сланцев. При температуре печи в 700° газовая смесь содержала метана около 32%, водорода около 27%. При температуре же в 1000°



количество метана понизилось до 28%, а количество водорода поднялось до 32%.

Приведем примерный состав газовой смеси, получаемой при сухой перегонке каменного угля, торфа и дерева.

Таблица 5

Название вещества	Формула	Взятый материал			
		каменный уголь		торф	дерево
		светильный газ	газ коксоваль-ных печей	торфяной газ	светильный газ из торфа
		объемные проценты			
Водород.....	H <sub>2</sub>	ок. 45—53	ок. 37—51	ок. 12—23	15—25
Метан.....	CH <sub>4</sub>	» 31—35	» 23—40	» 19—25	8—17
Тяжелые углеводоро- ды.....	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	» 3—4	» 2—5	» 4	2—6
Окись углерода.....	CO	» 5—10	» 5—9	» 22—24	27—40
Углекислый газ.....	CO <sub>2</sub>	» 2—4	» 2—4	» 30—32	25—46
Азот.....	N <sub>2</sub>	» 2—3	» 4—13	—	—

Из приведенных данных видно, что торфяной газ и светильный газ из дерева особенно богаты ядовитой окисью углерода, поэтому, в случае проникновения этих газов в воздух, они быстро делают его опасным для дыхания.

В отношении огнеопасности смеси светильного газа с воздухом Шварц (41) приводит следующие данные:

От 0 до 4%	воспламенения нет
5%	едва заметное пламя
6%	медленное сгорание
» 8 до 12%	быстрое сгорание с шумом
» 13 » 14%	сгорание, имеющее характер взрыва
» 14 » 19%	взрыв
» 19 » 23%	сильный взрыв
» 23 » 25%	быстрое сгорание
» 25 » 28%	медленное сгорание
Выше 28%	воспламенение.

В присутствии горючей пыли взрыв происходит уже при 3%, наличие же 7,5—10% углекислоты препятствует взрыву.

### Ацетилен

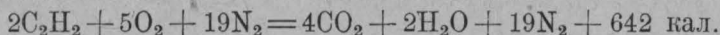
Ацетилен (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) — газ; плотность его по отношению к воздуху 0,9056. Он загорается при 480°, взрывает при 509—515°.

Ацетилен сгущается в жидкость при 0° и давлении 21 атм.; при атмосферном давлении и температуре — 81° он переходит в твердое состояние.

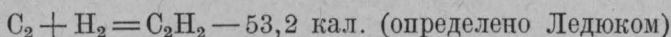
Ацетилен получается при действии на карбид кальция (CaC<sub>2</sub>) воды. Он крайне опасен, так как дает взрывчатые смеси в довольно широких пределах. Наиболее сильная взрывчатая смесь состоит из 1 объема ацетилена и 12 объемов воздуха.



Реакция происходит по уравнению:



Если чистый ацетилен находится под обыкновенным давлением, то при соприкосновении с пламенем, искрой, металлическим палладием, нагретым до  $250^\circ$ , он загорается и спокойно горит. По сравнению с другими горючими газами он отличается той особенностью, что содержит большой запас энергии, так как образование его из элементов происходит с поглощением тепла:



По данным Бертело, теплота образования ацетилена еще выше, а именно около 64 кал.

Благодаря этому, ацетилен, как вещество эндотермическое, не является соединением стойким, и при нагревании, особенно же при повышенном давлении, легко распадается со взрывом. При атмосферном давлении и комнатной температуре он не способен к разложению. Действительно, если пропускать при указанных условиях через ацетилен электрические искры, то взрыва не будет, но в сосуде с ацетиленом появляются тонкие угольные нити.<sup>(147)</sup> Очень обстоятельная работа по разложению ацетилена проведена была Д. Алексеевым<sup>(148)</sup>. Согласно полученным данным, разложение  $\text{C}_2\text{H}_2$  со взрывом происходит либо при повышенном давлении, либо при повышении температуры. Так например, если ацетилен находится при давлении, превышающем 2 атм., то под влиянием электрической искры, накаленной проволоки, капсюля гремучей ртути, он крайне быстро распадается на уголь и водород, причем температура его разложения доходит до  $3000^\circ$ . При давлении в 2 атм. при взрыве получается давление в 10 атм.; при 6 атм. — в 42 атм.; при 21 атм. — в 210 атм. Если же ацетилен находится в жидком состоянии, то взрыв вызывает давление в 5000—6000 атм. Поэтому ацетилен, находящийся под давлением, крайне опасен.

Нестойкость ацетилена при повышенном давлении, повидимому, зависит от сближения его частиц, вследствие чего начавшийся распад быстро передается от одной частицы к другой. Поэтому взрывы ацетилена, сгущенного в жидкость, особенно сильны, ибо в жидком состоянии сближение частиц гораздо больше, чем в газе. Жидкий ацетилен легко взрывает от соприкосновения с накаленной проволокой, от взрыва капсюля гремучей ртути, от теплоты трения и т. п. Поэтому обращаться с жидким ацетиленом надо очень осторожно. Интересно действие водяных паров на взрывчатость ацетилена. Они резко ее понижают и при отношении  $\text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_2 = 1 : 1,5$  взрыва нет. При большей концентрации ацетилена, а именно 1 : 1,61 или 1,63 взрыв снова появляется.<sup>(149)</sup> Если растворить ацетилен в ацетоне, то в этом случае давление можно безопасно доводить до 10 атм. и он не взрывается даже от запала гремучей ртути.<sup>(150)</sup>

Особенно опасны смеси ацетилена с хлором. Они взрывают под влиянием лучей света. Не только лучи солнца, но даже лучи горящего светильного газа, попадая на эту смесь, вызывают ее взрыв.

При горении ацетиленов температура достигает 3210—4951°. При этом в продуктах горения, даже при достаточном количестве кислорода, найдено было СО. Окиси углерода образовались, повидимому, при разложении образовавшегося углекислого газа под влиянием очень высокой температуры пламени. Если взрыв происходит в присутствии азота (22% по объему) и количество кислорода по отношению к ацетилену меньше, чем 1 : 1, то в продуктах взрыва находится синильная кислота.

Границы взрыва ацетилена с кислородом, по данным различных авторов (Ле-Шателье и др.), колеблются между 2,8—3% (низшая граница взрыва) и 88—93% (высшая граница). Для смеси ацетилена с воздухом те же границы определены между 2,39—2,8% (низшая граница) и 65% — высшая. Теклу дает другие границы: низшую 1,53—1,77% и высшую 57,95—58,65%. Если ацетилена в воздухе содержится от 9,38% до 58,65%, то при взрыве образуется обычно сажа. Смесь ацетилена с другими горючими газами имеет другие границы взрыва. В качестве примера приведем границы взрыва различных смесей ацетилена со светильным газом и воздухом. (147)

Чем больше светильного газа в смеси, тем уже делаются пределы взрывчатой смеси.

Таблица 4

Объемный процент газов в горючей части смеси		Нижний предел взрыва	Верхний предел взрыва
$C_2H_2$	светильный газ	объемный процент	объемный процент
100	—	3,5	52,2
33,25	66,75	5,6	27,5
40	60	5,3	28,9
50	50	4,9	31,3
75	25	4,1	39,3

Поэтому ацетилен должен быть хорошо очищен. Проводка должна состоять из железных труб и быть снабжена особыми вентилями или предохранителями, состоящими из сетки, заполненной асбестом. Они должны препятствовать проскакиванию взрыва в генератор.

Вода растворяет равный себе объем ацетилена, и потому следует осторожно обращаться с водой из газометров, генераторов, очистительных аппаратов. Ее нельзя выливать там, где имеется открытое пламя. Лучше в этих аппаратах применять воду, содержащую 15—20% соли; она почти не растворяет ацетилена. В технике пользуются раствором ацетилена в ацетоне, один объем которого растворяет 24 объема ацетилена. При большем давлении растворимость ацетилена возрастает, но ацетилен, находящийся в растворе под давлением, так же опасен, как ацетилен нерастворенный, если раствор не заполняет весь сосуд.

Применение сжатого ацетилена в ацетоновом растворе сделалось безопасным после изобретения Ле-Шателье сосудов, заполненных порошком превращенного углем (Вольф предложил заполнять сосуды кизель-

гуром — инфузорной землей). В таких сосудах парижскими властями разрешен транспорт ацетилена, если давление в них не выше 10 атм. Сосуды должны быть испытаны до 60 атм., и они должны быть сплошь заполнены пористой массой. В Германии давление в таких сосудах доводят до 15 атм. При этом давлении 1 л ацетона растворяет около 360 л ацетилена.

Ацетилен дает взрывчатые соединения, действуя в присутствии аммиака на серебро,<sup>1)</sup> медь, латунь. Эти соединения получаются даже тогда, когда эти металлы покрыты окислами. Поэтому эти металлы не должны служить материалом для сосудов и аппаратуры, предназначенной для ацетилена. При пропускании нечистого ацетилена в хлор происходит воспламенение, при пропускании хлора в ацетилен происходит взрыв. Для производства сажи пропускают через ацетилен электрические искры; при этом ацетилен разлагается с выделением угля в мелкораздробленном виде. Производство очень опасное, так как реакция эта экзотермична.

Особенно взрывоопасны галогенозамещенные ацетилена:

$\text{HC} : \text{CCl}$  — монохлорацетилен

$\text{ClC} : \text{CCl}$  — дихлорацетилен

$\text{HC} : \text{CBr}$  — монобромацетилен

Галогенопроизводные замещенных ацетилена менее взрывоопасны, как например,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{CCl}$  — метилхлорацетилен.

### Аммиак

Температура плавления —  $77,3^\circ$ , температура кипения —  $33,4^\circ$ , растворимость в воде при  $0^\circ$  — 1176 об.,  $12^\circ$  — 947 об.,  $20^\circ$  — 702 об. Раствор аммиака в воде обладает щелочными свойствами. Техническое название — «нашатырный спирт».

Аммиак не считался горючим газом. Однако, более тщательные исследования показали, что аммиак может сравнительно легко окисляться кислородом воздуха с образованием как свободного азота, так и его окислов. Так как окислы азота легко можно дальше перевести в азотную кислоту, а азотная кислота имеет большое значение в химической промышленности, особенно же в военном деле, где она служит для фабрикации взрывчатых веществ, то окисление аммиака в окислы азота разработано особенно тщательно. В этом процессе в качестве катализатора применяется обычно платина, ибо при этом катализаторе удается окислить около 90% аммиака. Благодаря низкой температуре кипения, жидкий аммиак применяется еще в холодильных установках.

Так как на холодильных установках и на заводах по синтезу азотной кислоты из аммиака происходили взрывы, то поставлен был ряд исследовательских работ по определению степени взрывчатости различных смесей аммиака с воздухом. Согласно произведенным исследованиям, границы взрывчатой смеси сухого аммиака и воздуха для

<sup>1)</sup> При пропускании  $\text{C}_2\text{H}_2$  через раствор, полученный при действии  $\text{NH}_3$  на  $\text{AgNO}_3$  выпадает  $\text{C}_2\text{Ag}_2$ . Если же  $\text{C}_2\text{H}_2$  пропускать через нейтральный раствор  $\text{AgNO}_3$  или подкисленный  $\text{HNO}_3$ , то выпадает другое взрывчатое соединение  $\text{C}_2\text{Ag}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ . Его взрывчатые свойства исследованы Р. Штадлером. <sup>(205)</sup>

комнатной температуры лежат между 16,5% и 26,8% по объему. Если смесь нагрета до 100°, то границы взрыва несколько расширяются и взрыв происходит при концентрации аммиака от 14,5 до 29,5% по объему. Если имеется раствор аммиака в воде, то границы взрыва при повышении температуры уменьшаются и выше 44—48° находящаяся над нашатырным спиртом влажная смесь аммиака с воздухом больше не взрывает.

Границы взрывчатой смеси как сухого аммиака с воздухом, так и влажного приведены на диаграмме <sup>(151)</sup> (рис. 1а).

Следует отметить, что при воспламенении смеси аммиака с воздухом взрыв происходит с меньшей скоростью, чем при взрыве других гремучих смесей, как например: водорода, ацетилена, светильного газа и т. п., а поэтому разрушительное действие аммиачной взрывчатой смеси не отличается большой мощностью. Приведем скорость распространения пламени по данным Шлиффа, Нагеля и Шемяеля, <sup>(152)</sup> как для аммиачных гремучих смесей, так и для гремучей смеси светильного газа.

Опыты производились в стеклянной трубке длиной в 1 м и диаметром 34 мм. Наиболее сильный взрыв давала смесь

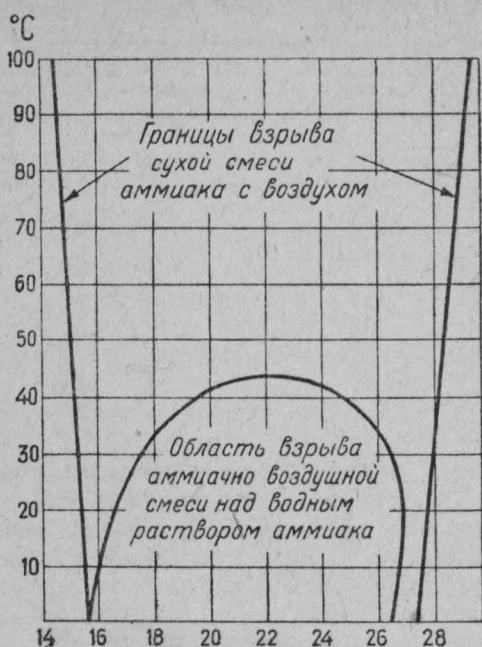


Рис. 1 а.

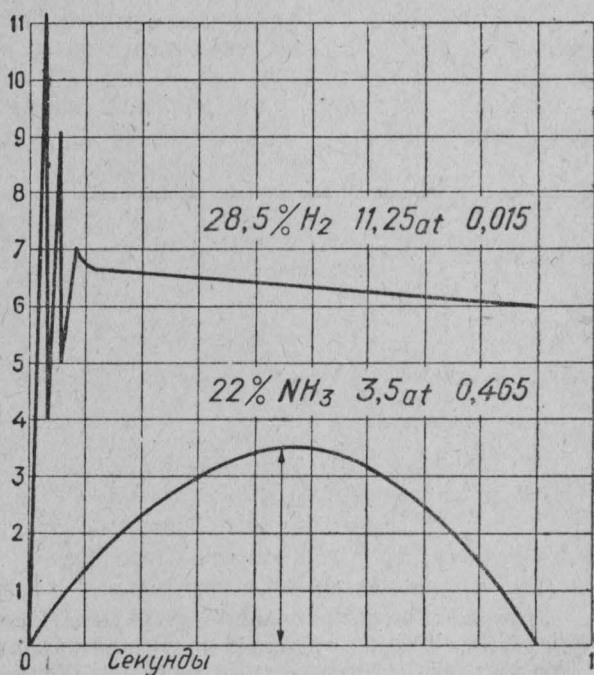


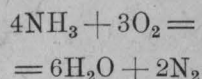
Рис. 1 б.



Таблица 5

Объем аммиака в проц.	Объем воздуха в проц.	Скорость рас- пространения пламени в м/сек.
17	83	0,3
22	78	0,5
25	75	0,4
26	74	0,3
Объем светильного га- за в проц.		
10	90	3
13	87	4
20	80	23
22	78	26
27	73	0,6

аммиака с воздухом, со-  
держащая 22% аммиа-  
ка. При этой концен-  
трации аммиака реакция  
протекает согласно сле-  
дующему уравнению:



Из приведенных дан-  
ных (табл. 5) ясно видно,  
насколько мощность  
взрыва аммиачной гре-  
мучей смеси (судя по ско-

рости взрыва) меньше, чем аналогичной смеси светильного газа.

Другие опыты это также подтвердили. Когда, например, произве-  
ден был взрыв аммиака с воздухом в 80-литровом железном сосуде,  
закрытом свинцовой крышкой, то при взрыве она лишь немного де-  
формировалась. Когда опыт был повторен, но уже со смесью светиль-  
ного газа с воздухом, то крышка была разбита на мелкие куски.

Давление, получаемое при взрывах аммиачной гремучей смеси,  
и промежутки времени между началом взрыва и его наибольшим да-  
влением также значительно отличаются от соответствующих величин,  
получаемых при взрывах других гремучих смесей (табл. 6). Опыты  
произведены были в 6-литровом автоклаве и в большом сосуде емко-  
стью в 2,5 м<sup>3</sup>.

Особенно наглядно видно давление взрывчатых смесей на диа-  
грамме (рис. 1, b).

Таблица 6

Емкость со- суда	Наименование газа	Проц. газа в воздухе	Наибольшее давление при взрыве (в атм.)	Промежуток времени между началом взрыва и его наиболь- шим давлением в сек.
6 л	Водород . . . . .	28,6	10,75—11,25	0,01
	Светильный газ . . . . .	22	7,0—7,5	0,025
	Аммиак . . . . .	22	1,85—3,5	0,9—1,16
2,5 м <sup>3</sup>	Светильный газ . . . . .	22	5—6,1	0,38—0,5
	Аммиак . . . . .	22	4—4,5	2,3—2,5

В то время как нарастание давления в гремучих смесях водорода  
и светильного газа происходит почти мгновенно, в течение нескольких  
сотых долей секунды и имеет дробящий характер, взрывы аммиачных  
гремучих смесей происходят не так быстро и давление нарастает  
постепенно.



Приведем еще те выводы, которые можно сделать на основании многочисленных исследований, произведенных различными авторами при разнообразных условиях.

1. Гремучие смеси аммиака с воздухом требуют для своего воспламенения и взрыва более интенсивного запала и более высокой температуры, нежели аналогичные смеси водорода, светильного газа и др.

2. Аммиачные взрывчатые смеси не взрываются при соприкосновении с накалированными металлическими проволоками.

3. При окислении аммиака в присутствии катализатора отравление последнего, его разрыхление, увеличивает возможность перехода окислительного процесса с поверхности катализатора в объем огнеопасной аммиачно-воздушной смеси и образования взрыва.

4. Границы взрыва воздушно-аммиачных смесей при комнатной температуре и давлении 1 атм. лежат между 16—27%. Повышение температуры расширяет границы взрыва, причем низший предел по данным Е. Абезгауз, Г. Токарева и Н. Некрасова<sup>(153)</sup> снижается при 450° даже до 8% (по объему), а верхний доходит до 32%.

5. Примесь водорода в количестве 2,2% по данным Вайта снижает нижнюю границу с 16,1% до 6,5%.

6. Понижение давления суживает границы взрыва.

7. Присутствие в аммиачно-воздушной смеси паров воды суживает границы взрыва.

8. Температура взрыва и его разрушительная сила для аммиачно-воздушных смесей значительно ниже, чем для аналогичных взрывчатых смесей водорода, светильного газа и др.

9. Граница взрыва смеси аммиака с воздухом, находящейся над раствором аммиака в воде, резко суживается при повышении температуры, и выше 40—45° эта смесь теряет свою воспламеняемость.

## **2. ОГНЕОПАСНЫЕ ЖИДКОСТИ, ПАРЫ КОТОРЫХ ДАЮТ С ВОЗДУХОМ ВЗРЫВЧАТЫЕ СМЕСИ**

Жидкие горючие вещества широко применяются в технике и промышленности или в качестве топлива в различного рода печах и двигателях внутреннего сгорания, или же как растворители жиров, смол, масел и различных высокомолекулярных органических соединений и пластических масс: каучука, искусственного шелка, бездымного пороха, целлулоида и т. п. Первоначально для указанных целей применялись, главным образом, легкие погоны нефти, бензол, спирт, ацетон, этиловый эфир и различные сложные эфиры.

Во время империалистической войны и в последующие годы, когда, особенно в Германии, резко стал ощущаться недостаток в моторном топливе и в растворителях, поднят был вопрос об искусственном получении указанных веществ. Для этой цели подвержены были гидрированию под давлением в присутствии различного рода катализаторов окись углерода, уголь и высококипящие масла, нафталин и ряд других нелетучих органических соединений. Хорошие результаты дал также крекинг высококипящих погонов нефти. С другой стороны, были приняты меры к улавливанию применяемых в производстве растворителей (рекуперация растворителей).

Таблица 7

## Олеонасные жидкости

Наименование	Химическая формула	Удельный вес в 20° D <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Температура кипения в град. С	Упругость пара при 20°		Температура вскипания в град. С	Границы взрыва		Температура самовоспламенения в град. С	Растворимость в 100 г воды
				в мм	г/м <sup>3</sup>		в объемн. проц.	г/м <sup>3</sup>		
Амлацетат (изо)...	$\text{CH}_3 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$	0,87	130—142	6	43	+ 31	—	—	379	0,25
Амловый спирт (изо)	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	0,81	130—132	2	9,6	+ 40	(1,19)	—	349	13,5
Амилформиат (изо)...	$\text{H} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$	0,88	115—124	9,4	—	+ 22	—	—	—	0,3
Ацетон .....	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	0,79	55—56	185	585	— 17	2,5—9	60,5—218	633	∞
Бензин .....	—	0,6—0,7	50—180	42—235	—	от — 50 до + 30	2,4—4,9	137—281	—	нерастворим
Бензол .....	$\text{C}_6\text{H}_6$	0,88	80—82	76	350	— 15	1,5—9,5	48,7—308	580	0,08
Бутилацетат .....	$\text{CH}_3 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$	0,88	121—123	12	76	+ 25	—	—	422	< 1
Бутиловый спирт...	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	0,81	114—118	4	16	+ 34	—	—	{ 438 (нзо) 366 (н) }	8,2
Глицоль .....	$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	1,1	161	< 0,5	—	+ 117	—	—	416	∞
Гликоляцетат .....	$\text{CH}_3 \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_2$ $\text{CH}_2\text{OH}$	1,11	178—195	—	—	+ 102	—	—	—	∞
Декалин .....	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	0,89	180—190	—	—	+ 57	—	—	—	нерастворим
Диацетоновый спирт.	$\text{CH}_3$ $\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ $\text{CH}_3$	0,92	150—165	—	—	+ 45	—	—	—	∞
Диоксан .....	$\text{O} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{O}$	1,03	92—104	27	125	+ 8	—	—	—	растворим
Диэтилкарбонат .....	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}_3$	0,97	128—132	—	—	+ 30	—	—	—	нерастворим
Керосин .....	—	0,7—0,8	150—300	—	—	> + 21	—	—	—	»
Ксилол .....	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	0,86	135—145	6—16	58	+ 23	(3—7,6)	(132—324)	553	»

Метилацетат . . . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_3$	0,92	57	170	688	— 15	4,1—14	126—130	306	31
Метилглицоль . . . . .	$\text{CH}_3(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$	0,98	118—130	12	50	+ 36	(3—14)	(95—442)	229	∞
Метилвый спирт . . . . .	$\text{CH}_3\text{OH}$	0,79	65	94	164	0	5,5—21	73,4—280	475	∞
Метилформиат . . . . .	$\text{H} \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_3$	0,98	31—32	476	1676	— 20	—	—	—	30,4
Пропаицетат . . . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$	0,88	85—105	25	153	+ 10	2	89,6	461	нерастворим
Пропиловый спирт (изо) . . . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$	0,79	81—85	32	112	+ 12	2,5	62,7	457	∞
Проилпропионат . . . . .	$\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$	0,88	122	—	—	+ 40	—	—	—	нерастворим
Сероуглерод . . . . .	$\text{CS}_2$	1,26	46	298	1240	—	1—50 точнее: 1,94—81,3	32—1580	—	»
Скипидар . . . . .	—	0,86	155—175	4,5	—	> + 30	0,73	—	252	»
Тетралин <sup>(156)</sup> . . . . .	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$	0,98	198—210	0,33	2	+ 78	—	—	—	»
Толуол . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$	0,87	111	22	110	+ 7	1,3—7	50—268	553	»
Хлорбензол . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	1,1	130—132	9	600	+ 28,5	—	—	—	»
Циклогексанон . . . . .	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$	0,95	150—156	2	11	+ 44	—	—	—	»
Этилацетат . . . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	0,9	74—78	73	352	— 5	2,25—11,4	82,4—403	484	8,6
Этилбутират . . . . .	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	0,9	120—127	11,3	—	+ 23	—	—	—	0,5
Этилглицоль . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	0,93	126—138	8	40	+ 40	(2,5—10,3)	(93,5—378)	—	∞
Этиленхлоргидрин . . . . .	$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	1,2	125—132	—	—	+ 55	—	—	—	∞
Этиловый спирт . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,79	78	44	111	+ 14	4—14	73,3—256	421	∞
Этиловый эфир . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	0,71	34—35	442	1790	— 40	1,25—10	38,6—308	188	7,5
Этилпропионат . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	0,89	92—100	—	—	+ 15	—	—	—	нерастворим
Этилформиат . . . . .	$\text{H} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	0,92	55	192	840	— 20	3,5—16,5	108—510	—	9,4

*Примечание.* Приведенные физико-химические константы взяты из книги Пиатти <sup>(55)</sup>, Корепмана <sup>(212)</sup> и др. Границы взрыва, стоящие в скобках, относятся к температуре выше 20°.

Как моторное топливо, так и летучие растворители являются крайне огнеопасными веществами.

Для характеристики их огнеопасности следует знать следующие их физико-химические свойства: упругость пара при той температуре, которая имеет место на производстве или при их хранении; температуру кипения, вспышки и самовоспламенения; скорость испарения; удельный вес и растворимость в воде; границы взрыва. Все эти характеристики сильно усложняются при применении не чистых растворителей, а смесей различных органических соединений.

В табл. 7 в алфавитном порядке приводится список наиболее употребительных жидких огнеопасных веществ с указанием некоторых физико-химических констант, применяемых для характеристики их огнеопасности.

**Этиловый эфир** при долгом хранении, особенно на свету, образует нестойкие перекисные соединения, которые взрывают при ударе или нагревании эфира. В литературе много указаний на несчастные случаи в лабораторной практике, происшедшие при работах с этиловым эфиром, в котором образовались перекисные соединения. Окажется, и другие простые эфиры также легко образуют взрывоопасные перекисные соединения. Так, в 1936 г. в английском химическом журнале появились три заметки, в которых авторы описывают взрывы, происшедшие при работах с различными простыми эфирами.

Работы Вильямса (194) показали, что менее склонны к образованию перекисных соединений простые эфиры, содержащие метильную группу, как например: метилтретицнобутиловый эфир, метилтретицноамиловый и метилтретицногексиловый. Сам метиловый эфир легко образует перекисные соединения.

Для предупреждения взрывов и разрушения образовавшихся пероксидов, Вильямс рекомендует прибавлять к эфирам: дифениламин,  $\alpha$ - или  $\beta$ -нафтол, гидрохинон и другие легко окисляющиеся вещества.

**Бензин** — смесь различных углеводородов. Уд. вес 0,67—0,76. Является первым погоном нефти при ее нагревании до 150° (иногда до 200°).

Крайне огнеопасен. Легко воспламеняется и образует с воздухом взрывчатые смеси. Подбавленный к керосину делает последний особенно огнеопасным. Достаточно прибавить 0,1% бензина к цилиндровому маслу, чтобы понизить температуру его вспышки на 100°.

Служит в качестве моторного топлива, а также для извлечения жиров и масел. Растворяет каучук, а потому в большом количестве употребляется в резиновом производстве. Один килограмм бензина дает около 250—350 л бензиновых паров, которые в 2,8—3,5 раза тяжелее воздуха.

По данным Цапса (154) и Гаслера пролитый в закрытом помещении бензин дает взрывчатую смесь на высоте 55—60 см, если в помещении нет сильного движения воздуха. В противном случае взрывчатая смесь поднимается до 480 см.

Сортов бензина много. Они разделяются главным образом по своему удельному весу и по температуре кипения. Наиболее низкокипящим



является петролейный эфир. Его уд. вес 0,6—0,66. Он должен нацело перегоняться до 70°.

Бензин I сорта. Его уд. вес 0,72. Не менее 95% должны перегоняться до 100°.

Бензин II сорта. Уд. вес 0,725—0,73. Не менее 75% должны перегоняться до 100°.

Авиационный бензин. Его начальная температура кипения должна быть до 60°. Не менее 60% должны перегоняться до 100°. Конец перегонки при 130°.

Автомобильный бензин. Уд. вес не выше 0,755. Начало кипения не выше 80°. Не менее 20% должны кипеть до 100°. Конец перегонки не выше 175°.

Нефтяной скипидар. Для чистки машинных частей, разбавления масляных красок и т. п. Уд. вес 0,73—0,76. Температура кипения 130—150°.

Специальный бензин для резиновой мануфактуры («калоша»). Начало кипения не ниже 80°. Конец перегонки не выше 120°. Не менее 95% должны перегоняться до 110°.

Следует отметить, что в различных странах названия для сортов бензина не совпадают. Так например, газOLIном и лигроином называют на Западе легкие сорта бензина, тогда как у нас под этими же названиями идет бензин тяжелый.

Пары бензина ядовиты и при продолжительном вдыхании вызывают возбуждение, головную боль, головокружение и, наконец, потерю сознания. Согласно требованиям профессиональной гигиены 1 л воздуха не должен содержать более 0,5 мг бензина.

Если раскалить железную пластинку до 700° и внести в смесь паров бензина с воздухом или на такую же пластинку капать бензином, то воспламенения не наступает. Наблюдавшиеся случаи воспламенения бензина при более низких температурах (даже от непотушенной папиросы) объясняются присутствием катализаторов, каковым может быть пепел табака.

Постоянные пожары и взрывы, возникающие при работах с бензином, вызываются обыкновенно неосторожным обращением с огнем, искрами или присутствием раскаленных тел при наличии катализаторов.

Так как бензин легче воды, то горящий бензин нельзя тушить водою. Чтобы его потушить, следует пламя бензина плотно прикрыть материей, крышками или засыпать его песком, землей, опилками и т. п. При некоторой ловкости можно газетой потушить бензин, горящий в чашке диаметром около 25—30 см.

Лучшим огнетушительным средством для бензина являются пенные огнетушители. Пламя бензина затухает, если в воздухе около 10—20% углекислого газа или 5—10% сернистого газа.

Не надо забывать восприимчивость бензина к электрическим зарядам. В периодической печати постоянно приводятся случаи воспламенения шелковых и шерстяных тканей при чистке их бензином.

Даже прибавление к бензину олеиновокислого магния — рихтерола, делающего бензин менее восприимчивым к электризации, не устраняет опасности его воспламенения. Так например, описан



случай, когда несмотря на прибавку рихтерола, вычищенное бензином шелковое платье при высыхании воспламенилось. <sup>(155)</sup>

### 3. СМЕСИ ГОРЮЧИХ ГАЗОВ И ПАРОВ С ВОЗДУХОМ

Как горючие газы, так и пары горючих жидкостей, находясь в смеси с кислородом или воздухом в определенных концентрациях, образуют крайне опасные в пожарном отношении взрывчатые смеси.

При определении границ взрыва приходится пользоваться теми законами, которые выведены для веществ, находящихся в газообразном состоянии, и которые первоначально установлены были для идеальных газов. Если газообразное вещество близко к состоянию ожигения, то отклонение от установленных законов значительно. В последнем случае приходится вводить к установленным законам определенные поправки.

**Законы о газах.** Перечислим сперва те законы, которым подчиняются идеальные газы.

Если определенная масса газа при давлении  $P$  и температуре  $T$  занимает объем  $V$ , и та же самая масса газа при другом давлении  $P_1$  и другой температуре  $T_1$ , занимает новый объем  $V_1$ , то соотношение между этими величинами можно выразить следующим уравнением, которое носит название уравнения Клапейрона:

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_1V_1}{T_1} = \text{const, обозначаемой обычно через } R.$$

Тогда:

$$\frac{PV}{T} = R \text{ или } PV = RT$$

Постоянная величина  $R$  может иметь различные значения, в зависимости от тех единиц, которые взяты для выражения объема, давления и температуры. Она входит в целый ряд уравнений физики, физической химии, термодинамики и химии горения.

Приведем наиболее употребляемые величины для газовой постоянной.

1. Примем давление  $P_0 = 1$  атм.,  $T_0 = 273^\circ$ , а  $V_0 = 22,414$  л (объем одной граммолекулы, находящейся в газообразном состоянии при нормальных условиях), тогда:

$$R = \frac{P_0V_0}{T_0} = \frac{1 \cdot 22,414}{273} = 0,082 \text{ л ат./град. на моль}$$

2. Если давление выразить в динах на  $\text{см}^2$ , а объем в  $\text{см}^3$ , и в этих величинах вычислить газовую постоянную  $R$  для 1 граммолекулы, тогда  $V_0$  и  $T_0$  примут следующие значения:

$$V_0 = 22414 \text{ см}^3 \text{ и } T_0 = 273,2$$

Для выражения давления 1 атм. в динах надо взять высоту ртутного столба 76 см, помножить на уд. вес ртути — 13,595 и на ускорение силы тяжести, т. е. на 980,7 дин. Тогда:

$$P_0 = 76 \cdot 13,595 \cdot 980,7 = 1\,013\,300 \text{ дин/см}^2$$

При этих величинах газовая постоянная, выраженная в эргах, примет следующее значение:

$$R = \frac{1013\,300 \cdot 22\,414}{273} = 8,3 \cdot 10^7 \text{ эргов/град.}$$

3. Можно значение  $R$  для граммолекулы газа выразить в тепловых единицах. Так как 1 кал. —  $4,18 \cdot 10^7$  эргов, то

$$R = \frac{8,3 \cdot 10^7}{4,18 \cdot 10^7} = 1,98 \text{ кал/град., или } 1,988 \text{ кал/град. (по ОСТ)}$$

4. В технике приходится иногда газовую постоянную  $R$  вычислять для 1 кг газа. В этих случаях пользуются следующими величинами:

$V$  — объем 1 кг газа в  $\text{м}^3$  при  $0^\circ$  и 760 мм давления.

$$P = 10\,330 \text{ кг/м}^2 \text{ и } T = 273^\circ$$

$$R = \frac{V \cdot 10\,330}{273}$$

Иногда в уравнении состояния идеального газа вместо его объема помещают его удельный вес. Так как удельный вес газа прямо пропорционален давлению, а по закону Гей-Люссака обратно пропорционален абсолютной температуре, то уравнение состояния идеального газа примет следующий вид:

$$\frac{d_1 P_2}{T_2} = \frac{d_2 P_1}{T_1}$$

$d_1$  = уд. вес газа при давлении  $P_1$  и температуре  $T_1$ ;

$d_2$  = уд. вес газа при давлении  $P_2$  и температуре  $T_2$ .

Если имеется смесь паров или газов, не действующих друг на друга, то, как это указал Дальтон в 1803 г., давление газовой смеси равно сумме давлений его компонентов. Таким образом, давление отдельного газа, находящегося в смеси, является частью общего давления всей смеси и зависит от концентрации этого газа в смеси. Обозначив общее давление газовой смеси через  $P$ , а давление, оказываемое каждым газом в отдельности, через  $P_1, P_2, P_3 \dots P_n$ , получим, согласно закону Дальтона, следующее равенство:

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n$$

То давление, которое оказывает каждый компонент газовой смеси в отдельности, т. е.  $P_1, P_2, P_3 \dots P_n$  и которое сохранилось бы, если лишь один из компонентов занимал бы весь объем смеси  $V$ , получило название парциального давления.

Как уже было указано, реальные газы отступают от законов Бойля Мариотта и Гей-Люссака. Таким образом, уравнение Клапейрона, которым постоянно приходится пользоваться, пригодно лишь для идеальных газов, а не реальных.

Чтобы приблизить уравнение Клапейрона к реальным газам, стали вводить в него ряд поправок. Из всех предложенных видоиз-

менений основного уравнения Клапейрона наиболее удачным оказалось уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$(V - b) \left( P + \frac{a}{V^2} \right) = RT$$

или:

$$PV \left( 1 + \frac{a}{PV^2} \right) \left( 1 - \frac{b}{V} \right) = RT$$

В этом уравнении  $a$  и  $b$  — две постоянные величины, определяемые опытным путем для каждого газа в отдельности.

Приведем значения  $a$  и  $b$  в уравнении Ван-дер-Ваальса для одной граммолекулы (табл. 8).

Таблица 8

Название вещества	Его формула	$a$	$b$
Углекислый газ . . . . .	CO <sub>2</sub>	$3,609 \cdot 10^6$	42,75
Кислород . . . . .	O <sub>2</sub>	$1,332 \cdot 10^6$	31,18
Азот . . . . .	N <sub>2</sub>	$1,345 \cdot 10^6$	39,6
Водород . . . . .	H <sub>2</sub>	$0,244 \cdot 10^6$	26,7
Вода . . . . .	H <sub>2</sub> O	$5,47 \cdot 10^6$	30,55

Величина  $b$  является функцией объема реальных молекул газообразного вещества. Ей дали название «коволум» или «кообъем». Величина  $a$  связана с взаимным притяжением молекул между собой. Возникающее благодаря этому избыточное давление  $P_1$ , по предположению Ван-дер-Ваальса, пропорционально квадрату плотности газа, которая меняется обратно пропорционально квадрату объема:

$$P_1 = \frac{a}{V^2}$$

Это избыточное давление обычно называют «внутренним давлением», а силы притяжения между молекулами получили название «силы Ван-дер-Ваальса».

### Различные способы выражения состава газовых смесей

Горючие газообразные вещества, попадая на воздух и находясь в нем в определенных концентрациях, образуют крайне опасную гремучую смесь. Но не всякая смесь является взрывчатой.

Та концентрация горючего вещества, ниже которой взрыв не происходит, называется нижним пределом или нижней границей взрыва. Та же концентрация, выше которой смесь перестает быть взрывчатой, называется верхним пределом или верхней границей взрыва. Промежуток между этими пределами называется промежутком взрыва. В этих то промежутках и происходит вспышка или взрыв от соответствующего импульса, будь то электрическая искра, открытое пламя, повышение температуры, адиабатическое сжатие и т. п.

Для того чтобы определить степень огнеопасности смеси, необходимо знать концентрацию в ней газообразного горючего вещества.

Одни авторы пользуются для этого весовыми количествами компонентов газообразной смеси, другие — объемными, иногда выражают концентрацию парциальным давлением одного из компонентов и т. д. Приведем различные выражения концентрации, имея в виду газообразную смесь, состоящую из воздуха и горючего газа.

1. Отношение веса горючего вещества к весу воздуха.
2. Отношение веса горючего вещества к весу всей смеси.
3. Отношение числа граммолекул (молей).
4. Отношение объема горючего вещества к объему воздуха.
5. Отношение объема горючего вещества к объему всей смеси.
6. Весовые проценты горючего вещества и воздуха в смеси.
7. Объемные проценты горючего вещества и воздуха в смеси.
8. Парциальное давление газа или пара в смеси.
9. Граммы горючего вещества на литр смеси.

В большинстве случаев концентрации горючих паров выражают в объемных процентах, в парциальных давлениях или в граммах горючего вещества на литр смеси.

Приведем те формулы, которыми обычно пользуются при определении концентрации бинарных смесей, причем количество первого компонента — горючего вещества  $A$ , обозначим  $a$ , а количество второго компонента  $B$ , в разбираемых случаях — воздуха, — буквой  $b$ .

Тогда  $x$  — отношение весового количества первого компонента к весу всей смеси и  $y$  — отношение весового количества второго компонента к весу всей смеси будут:

$$x = \frac{a}{a+b} = 1 - \frac{b}{a+b} \quad \text{и} \quad y = \frac{b}{a+b} = 1 - \frac{a}{a+b}$$

Весовые же проценты будут:

$$x' \text{ (в проц.)} = 100x = \frac{a \cdot 100}{a+b} = 100 \left( 1 - \frac{b}{a+b} \right) \%$$

$$y' \text{ (в проц.)} = 100y = \frac{b \cdot 100}{a+b} = 100 \left( 1 - \frac{a}{a+b} \right) \%$$

Обозначим молекулярный вес первого компонента через  $M_a$  и второго компонента через  $M_b$ .

Тогда отношение числа граммолекул горючего вещества к числу граммолекул смеси, т. е. граммоллекулярная концентрация  $M_x$  будет

$$M_x = \frac{\frac{a}{M_a}}{\frac{a}{M_a} + \frac{b}{M_b}} = 1 - \frac{\frac{b}{M_b}}{\frac{a}{M_a} + \frac{b}{M_b}}$$

Для выражения концентрации в граммоллекулярных процентах, надо полученное отношение помножить на 100:

$$M_x' \text{ (в проц.)} = 100M_x = \frac{100 \cdot \frac{a}{M_a}}{\frac{a}{M_a} + \frac{b}{M_b}} = 100 \left( 1 - \frac{\frac{b}{M_b}}{\frac{a}{M_a} + \frac{b}{M_b}} \right)$$

Перейдем теперь к выражению состава смеси в объемных единицах.

Обозначим объем и плотность первого компонента смеси через  $V_a$  и  $\bar{d}_a$ , а объем и плотность второго компонента через  $V_b$  и  $\bar{d}_b$ . Тогда  $V_x$  — отношение объема первого компонента к объему второго и к объему всей смеси будет:

$$\frac{V_a}{V_b} = \frac{\frac{a}{\bar{d}_a}}{\frac{b}{\bar{d}_b}}; \quad V_x = \frac{V_a}{V_a + V_b} = \frac{\frac{a}{\bar{d}_a}}{\frac{a}{\bar{d}_a} + \frac{b}{\bar{d}_b}} = 1 - \frac{\frac{b}{\bar{d}_b}}{\frac{a}{\bar{d}_a} + \frac{b}{\bar{d}_b}}$$

Для вычисления концентрации первого компонента в объемных процентах  $V_x'$ , надо  $V_x$  помножить на 100:

$$V_x' = 100V_x = \frac{V_a \cdot 100}{V_a + V_b} = \frac{100 \frac{a}{\bar{d}_a}}{\frac{a}{\bar{d}_a} + \frac{b}{\bar{d}_b}} = 100 \left[ 1 - \frac{\frac{b}{\bar{d}_b}}{\frac{a}{\bar{d}_a} + \frac{b}{\bar{d}_b}} \right] \%$$

Для обратного пересчета объемных соотношений в весовые будут служить следующие выражения:

$$x_1 = \frac{V_a \bar{d}_a \cdot 100}{V_a \bar{d}_a + V_b \bar{d}_b} \% \text{ (весовые \% первого компонента)}$$

или:

$$x_1 = 100 \left( 1 - \frac{V_b \bar{d}_b}{V_a \bar{d}_a + V_b \bar{d}_b} \right) \% \text{ (весовые \% первого компонента)}$$

На основании закона Авогадро — Жерара и парциальных давлений можно сделать вывод, что в смеси различных газов объемные отношения компонентов равны как соответствующим отношениям молекулярным, так и отношениям парциальных давлений тех же компонентов. Это можно выразить следующим равенством:

$$\frac{V_a}{V_a + V_b} = \frac{\frac{a}{M_a}}{\frac{a}{M_a} + \frac{b}{M_b}} = \frac{P_a}{P_a + P_b}$$

Следовательно, будем ли мы выражать концентрацию одного из компонентов газовой смеси в объемных процентах, или в процентах молекулярных, получим одну и ту же величину.

Если же нам известен молекулярный вес интересующего нас горючего вещества и известно одно из вышеприведенных отношений, то мы можем вычислить концентрацию этого вещества в граммах (или миллиграммах) на литр смеси

$$1) C_a = \frac{M_a}{V_t} \cdot \frac{V_a}{V_a + V_b}$$

$$2) C_a = \frac{M_a}{V_t} \cdot \frac{\frac{a}{M_a}}{\frac{a}{M_a} + \frac{b}{M_b}}$$

$$3) C_a = \frac{M_a}{V_t} \cdot \frac{P_a}{P_a + P_b}$$



Во всех этих формулах  $V_t$  относится к объему граммолекулы горючего вещества, вычисленному для данной температуры  $t$  и давления  $P$  газовой смеси. Этот объем вычисляется по следующей формуле:

$$V_t = \frac{22,414 \cdot 760 \cdot (273 + t)}{273P}$$

В большинстве случаев концентрацию горючего газа выражают или в объемных процентах или в миллиграммах (или граммах) на литр (кубический метр) газообразной смеси. Этими выражениями концентрации мы и будем в дальнейшем пользоваться.

### Расчет теоретически необходимого количества воздуха

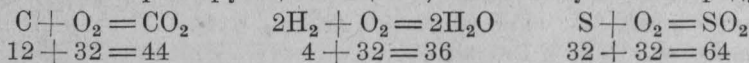
Так как процессы горения обычно происходят на воздухе, то посмотрим, какое теоретическое количество воздуха необходимо для полного сжигания различных горючих веществ и какое количество получится при этом продуктов сгорания.

Это можно сделать, зная состав горючего вещества и реакции горения отдельных элементов, входящих в его состав.

Как уже было указано, таковыми обычно являются: С, Н и S.

Если кроме этих горючих элементов присутствуют еще О и N, то наличие кислорода соответствующим образом уменьшит количество необходимого для горения кислорода воздуха, азот же будет выделяться в свободном состоянии и не повлияет на количество необходимого для горения воздуха, но отразится на количестве продуктов сгорания.

Напишем реакции полного сгорания С, Н и S, учитывая весовые количества как реагирующих веществ, так и получаемых продуктов:



Обозначив условно процентные содержания С, Н, S и О в горючем веществе теми же буквами С, Н, S и О и вычислив весовые количества кислорода, приходящиеся на одну весовую единицу каждого элемента при его горении, воспользуемся полученными соотношениями для вычисления весового количества кислорода, необходимого для сжигания 1 кг горючего вещества, содержащего С%, Н%, S% и О%. Тогда

$$\text{O} = \frac{8}{100} \text{C} + \frac{8\text{H}}{100} + \frac{\text{S}}{100} - \frac{\text{O}}{100} \text{ кг}$$

Так как в воздухе находится примерно 23% кислорода по весу, то количество азота, приходящееся на вычисленное количество воздуха, будет:

$$\text{N} = \frac{77}{23} \left[ \frac{8}{100} \text{C} + \frac{8\text{H}}{100} + \frac{\text{S}}{100} - \frac{\text{O}}{100} \right] \text{ кг}$$

Сумма кислорода и азота даст тогда весовое количество воздуха:

$$\text{O} + \text{N} = \frac{8\text{C} + 8\text{H} + \text{S} - \text{O}}{23} \text{ кг}$$

или, как иногда, упростив, указывают в справочниках:

$$L_{\text{возд.}} = 0,3478 \left[ \frac{\text{C}}{8} + \text{H} + \frac{\text{S}}{8} - \frac{\text{O}}{8} \right] \text{ кг}$$

Чтобы перейти от веса к объему, надо полученную величину разделить на вес 1 м<sup>3</sup> воздуха, т. е. на 1,293 кг. Тогда объем воздуха (при нормальных температуре и давлении), необходимый для сжигания 1 кг горючего вещества, будет:

$$V_{\text{возл.}} = \frac{\frac{8}{3}C + 8H + S - O}{23 \cdot 1,293} \text{ м}^3$$

Для определения количества продуктов сгорания, надо взять из уравнения полного сгорания C, H и S и отношение атомных весов этих элементов к молекулярным весам соответствующих продуктов их сгорания помножить на процентное количество каждого из элементов:

$$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \frac{\frac{11}{3}C}{100} + \frac{9H}{100} + \frac{2S}{100}$$

Вес азота воздуха, примешанного к продуктам сгорания, будет:

$$\left[ \frac{\frac{8}{3}C}{100} + \frac{8H}{100} - \frac{O}{100} \right] \frac{77}{23} + \frac{N}{100} \text{ кг}$$

Чтобы перевести полученные весовые количества в объемные, надо весовое количество каждого продукта сгорания разделить на его удельный вес. Тогда получим:

$$\begin{aligned} \text{Углекислого газа } & \frac{11C}{3 \cdot 100 \cdot 1,96} \text{ м}^3 \\ \text{Азота } & \frac{\left( \frac{8,3C + 8H - O}{100} \right) \frac{77}{23} + \frac{N}{100}}{1,25} \text{ м}^3 \end{aligned}$$

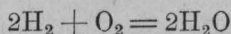
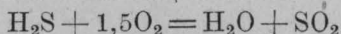
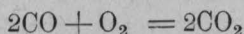
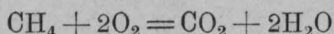
Получаемые по этой формуле объемы отнесены к нормальным условиям, т. е. 0° и 760 мм.

Чтобы не делать вычислений для каждого продукта сгорания в отдельности, в справочниках приводится объединенная формула:

$$V = 0,056 \frac{C}{3} \cdot 4,76 + \left( H - \frac{O}{8} \right) \cdot 3,76 + \frac{S}{8} \cdot 4,76 + \frac{N}{7} \text{ м}^3/\text{кг}$$

Если приходится вычислять теоретическое количество воздуха, необходимое для сжигания газообразных горючих продуктов, то, зная их состав, выраженный в объемных процентах, сперва вычисляют объем кислорода, необходимый для сжигания 1 м<sup>3</sup> горючего газа.

Предположим, горючий газ содержит: CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub>, CO и CO<sub>2</sub>. Обозначив условно процентное содержание каждого газа в смеси его формулой и воспользовавшись реакцией горения каждого горючего компонента смеси в отдельности, сделаем соответствующие вычисления:



$$O = \frac{2\text{CH}_4}{100} + \frac{0,5\text{H}_2}{100} + \frac{0,5\text{CO}}{100} + \frac{1,5\text{H}_2\text{S}}{100} - \frac{\text{O}_2}{100} \text{ м}^3$$

Количество азота, приходящееся в воздухе на вычисленный объем кислорода, будет:

$$N = \frac{79}{21} \cdot \frac{2CH_4 + 0,5H_2 + 0,5CO + 1,5H_2S - O_2}{100} \text{ м}^3$$

Сумма объемов кислорода и азота дает теоретический объем воздуха на 1 м<sup>3</sup> горючего газообразной смеси:

$$O + N = V_{\text{возд.}} = \frac{2CH_4 + 0,5H_2 + 0,5CO + 1,5H_2S - O_2}{21} \text{ м}^3$$

Чтобы перейти от объемных количеств к весовым, надо вычисленный объем воздуха помножить на его уд. вес. Тогда:

$$O + N = L_{\text{возд.}} = 1,293 \frac{2CH_4 + 0,5H_2 + 0,5CO + 1,5H_2S - O_2}{21} \text{ кг}$$

Если имеется в качестве горючего материала какая-либо иная смесь, содержащая другие газообразные продукты, то, написав реакцию их полного сгорания, вычислив для каждого компонента смеси коэффициенты, полученные на основании составленных уравнений, и поместив их в вышеприведенные формулы, можно вычислить объем воздуха и для других смесей.

Изложенный метод расчета теоретически необходимого для горения воздуха может быть применен не только к газам, но и к жидким и твердым горючим веществам.

#### 4. ОБ УПРУГОСТИ ПАРА ЖИДКОСТЕЙ

Всякая жидкость при любой температуре всегда частично испаряется. Чем выше температура, тем быстрее протекает этот процесс.

Если жидкости сравнительно немного и она может испаряться в большое пространство, то испарение идет до конца и вся жидкость превращается в пар — улетучивается. Если же жидкость находится в закрытом сосуде, то испарение через некоторое время прекращается и наступает состояние равновесия, так как пространство над жидкостью заполняется насыщенными ее парами. Количество пара жидкости, насыщающее данное пространство, практически не зависит от того, будет ли в пространстве находиться кроме пара воздух, или весь воздух будет удален и испарение будет происходить в пустоту.

Количество пара, насыщающего при данной температуре данный объем, т. е. его концентрация, не зависит от количества присутствующей жидкости, а зависит только от химической природы жидкости и от температуры.

Если удалить часть пара, то испарится новое количество жидкости и это явление будет продолжаться до тех пор, пока упругость пара не станет прежней, т. е. пока не восстановится прежнее давление. Если, наоборот, ввести в сосуд с насыщенным паром новую порцию пара, вследствие чего давление в сосуде повысится, то часть пара тотчас же будет переходить в жидкое состояние и эта конденсация кончится в тот момент, когда прежнее давление в сосуде будет восстановлено.

Таким образом, для каждой температуры упругость насыщенного пара имеет определенную величину, которая не зависит от количества жидкости и пара, а следовательно зависит только от химической природы самой жидкости.

Так как насыщенный пар, как и всякий газ, оказывает на стенки сосуда некоторое давление, то каждая жидкость имеет для каждой температуры совершенно определенную упругость насыщенного пара.

Если в данном пространстве находится такое количество пара, что упругость его меньше упругости насыщенного пара при той же температуре, то такой пар называется ненасыщенным или перегретым. Последний термин имеет тот смысл, что данный пар был бы насыщенным при более низкой температуре. Следовательно, чтобы перейти от состояния насыщения к данному состоянию, температуру пара надо повысить, т. е. пар перегреть.

Можно от насыщенного пара перейти к ненасыщенному заставив его расширяться, не снижая при этом температуры. При быстром расширении насыщенного пара происходит сильное охлаждение; если при этом к нему не успевает притечь извне достаточно тепла, то пар иногда может настолько охладиться, что станет пересыщенным, и начнет конденсироваться в жидкость, образуя туман. Быстрое расширение, при котором не происходит теплового обмена с окружающей средой, называется адиабатическим.

Наоборот, чтобы от ненасыщенного пара перейти к насыщенному, нужно его охладить, или же сжать, не повышая при этом температуры.

Когда упругость насыщенного пара делается равной атмосферному давлению, жидкость начинает кипеть. Температура, соответствующая этой упругости, есть температура кипения жидкости при данном давлении. Как температура кипения, так и упругость пара различных химических однородных жидкостей различны и зависят от их состава и строения.

### Формулы, применяемые для вычисления упругости пара

Как известно из термодинамики, теплота испарения и упругость пара являются функцией температуры. Обозначив теплоту испарения буквой  $\lambda$ , упругость насыщенного пара буквой  $P$  и абсолютную температуру буквой  $T$ , получим:

$$\lambda = F(T)$$

$$P = f(T)$$

Клаузиус вывел следующее уравнение, связывающее указанные величины с объемом одной граммолекулы жидкости  $V_1$  и с объемом граммолекулы насыщенного пара  $V_2$  при температуре  $T$ :

$$\lambda = T \frac{dP}{dT} (V_2 - V_1)$$

Так как объем граммолекулы жидкости  $V_1$  значительно меньше объема, занимаемого 1 граммолекулой пара того же вещества, т. е.  $V_2$ ,



то первой величиной  $V_1$  можно пренебречь. Тогда уравнение Клаузиуса получает следующий вид:

$$\lambda = T \frac{dP}{dT} V_2$$

Если взять величину объема насыщенного пара (считая что он подчиняется законам идеальных газов) из формулы Клапейрона  $PV = RT$  и поставить ее в уравнение Клаузиуса, то получим:

$$\lambda = T^2 R \frac{dP}{P dT}$$

Так как  $\frac{dP}{P} = d \ln P$ , то формула Клаузиуса после всех изменений получит в конечном итоге следующий вид:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}$$

Формула Клаузиуса дает возможность с достаточно хорошим приближением определять при заданной температуре упругость насыщенного пара жидкости.

В теоретических работах для вычисления упругости пара пользуются обычно следующим уравнением, выведенным из формулы Клаузиуса:

$$\lg P = -\frac{A}{T} + B \lg T + CT + D$$

$A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$  — постоянные величины.

Для ориентировочных расчетов можно пользоваться упрощенной формулой: <sup>(55)</sup>

$$\lg P = -\frac{A}{T} + C$$

В этой формуле  $A$  и  $C$  — постоянные величины, которые можно вычислить, определив упругость пара при двух различных температурах и приняв во внимание, что постоянная  $A$  связана с молекулярной теплотой испарения  $L$  следующим соотношением:

$$L = 4,571A$$

Если известна упругость насыщенного пара, то можно узнать и его концентрацию. А это имеет очень большое значение в целом ряде производств, особенно связанных с рекуперацией, перегонкой, ректификацией и т. п., а также и в пожарном деле, когда приходится решать вопрос о возможности взрыва в помещении, вследствие присутствия в нем горючих паров.

Ввиду этого мы приведем и другие уравнения, дающие возможность довольно просто и с достаточной точностью определять упругость паров. В отличие от уравнения Клаузиуса — Клапейрона, в основу других уравнений, более применяемых на практике, положен метод относительного расчета, при котором сравниваются температуры



кипения двух жидкостей при различных давлениях. Наиболее простую формулу, но и наименее точную, дал Дальтон:

$$t_A - t'_A = t_B - t'_B \text{ или } \frac{t_A - t'_A}{t_B - t'_B} = 1$$

$t_A$  — температура кипения жидкости  $A$  при каком-то давлении  $P$ ;

$t_B$  — температура кипения жидкости  $B$  при том же давлении  $P$ ;

$t'_A$  — температура кипения жидкости  $A$  при другом давлении  $P_1$ ;

$t'_B$  — температура кипения жидкости  $B$  при давлении  $P_1$ .

Формулу Дальтона можно применять лишь тогда, когда изменения упругости пара у двух сравниваемых жидкостей при изменении да-

вления происходят совершенно одинаково. Изобразив этот случай в координатных осях температур и давлений (рис. 2), мы должны были бы получить две параллельные линии  $AB$  и  $CD$ . Однако, фактически это бывает редко и закономерность в изменении упругости пара двух жидкостей обычно не бывает одинаковой и тогда линии  $AB$  для вещества  $A$  и  $CD$  для вещества  $B$  не будут параллельны, а поэтому вычисления, сделанные по формуле Дальтона, окажутся неправильными.

Из других формул наибольшим распространением, как на

это указывает Пиатти (55), пользуется формула Дюринга. Для получения более точных данных, Дюринг ввел в формулу Дальтона две поправки в виде двух постоянных величин  $Q_1$  и  $C_1$ :

$$T_A = Q_1 T_B + C_1$$

$T_A$  — абсолютная температура кипения одного вещества  $A$  при давлении  $P$ ;

$T_B$  — абсолютная температура кипения другого вещества  $B$  при давлении  $P$ ;

$Q_1$  и  $C_1$  — две постоянные величины, вычисленные для данных двух жидкостей.

Эту формулу Дюринга можно упростить, введя две новые величины  $T'_A$  и  $T'_B$  и освободившись, благодаря этому, от второй постоянной величины  $C_1$ :

$T'_A$  — абсолютная температура кипения вещества  $A$  при другом давлении  $P'$ ;

$T'_B$  — абсолютная температура кипения вещества  $B$  при другом давлении  $P'$ .

Сохраняя прежние обозначения для величин  $T_A$ ,  $T_B$ ,  $Q_1$  и  $C_1$ , получим:

$$\begin{aligned} T_A &= Q_1 T_B + C_1 \\ T'_A &= Q_1 T'_B + C_1 \end{aligned}$$

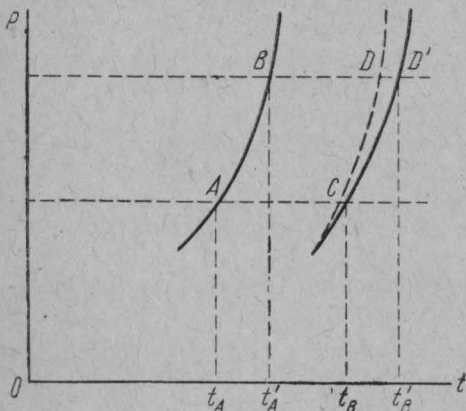


Рис. 2.

Определив  $C_1$  из первого уравнения и подставив его во второе, получим формулу Дюринга в упрощенном виде:

$$\frac{T_A - T'_A}{T_B - T'_B} = Q_1$$

Конечно, при пользовании этой формулой, необходимо при сравнении брать лишь одинаковые по физико-химическим свойствам жидкости, как на это справедливо указывает Рехенберг. <sup>(56)</sup>

Так например, вычисление упругости пара ассоциированных жидкостей он предлагает проводить по воде, а не ассоциированных по гексану, взяв в качестве стандартной жидкости в первом случае ассоциированную жидкость — воду, а во втором неассоциированную — гексан.

Киреев <sup>(57)</sup> предлагает более точную формулу для определения упругости пара:

$$\lg P_a = Q_2 \lg P_b + C_2$$

где  $Q_2$  и  $C_2$  — постоянные величины;

$P_a$ ,  $P'_a$  и  $P''_a$  — упругости пара вещества  $A$  при давлениях  $P$ ,  $P'$  и  $P''$ ;

$P_b$ ,  $P'_b$  и  $P''_b$  — упругости пара вещества  $B$  при давлениях  $P$ ,  $P'$  и  $P''$ .

Постоянная величина  $Q_2$  определяется из следующего уравнения:

$$Q_2 = \frac{\lg P'_a - \lg P''_a}{\lg P'_b - \lg P''_b}$$

Если исключить  $C_2$  из первого уравнения и в полученное выражение подставить значение  $Q_2$ , то формула Киреева получит следующий вид

$$\lg P_a = \frac{\lg P'_a - \lg P''_a}{\lg P'_b - \lg P''_b} [\lg P_b - \lg P'_b] + \lg P'_a$$

Критически разбирая различные формулы, предложенные для вычисления упругости пара, А. М. Трегубов <sup>(58)</sup> предлагает для получения более точных данных взять в качестве стандартной жидкости не одно вещество, а два.

Воспользовавшись прежними обозначениями абсолютной температуры кипения двух жидкостей при различных давлениях  $P$  и  $P'$  через  $T_a$ ,  $T'_a$ ,  $T_b$  и  $T'_b$ , и обозначив абсолютную температуру кипения третьей жидкости при тех же давлениях через  $T_c$  и  $T'_c$ , а получаемые константы через  $Q_1$ ,  $Q_2$  и  $Q_3$ , согласно предложению А. М. Киреева, составим сперва два уравнения по формуле Дюринга:

$$\frac{T_a - T'_a}{T_c - T'_c} = Q_1 \quad \text{и} \quad \frac{T_b - T'_b}{T_c - T'_c} = Q_2$$

Вычтя из обеих частей первого и второго уравнения по единице и преобразовав их, получим следующие два уравнения:

$$\frac{T_a - T'_a - [T_c - T'_c]}{T_c - T'_c} = Q_1 - 1$$

$$\frac{T_b - T'_b - [T_c - T'_c]}{T_c - T'_c} = Q_2 - 1$$

и

Разделив правые и левые части полученных уравнений друг на друга, получим следующее уравнение:

$$\frac{T_a - T_a' - [T_c - T_c']}{T_b - T_b' - [T_c - T_c']} = \frac{Q_1 - 1}{Q_2 - 1} = Q_3$$

Новое уравнение является следствием двух равенств:

$$\frac{T_a - T_c}{T_b - T_c} = \frac{T_a' - T_c'}{T_b' - T_c'} = Q_3$$

Тогда можно в общем виде написать:

$$\frac{T_a - T_c}{T_b - T_c} = Q_3$$

Если же из обеих частей этого равенства вычесть по единице, то получим:

$$\frac{T_a - T_c}{T_b - T_c} - 1 = Q_3 - 1 = Q_4$$

Так как  $T_a$ ,  $T_b$  и  $T_c$  определяются при одинаковом давлении, то тем самым исключаются неточности, имеющиеся при пользовании формулами Дюринга и других авторов, которые вводят в свои формулы температуры кипения жидкостей при различных давлениях.

Формула А. М. Трегубова для различных углеводородов дала очень хорошие совпадения с опытными данными и может считаться одной из наиболее удачных формул, служащих для определения упругости пара.

Приведем значения  $q$  для формулы Дюринга:

$$q = \frac{t_A - t_{A1}}{t_B - t_{B1}}$$

Таблица 9

Значения  $q$  в случае, когда за стандартное вещество принята вода (182)

Ацетон . . . . . 1,09978	Бензалдегид . . . . . 1,353	Фенол . . . . . 1,2
Эфир этилов. . . . . 1,0—1,3	Бензин . . . . . 1,125	Крезол . . . . . 1,2
Алкоголь . . . . . 0,904	Бензол . . . . . 1,182	Метиловый спирт 0,06905
Анилин . . . . . 1,613	Уксусная кисл. . . . . 1,164	Сероуглерод . . . . . 1,156
Муравьиная ки- слота . . . . . 1,164	Глицерин . . . . . 1,25	Терпентинное мас- ло (скипидар) . . . . . 1,329
Четыреххлори- стый углерод . . . . . 1,170	Толуол . . . . . 1,313	

Чтобы воспользоваться данной таблицей для определения упругости паров какой-либо жидкости при той или иной определенной температуре, лучше всего составить себе следующую диаграмму (рис. 3).

Точки одной из координатных осей (ось ординат) принимают за температуру кипения стандартной жидкости (на нашем рисунке — воды).

Точки другой оси (у нас — ось абсцисс) принимают за температуры кипения той или другой жидкости. Для каждой жидкости строят кривую следующим образом: проводят перпендикуляр из точки, соответствующей температуре кипения жидкости, для которой известна упругость пара. Определяют по таблице температуру, при которой кипит под тем же давлением стандартная жидкость (у нас вода), и из точки, отвечающей этой температуре на оси ординат, проводят перпендикуляр. Точка пересечения

этих перпендикуляров будет точкой искомой кривой. Взяв достаточное число точек, получают кривую. Легко сообразить, что согласно правилу Дюринга эти кривые будут представлять собой прямые линии. Тангенс наклона их к оси ординат (в нашем случае), т. е. угловой коэффициент, будет равняться  $q$ . Как видно из диаграммы рис. 3<sup>(117)</sup> эти линии не совсем прямые, а несколько искривлены, но все же очень близки к прямым. Это потому, что правило Дюринга не является точным выражением закона природы, а есть эмпирическое правило, достаточно хорошо, хоть и несколько приближенно, выражающее интересующие нас отношения. Во всяком случае для технических целей правило Дюринга вполне приемлемо и получающиеся кривые эти можно считать прямыми. Следовательно, достаточно знать местонахождение двух точек, не слишком близко стоящих друг от друга, чтобы приближенно нанести на диаграмму нужную нам кривую. А чтобы нанести эти точки, необходимо знать две температуры кипения двух жидкостей и соответствующие им давления паров, т. е. как раз те данные, которые нужны для вычисления  $q$ .

Если кривая нанесена на диаграмму, то ею можно воспользоваться для определения упругости насыщенного пара. Предположим, что нам надо определить упругость пара

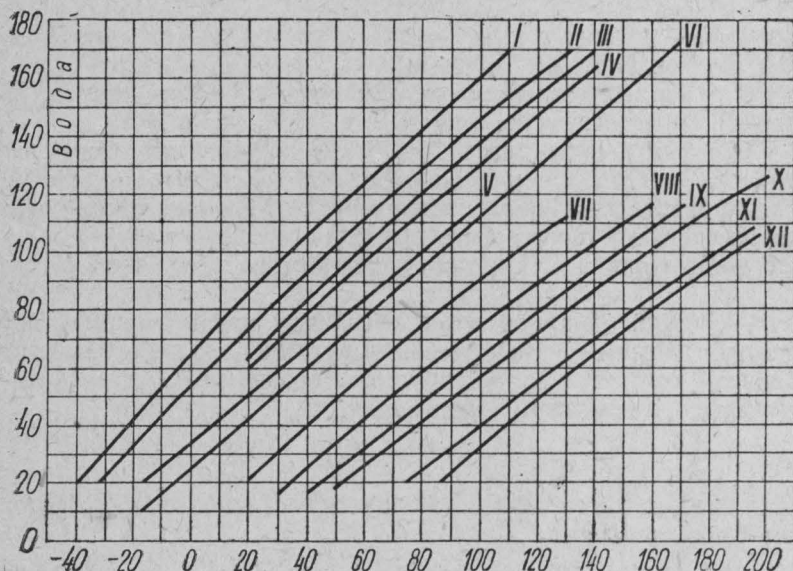


Рис. 3.

этилового эфира при  $20^\circ$ . Находим на оси абсцисс точку, отвечающую  $20^\circ$ . Ордината этой точки пересекает кривую I в точке, отвечающей примерно  $86^\circ$  по оси ординат. Из принципа построения диаграммы мы можем заключить, что упругость паров этилового эфира при  $20^\circ$  равна упругости паров воды при  $86^\circ$ . Ищем в таблице, помещенной в конце книги, упругость водяного пара при  $86^\circ$  и находим, что она равна 450 мм. Это и будет искомая упругость пара эфира при  $20^\circ$ . На самом деле упругость пара несколько меньше, а именно 442 мм.

Кроме упругости, часто нужно знать вес единицы объема насыщенного пара. Его можно вычислить, если известна плотность пара. В таблицах обыкновенно дается плотность пара относительно воздуха и обозначается буквой  $\delta$ .

Плотность пара показывает, во сколько раз пар тяжелее сухого воздуха при том же давлении и температуре. Эта величина почти постоянная и меняется только на столько, на сколько воздух и пар неодинаково отступают от газовых законов. Чтобы найти вес 1 л пара в граммах, надо его плотность умножить на вес литра сухого воздуха,



выраженного в граммах и взятого при той же температуре и давлении, при которых дана плотность пара и определена его упругость.

При  $0^\circ$  и 760 мм для широты  $45^\circ$  один литр сухого воздуха весит 1,293 г. <sup>1)</sup> При другой температуре  $t$  и другом давлении  $H$  вес литра воздуха будет:

$$d_1 = \frac{1,293H \cdot 273}{760T}$$

Абсолютная температура  $T = 273 + t$ .

Тогда вес 1 л паров при температуре  $t$  и давлении  $H$

$$d_1 = \frac{1,293MH \cdot 273}{28,95 \cdot 760 (273 + t)}$$

Здесь  $M$  — молекулярный вес газа, а 28,95 — средний молекулярный вес воздуха.

Значительно усложняется определение упругости паров, если имеется не чистое вещество, а смесь.

В том случае, когда смесь состоит из родственных между собой компонентов с близкими физико-химическими свойствами, то упругость пара смеси является аддитивной функцией концентраций отдельных компонентов и может быть вычислена на основании их молекулярной концентрации и упругости пара каждого компонента в отдельности.

Если в такой бинарной смеси обозначим молекулярную концентрацию первого компонента через  $m_a$ , упругости пара первого и второго компонентов через  $P_a$  и  $P_b$ , то упругость пара смеси  $P_{(a+b)}$  может быть вычислена по следующему уравнению:

$$P_{(a+b)} = P_a m_a + P_b (1 - m_a)$$

Если концентрации даны в молекулярных процентах, то формула примет следующий вид:

$$P_{(a+b)} = \frac{P_a m_a^0 + P_b (100 - m_a^0)}{100}$$

Упругость пара такой смеси, изображенная в системе координат (упругость пара — состав смеси), должна дать прямую линию (см. кривую 5 на рис. 4). Практически она никогда не бывает прямой, но к ней приближается. К подобным смесям можно отнести смесь бензола с толуолом, воды с метиловым спиртом, этилацетата с пропиловым спиртом и др.

Однако, в большинстве случаев упругость пара смеси не может быть вычислена по данному уравнению и вместо прямой линии кривая упругости смеси либо идет выше прямой линии, либо ниже ее. Во многих случаях наблюдается при определенной концентрации компонентов максимум или минимум упругости пара смеси (рис. 4).

Причина этого явления заключается в том, что находящиеся в смеси компоненты взаимодействуют друг с другом.

<sup>1)</sup> Для широты Ленинграда вес 1 л сухого воздуха  $1,29455 \text{ г} \pm 0,00010 \text{ г}$  (Д. И. Менделеев).

В тех точках кривых упругости пара смеси, где имеется максимум или минимум, состав пара равен составу жидкой смеси. Подобного рода смеси получили название азеотропных.

Рассмотрим подробнее рис. 4. На нем представлены шесть изотерм. Точки *A* и *B* обозначают упругость пара двух компонентов при одной и той же температуре. Кривые показывают упругость пара смеси при различных концентрациях обоих компонентов. Кривая 1 показывает упругость пара смеси двух нерастворимых друг в друге веществ. Сюда можно отнести смесь бензола с водой, сероуглерода с водой. Упругость пара смеси представляет собой в горизонтальной части кривой сумму упругостей паров каждого компонента.

Кривая 2 характеризует упругость пара бинарной смеси, взаимная растворимость которой ограничена. Поэтому горизонтальная часть кривой начинается на некотором расстоянии от точек *A* и *B*. К таким смесям относятся: смесь воды с изобутиловым спиртом, смесь воды с фенолом, смесь воды с изоамиловым спиртом и др. Полная обоюдная растворимость двух компонентов дает кривую упругости пара 3. Подобную кривую дают смеси этилового спирта с водой, метилового спирта с ацетоном и др. На кривой ясно видна максимальная точка упругости пара, лежащая в правой ее половине. Кривая 4, очень близко подходящая к прямой линии, показывает упругость смеси хорошо растворимых друг в друге веществ без максимальных точек упругости пара. Сюда можно отнести смесь бензола с ксилолом. Кривая 5 относится к идеальному случаю, при котором упругость пара смеси является аддитивной функцией упругостей паров обоих компонентов и выражается прямой или почти прямой линией. Сюда можно отнести смесь бензола с толуолом, метилового спирта с водой и др. Тот случай, когда упругость пара смеси меньше упругости пара ее компонентов, характеризуется кривой 6. К подобного рода смесям можно отнести следующие: смесь ацетона с хлороформом, муравьиной кислоты с водой и др.

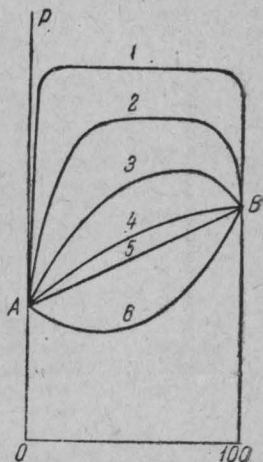


Рис. 4.

### Методы определения упругости насыщенных паров

Для определения упругости насыщенного пара существуют различные методы. Их можно разделить на два класса: статические методы, при которых наблюдается равновесие между жидкостью и паром в замкнутом сосуде, и динамические, при которых наблюдается протекающий процесс испарения, приводящий к образованию струи насыщенного пара или же насыщение паром пропускаемой через жидкость струи инертного газа.

Дальтон предложил следующий метод, относящийся к классу статических.

В сосуде с ртутью (рис. 5 а) устанавливаются две барометрические трубки, заполненные ртутью. Длина трубки около 100 см. После установки трубок над уровнем ртути в каждой трубке получается торическая пустота. Барометрическое давление определяется высотой столба ртути в трубке *a*. Оно помечено на рисунке буквой *H*.

Если упругость пара требуется измерить не при комнатной температуре, а при какой-либо иной, то обе барометрические трубки окружают наружной трубкой (рис. 5 б) с двумя отводными трубками, по которым пускают жидкость или пары, имеющие ту температуру, при которой требуется определить упругость пара исследуемой жидкости. После того как обе трубки установлены и получена требуемая температура *t*, в одну из трубок, предположим *b'*, снизу при помощи пипетки вводится некоторое количество жидкости, которое тотчас же испаряется в барометрической пустоте.

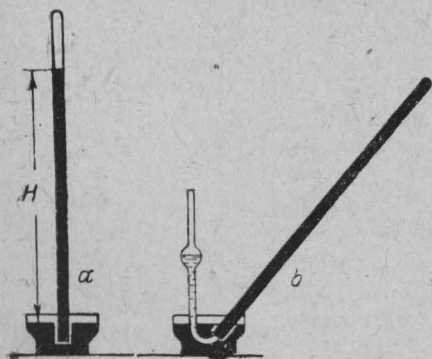


Рис. 5 а.



Рис. 5 б.

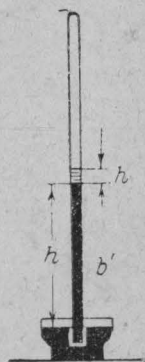


Рис. 5 в.

Уровень ртути немедленно начинает опускаться. Жидкости должно быть введено столько, чтобы небольшое количество ее осталось над ртутью (рис. 5 в). После этого измеряют разность уровней в трубках *a* и *b'* при помощи катетометра (прибор, служащий для измерения расстояний по вертикальному направлению). Эта разность после введения различных поправок будет равняться упругости пара жидкости при данной температуре *t*. Вычисление проводится по следующей формуле:

$$P_t = H - h - h' \frac{d_t}{d_{t_{Hg}}}$$

где  $P_t$  — упругость пара исследуемой жидкости при температуре *t*;  
*H* — барометрическое давление при температуре *t*, определяемое высотой ртутного столба в трубке *a*;  
*h* — высота ртутного столба в трубке *b'* при температуре *t*;  
*h'* — высота столба неиспарившейся жидкости при температуре *t*;  
 $d_t$  — плотность исследуемой жидкости при температуре *t*;  
 $d_{t_{Hg}}$  — плотность ртути при температуре *t*.

Указанный метод дает хорошие результаты только для чистых веществ. Худшие результаты получаются для смесей, к каким, например, относится бензин.

Дело в том, что состав пара такой смеси зависит от количества жидкости, введенной в пустоту. В этих случаях можно получить определенные результаты только если в пустоту введено будет очень большое количество жидкости, чтобы все составные части смеси смогли бы насытить своими парами пустое пространство. Для определения упругости паров бензина, в Америке, как на это указывает М. М. Кусаков, <sup>(64)</sup> пользуются бомбой Рейда. Она состоит из трех частей (рис. 6): металлической бомбы *A*, емкостью около 125 см<sup>3</sup>, сосуда *B*, емкостью около 500 см<sup>3</sup>, и манометра *C*. Бомба заполняется испытуемым бензином и привинчивается к нижней части сосуда *B*, к верхней части которого привинчивают манометр *C*. После этого весь прибор выдерживают в термостате при той температуре, при которой желательно определить упругость паров исследуемой жидкости. Через 5—10 мин. прибор вынимают из термостата и после тщательного встряхивания помещают его снова в термостат. Снова выдержав его в термостате 5—10 мин., его опять вынимают и после вторичного тщательного встряхивания ставят на прежнее место в термостат. Встряхивание повторяют несколько раз, пока в манометре *C* не установится постоянное давление. Давление насыщенных паров испытуемой жидкости вычисляют по следующему уравнению:

$$P_t = P_m - P_{\text{ат}} \frac{t - t_0}{t_0 + 273,2}$$

где  $P_t$  — давление пара исследуемой жидкости при температуре термостата;

$P_m$  — давление в манометре;

$P_{\text{ат}}$  — атмосферное давление во время проведения опыта;

$t$  — температура термостата;

$t_0$  — температура окружающего воздуха во время проведения опыта.

Для более удобного наполнения сосуда испытуемой жидкостью и меньшей потери более летучих составных частей бензина применяется еще дополнительное приспособление, обозначенное на рис. 6 буквой *D* и представляющее собой вспомогательный сосуд с двумя вентилями. При помощи этого приспособления можно, прикрепив его одним из вентиляей к металлической бомбе *A*, непосредственно наполнить бомбу бензином, воспользовавшись для этого вторым вентилем, соединенным с тем резервуаром, в котором находится при определенной температуре испытуемый бензин и в котором имеется избыточное давление. При отсутствии вспомогательного сосуда бомбу *A* необходимо охладить до температуры, указанной в табл. 10, в зависимости от давления насыщенных паров бензина при 37,8° С.



Рис. 6.



Давление* насыщенных паров бензина при 37,8° С в кг/см².....	0,6	0,8	1,1	1,4	1,8	2,1
Температура охлаждения бомбы Рейда.	+ 10	+ 4	— 1	— 4	— 7	— 9

Указанный метод определения упругости паров бензина принят в Америке в качестве стандартного. Он дает достаточно точные данные при условии, что отношение между объемами жидкой и парообразной фазы остается таким же, как и в приборе Рейда, т. е.:

$$\frac{v}{v_1} = \frac{500}{125} = \frac{4}{1}$$

где  $v$  — объем бомбы Рейда  $A$ ;

$v_1$  — объем резервуара  $B$ .

Остановимся еще на приборе Сорреля, который дает возможность определять упругость пара при различном отношении жидкой и паровой фазы. Согласно инструкции, отношение между объемами жидкой и паровой фазы рекомендуется брать: 1 : 150; 1 : 100; 1 : 50; 1 : 25 и 1 : 4.

В Научном автотракторном институте был видоизменен и усовершенствован прибор Сорреля, служащий для быстрого определения упругости паров статическим методом. Схема прибора, взятая из руководства М. М. Кусакова (<sup>64</sup>), изображена на рис. 7. Упругость паров исследуемой жидкости определяется в стеклянном резервуаре  $A$ , соединенном трубкой  $a$  через кран  $d$  с воронкой  $D$ . Диаметр резервуара  $A$  — 48 мм, высота — 140 мм. К этому стеклянному прибору слева припаяна трубка  $B$ , внутренний диаметр которой 5 мм. На ней нанесена метка  $b$ , расположенная на 40 мм ниже верха резервуара  $A$ . Внизу трубка  $B$  соединена при помощи

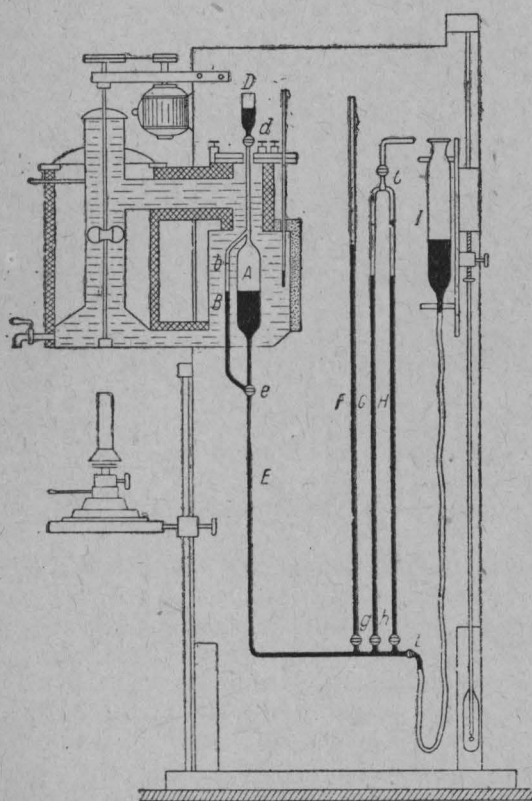


Рис. 7.

трехходового крана  $e$  с длинной трубкой  $E$ , сверху соединенной с резервуаром  $A$ , а снизу — с тремя трубками  $F$ ,  $G$  и  $H$  и открытым

сосудом  $I$ , который может перемещаться по вертикальной стойке  $K$ . Каждая из трубок и сосуд могут быть выключены соответствующими кранами:  $f$ ,  $g$ ,  $h$  и  $i$ .

Первая трубка  $F$ , длиной около 130 см, является открытым манометром и разделена на миллиметры. Трубки  $G$  и  $H$ , емкостью на 100 см<sup>3</sup>, через кран  $C$  соединены с воздушным насосом. Назначение этих трубок, которые также разделены на миллиметры — измерять объемы жидкой и паровой фазы исследуемой жидкости, введенной в резервуар  $A$ . Если, наполнив прибор предварительно ртутью при закрытых кранах  $d$ ,  $f$ ,  $g$ , и  $h$ , создать при помощи сосуда  $I$  торичеллиеву пустоту в резервуаре  $A$ , то уровни ртути как в резервуаре  $A$ , так и в манометрической трубке  $F$  (если открыть затем кран  $f$ ) будут стоять на определенной высоте. Положение ртути в манометрической трубке  $F$  при наличии торичеллиевой пустоты в резервуаре  $A$  и уровня ртути в трубке  $B$  у точки  $b$  называют нулевой точкой манометра. Положение сосуда  $I$  для этого случая точно фиксируется. Если же через воронку  $d$  ввести в резервуар  $A$  небольшое количество испытуемой жидкости, объем которой определяется поднятием ртути в трубке  $G$ , а объем паровой фазы в трубке  $H$ , то вследствие упругости паров, образовавшихся от введенной в сосуд жидкости, уровень ртути в манометре  $F$  повысится. Разность между уровнями ртути в манометрической трубке  $F$  покажет упругость паров исследуемой жидкости при температуре опыта.

Определение упругости пара производится следующим образом. Первоначально исследуемое вещество тщательно высушивают и освобождают от растворенного в нем воздуха. Процесс тщательной осушки, удаление воздуха и правильное введение жидкости в резервуар  $A$  имеют большое значение для получения более точных результатов.

Перед проведением опыта тщательно проверяют герметичность и чистоту прибора, а также положение нулевой точки на манометре  $F$ . Затем произвольно отмечают на трубках  $G$  и  $H$  нулевые точки. Кран манометрической трубки  $F$  при этом должен быть закрытым. После этого через воронку  $D$  вводят в резервуар  $A$  исследуемую жидкость. Для этого, отключив трубку  $b$  от резервуара при помощи трехходового крана  $e$  и при закрытых кранах  $i$ ,  $h$  и  $f$ , впускают исследуемую жидкость в намеченном количестве, отмеряя его в трубке  $G$  и пользуясь для этого насосом через кран  $C$ . Закрыв кран  $d$  и переключив кран  $e$  так, чтобы резервуар  $A$  был бы отключен, а включена лишь трубка  $B$ , и при открытом кране  $h$  и дальнейшей работе насоса получают паровую фазу в таком объеме, чтобы ртуть в трубке  $B$  остановилась бы на метке  $b$ , а вся жидкость попала бы в резервуар  $A$ . Когда это удалось сделать, открыв краны  $f$  и  $i$ , определяют давление насыщенного пара исследуемой жидкости.

Для того, чтобы определения упругости пара производились при точно определенной температуре, резервуар  $A$  помещают в термостат  $Q$ , снабженный мешалкой  $N$ , приводимой в движение электромотором  $O$ . Стеклообразные стенки термостата  $Q$  дают возможность наблюдать за уровнем ртути в сосуде  $A$  и трубке  $B$ , а также за температурой в термостате, отмечаемой термометром  $L$ . Упругость паров исследуемой жид-

кости определяется по разности мениска ртути в манометрической трубке как до проведения опыта, так и после:

$$P_t = P_i - P_0$$

где  $P_t$  — давление насыщенных паров при температуре  $t$ ;

$P_0$  — нулевая точка манометра;

$P_i$  — показание манометра после введения исследуемой жидкости.

В данном методе наибольшие затруднения связаны с измерениями введенной в резервуар жидкости и количеством образовавшихся паров посредством трубок  $G$  и  $H$ . Простота же вычислений, быстрота проведения испытаний и достаточная точность получаемых результатов повышают ценность этого прибора.

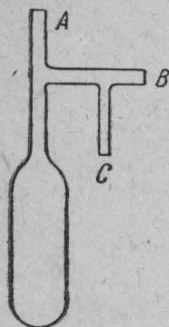


Рис. 8.

При соблюдении всех условий, требуемых для получения точных результатов, определение упругости пара можно проводить и в более простых приборах.

В качестве примера приведем определение упругости паров дивинила, сделанное К. П. Мищенко и А. И. Гуляевой. (67) Они определяли упругость паров дивинила в баллоне с тремя отростками (рис. 8).

Ввиду большой летучести дивинила (его точка кипения около  $-3^\circ$ ) баллон пришлось охладить до  $-180^\circ$  и через отросток  $A$  отогнать в баллон часть находящегося в ампулке дивинила, пары которого сгущались на дне баллона. После этого отросток  $A$  тотчас же запаивался, отросток  $C$  присоединялся к сильному масляному насосу, а отросток  $B$  — к манометру.

После многократного наполнения баллона парами дивинила и удаления их насосом, резервуар оказался заполненным только парами дивинила, так как при многократном откачивании газообразных продуктов весь воздух был полностью удален из баллона. Затем при большом разрежении запаивался отросток  $C$  и тем самым баллон отключался от насоса. Помещая баллон в термостат и меняя в нем температуру после каждого определения, можно было определять упругость паров дивинила при разных температурах, пользуясь для этого показаниями манометра.

В табл. 11 даны результаты, полученные этим методом К. П. Мищенко и А. И. Гуляевой.

На основании полученных данных были вычислены постоянные

Таблица 11

Температура	Упругость паров в мм	Температура	Упругость паров в мм
-14	528	3,7	1031
-10	619	10,7	1324
-6,4	710	14,4	1492
-1,3	859	18,2	1689
0	904	24,6	2068

величины  $a$  и  $b$  для формулы  $\lg P = -\frac{a}{T} + b$ , дающей зависимость между упругостью паров и температурой, которая для дивинила получила следующий вид:

$$\lg P = 7,2860 - \frac{1183}{T}$$

Пользуясь этой формулой, можно определить упругость паров дивинила для любой заданной температуры в интервале между  $-14^{\circ}$  и  $29,8^{\circ}$ .

Приведем еще описание определения упругости пара по динамическому методу.

Метод основан на следующем: через несколько склянок с изучаемой жидкостью пропускается определенный объем воздуха. При выходе из последней склянки воздух насыщен парами жидкости при температуре склянки. Взвешивая склянки до и после опыта, определяют вес жидкости, испарившейся в пропущенный объем воздуха. Отсюда можно вычислить упругость пара. Аппарат состоит из напорного сосуда с водой *B* (рис. 9), соединенного с шаром известной емкости *A*. Объем *A* ограничен метками *a* и *a'*, *C* — трехходовой кран,

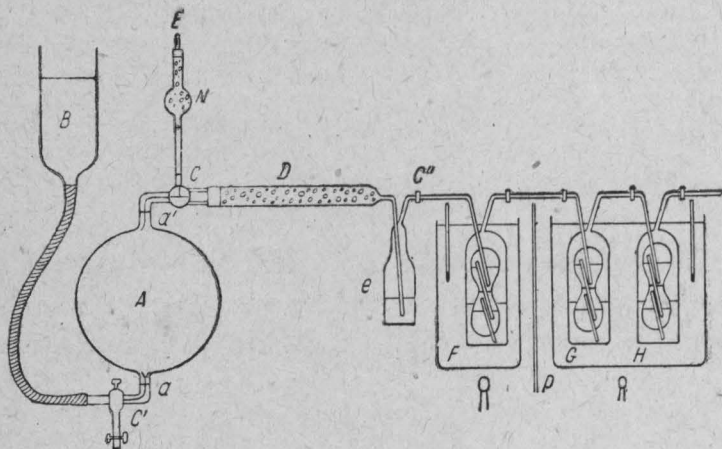


Рис. 9.

*D* — трубка с хлористым кальцием, *e* — склянка с серной кислотой, *F*, *G* и *H* — склянки, имеющие форму калиаппарата, содержащие испытуемую жидкость. Склянки помещаются в баки с постоянной температурой.

Так как во время пропускания через жидкость воздух находится при давлении большем атмосферного на величину, равную сумме давлений столбов жидкости во всех склянках, то это избыточное давление  $\Delta P$  нужно определить особым опытом. Для этого устанавливают уровень воды на метке *a* и закрывают кран *C'*. Через трубочку *E* (*N* — трубка с натронной известью) вдувают воздух, пока из последнего сосуда *H* не станут выделяться пузырьки. В этот момент поворачивают кран *C* на  $180^{\circ}$  и закрывают таким образом доступ внешнего воздуха в баллон. Затем закрывают кран *C''*, поднимают сосуд *B*, открывают кран *C'* и, перемещая сосуд *B*, устанавливают уровень воды на черте *a*. Разницу между прежним уровнем воды в сосуде *B* и новым измеряют масштабом. Полученную высоту водяного столба перечисляют на ртутный и находят таким образом избыточное давление  $\Delta P$ .



Затем, закрыв кран, отделяют склянки  $F$ ,  $G$ ,  $H$ , взвешивают и опять приключают к аппарату.

Во время пропускания воздуха, склянки держат в бане с определенной температурой. Если упругость пара очень высока, то стремятся достигнуть насыщения со стороны высоких температур. Для этого первую склянку помещают в баню, температуру которой держат градусов на 20—30 выше температуры опыта, т. е. температуры второй бани. Этот случай изображен на рисунке. При опыте через склянку прошел весь воздух, заключавшийся в сосуде  $A$ , кроме водяных паров, насыщавших его.

Обозначим:  $V$  — объем баллона;  $P$  — атмосферное давление;  $\Delta P$  — избыточное давление в баллоне,  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  — давление насыщенных паров воды,  $T$  — абсолютную температуру комнаты;  $T'$  — абсолютную температуру, при которой производился опыт, т. е. последней склянки;  $G$  — сумму потерь веса склянок;  $M$  — молекулярный вес жидкости;  $\pi$  — определяемое давление насыщенного пара;  $N$  — число молей газов воздуха, прошедших через систему. Тогда можем написать:

$$(P + \Delta P - P_{\text{H}_2\text{O}}) V = NRT$$

откуда:

$$N = \frac{(P - \Delta P - P_{\text{H}_2\text{O}}) V}{RT}$$

При прохождении  $N$  молей газов воздуха через склянки было увлечено  $g$  г жидкости с молекулярным весом  $M$ , т. е.  $n = \frac{g}{M}$  молей жидкости. Эта газовая смесь вышла из прибора при температуре  $T'$  и давлении  $P$ , следовательно объем этих  $N + n$  молей газов будет равен

$$V = \frac{(N + n) RT'}{P} \text{ л}$$

Парциальное давление паров жидкости равно  $\pi$ , а газов воздуха  $P - \pi$ . Следовательно, на долю паров приходится  $\frac{\pi}{P}$ -ая часть этого объема, а на долю воздуха  $\frac{P - \pi}{P}$ . Эти величины должны относиться как соответствующие числа молей, т. е.  $\frac{P - \pi}{\pi} = \frac{N}{n}$ . Отсюда:

$$\pi = P \frac{n}{N + n}$$

или:

$$\pi = P \frac{\frac{g}{M}}{\frac{(P + \Delta P - P_{\text{H}_2\text{O}}) V}{RT} + \frac{g}{M}}$$

## 5. О СКОРОСТИ ИСПАРЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ

Когда в химической промышленности применяют различные растворители, то при разработке технологического процесса приходится всегда учитывать скорость их испарения. Это же явление безусловно

играет немаловажную роль при образовании огнеопасных концентраций паров горючих жидкостей, и при оценке огнеопасности той или иной жидкости необходимо принимать во внимание не только упругость паров, температуру кипения и вспышки, пределы огнеопасных концентраций, но и скорость испарения.

Несмотря на большое количество накопленного экспериментального материала, вопрос о скорости испарения является очень сложным, так как последняя зависит от многих переменных, учесть которые довольно трудно.

Дело в том, что кроме таких факторов, как температура, давление и скорость воздуха, протекающего над испаряющей поверхностью, необходимо еще принимать во внимание форму сосуда, площадь испаряющей поверхности, а также характер и высоту выступающих над нею стенок сосуда.

Все это заставляет вводить в формулы, характеризующие кинетику испарения, эмпирические константы, усложняющие вычисление.

По определению скорости испарения проведено много работ и даны различные формулы для теоретического вычисления этой скорости. Исследования проводились при испарении жидкостей в вакууме, в воздухе, исследовано было испарение отдельных капель, жидких растворов, а также таких растворов, на поверхности которых имеется пленка. Все эти работы нашли свое отражение в очень хорошей статье М. Баранаева. <sup>(59)</sup>

Остановимся сперва на механизме процесса испарения.

Он заключается в том, что благодаря тепловому движению молекулы жидкости, находящиеся на ее поверхности, отрываются от нее и переходят в газовую фазу, образуя пар. Скорость испарения измеряется убылью количества жидкости в единицу времени с единицы поверхности, обычно  $\text{г/сек. см}^2$ .

Если обратного процесса нет и оторвавшиеся молекулы не возвращаются снова в жидкость, то при прочих равных условиях температуры, давления и т. п., скорость испарения будет наибольшей. Если же часть испарившихся молекул обратно конденсируется на поверхности жидкости, то скорость испарения будет замедляться и если испарение происходит в замкнутом пространстве, и газовая фаза насыщена парами данной жидкости, то скорость испарения делается равной скорости обратной конденсации паров на поверхности жидкости и ее можно считать равной нулю.

Таким образом, вначале скорость испарения наибольшая, затем она все время замедляется и, наконец, делается равной нулю. Если испарение происходит в струе движущегося воздуха или газа, которые уносят слой испарившихся молекул, то процесс испарения значительно усложняется.

Наконец, скорость испарения зависит также от состояния самой поверхности испаряющей жидкости. Если поверхность покрыта пленкой поверхностно-активного вещества, то скорость испарения будет несколько замедлена.

Наиболее простая формула, устанавливающая зависимость между скоростью испарения жидкости на воздухе и давлением ее паров,

дана была еще в XIX в. английским ученым Дальтоном. Ее можно изобразить так:

$$G = A(P_0 - P_s) \text{ г/сек. с } 1 \text{ м}^2 \text{ поверхности}$$

где  $G$  — количество жидкости, испаряющееся в единицу времени;  
 $A$  — эмпирический коэффициент пропорциональности, зависящий от условий, при которых происходит процесс испарения;  
 $P_0$  — давление насыщенного пара;  
 $P_s$  — парциальное давление пара данной жидкости в окружающем воздухе.

Этой формулой пользуются С. П. Скляренко и М. К. Баранаев<sup>(60)</sup>, но уже в несколько измененном виде, введя в нее ряд новых факторов, влияющих на скорость испарения:

$$W = \frac{K'C}{B} S \cdot \Delta P$$

где  $W$  — скорость испарения вещества;  
 $\Delta P$  — разность между упругостью насыщенного пара испаряющегося вещества и упругостью пара его в пространстве, окружающем жидкость;  
 $S$  — величина поверхности жидкости;  
 $B$  — барометрическое давление;  
 $C$  — коэффициент, зависящий от скорости ветра;  
 $K'$  — эмпирический коэффициент, зависящий не от атмосферного давления и скорости ветра, но от других условий, при которых протекает процесс, и не является константой в полном смысле этого слова.

Для  $C$  в приблизительных расчетах принимают следующие величины:  $C = 0,5$  при слабом движении воздуха,  $C = 0,7$  при среднем движении воздуха,  $C = 1$  при сильном движении воздуха (при сильном ветре).

С. П. Скляренко и М. К. Баранаев<sup>(60)</sup> для нестационарного процесса при испарении с плоской поверхности вывели следующую формулу, дающую возможность определить объем испарившейся жидкости за время  $t$ .

$$V_0 = 1,13 P_0 \sqrt{\frac{Dt}{Bb}}$$

$V_0$  — объем паров испарившейся жидкости за время  $t$ ;  
 $P_0$  — упругость насыщенного пара при температуре опыта;  
 $D$  — коэффициент диффузии пара в воздухе в см<sup>2</sup>/сек.  
 $B$  — атмосферное давление в мм;  
 $t$  — время испарения в сек.

$$b = B - \frac{P_0}{2}$$

Коэффициенты диффузии можно найти в справочниках, в частности в т. VII «Справочника физико-химических величин» Технической энциклопедии.

С. П. Скляренко и М. К. Баранаев<sup>(60)</sup> проверили выведенную ими формулу для скорости диффузии на сконструированном ими приборе, схема которого дана на рис. 10.

Исследуемую жидкость при помощи капельной воронки помещают в стаканчик 1. Как только уровень влитой жидкости будет выше отверстия трубки 3, капля в трубке 6 резко передвинется вперед. В этот момент закрывают кран капельной воронки, пускают секундомер и через 5 сек. отмечают положение капельки в трубке и, взяв его

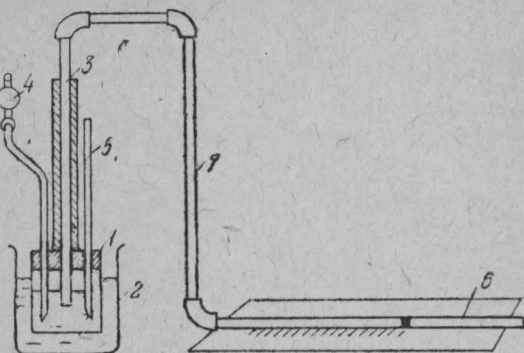


Рис. 10.

за нулевое, начинают регистрировать дальнейшее продвижение капельки вдоль трубки, учитывая время продвижения по секундомеру. Так как продвижение капельки происходит за счет испарения жидкости в трубке 3, то тем самым может быть вычислена скорость испарения этой жидкости.

На рис. 11 а приведены кривые, показывающие скорость испарения следующих жидкостей (табл. 12).

В табл. 13 приведены скорости испарения, полученные С. П. Скляренко и М. К. Баранаевым, как опытным путем, так и вычисленные ими по приведенной выше формуле.

Таблица 13

Название жидкости	Давление в мм	T абс. темпер.	Объем пара на 1 см по оси ординат в см <sup>3</sup>
Этиловый эфир . . . . .	753	288	0,4
Этилацетат . . . . .	750	286	0,08
Этиловый спирт . . . . .	750	286	0,08
Ксиол . . . . .	748	292	0,04

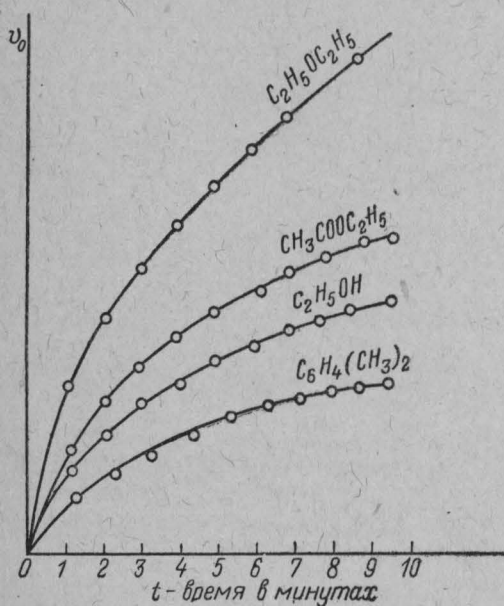


Рис. 11 а.



Название вещества	$V_0$ объем пара в см <sup>3</sup> образовавшегося за 10 мин.	$V_0$ вычисленный по формуле	Абсолютная температура жидкост	Атмосферное давление	Разница в проценте вычисленному объему
Метилловый спирт . . . . .	1,016	1,037	293,5	737	— 2
Бензол . . . . .	0,664	0,695	296,0	750	— 4,5
Толуол . . . . .	0,204	0,207	297,0	746	— 1,5
Этиловый эфир . . . . .	2,909	3,090	287,5	753	— 5,9
Этиловый спирт . . . . .	0,250	0,261	286,5	750	— 4,2
Р-ксилол . . . . .	0,105	0,107	292,5	748	— 1,9
Этилацетат . . . . .	0,362	0,347	286,0	750	— 3,2

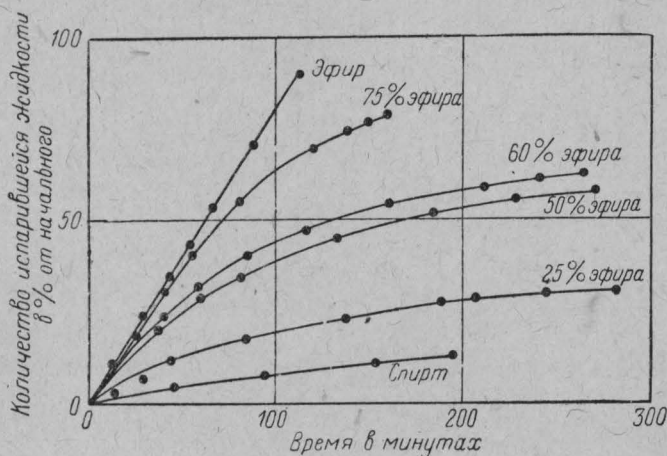


Рис. 11 б.

Довольно хорошее совпадение результатов, полученных опытным путем с данными, вычисленными по формуле, подтверждает возможность пользования этой формулой при вычислении скорости испарения жидкостей. Воспользовавшись этой формулой, можно вычислить относительную скорость испарения двух жидкостей:

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{P_0'}{P_0''} \sqrt{\frac{D'b'}{D''b'}}$$

где  $W_1$  и  $W_2$  — объем пара двух жидкостей в см<sup>3</sup>, диффундирующего за время  $t$ ;

$D'$  и  $D''$  — коэффициенты диффузии паров двух жидкостей;

$P_0'$  и  $P_0''$  — давление насыщенных паров двух жидкостей при одной и той же температуре;

$B$  — атмосферное давление в мм.

$$b' = B - \frac{P_0'}{2} \quad \text{и} \quad b'' = B - \frac{P_0''}{2}$$

Значительно сложнее выражается скорость испарения смесей различных жидкостей. А. Пакшвер и Г. Лурье <sup>(62)</sup> вывели довольно сложные формулы для бинарных смесей постоянного состава, т. е. таких смесей, состав которых при испарении почти не меняется. Если же испарение происходит у смеси с меняющимся составом, так как количество более летучей жидкости в смеси все время уменьшается, то скорость испарения в начале совпадает со скоростью испарения более летучего компонента, а в конце делается равной скорости испарения менее летучего компонента. Это наглядно видно на рис. 11 б, где приведены результаты опытов, проведенных со смесями спирта с этиловым эфиром.

Приведем скорость испарения как чистых химических соединений, так и некоторых смесей при температуре от 16 до 19°, по данным А. Пакшвера и Е. Манкаша (табл. 14).

Таблица 14

Название жидкости	Высота уровня до верхнего края сосуда в см	Скорость испарения в г/сек. см <sup>2</sup> ·10 <sup>7</sup>
Этиловый эфир . . . . .	8,95	244
Этиловый спирт . . . . .	0,85	204
Ацетон . . . . .	5,22	88
Бензол . . . . .	10,7	345
Бензол 25% . . . . .	3,5	395
Эфир 75% . . . . .		
Бензол 50% . . . . .	3,4	292
Эфир 50% . . . . .		
5% раствор пирокатехина в спирте . . . . .	3,8	26
8,26% раствор фенола в спирте . . . . .	6,6	15,6
Этиловый спирт 25% . . . . .	9,0	20,0
Метиловый спирт 75% . . . . .		
Этиловый спирт 50% . . . . .	9,0	13
Метиловый спирт 50% . . . . .		

А. Пакшвер и Е. Манкаш <sup>(63)</sup> исследовали испарение летучих растворителей из растворов эфиров целлюлозы. Они нашли зависимость между скоростью испарения и размерами сосуда, причем для круглых сосудов скорость испарения пропорциональна  $\pi r^n$ , где величина  $n$  колеблется между 1,9 и 2,0. Их исследования показали, что начальная скорость испарения растворов эфиров целлюлозы та же, что и чистых растворителей, причем вязкость и концентрация эфиров целлюлозы не влияют на начальную скорость испарения этих растворов. Если же на растворе появляется пленка, то скорость испарения уменьшается.

### ГЛАВА III

## ОГНЕОПАСНЫЕ ВЕЩЕСТВА

### 1. КЛАССИФИКАЦИЯ ОГНЕОПАСНЫХ ВЕЩЕСТВ

Рассмотрим теперь вещества нестойкие, легко вступающие в реакцию с кислородом воздуха, дающие с водой горючие газы, или распадающиеся со взрывом при легком прикосновении.

## Группа А

Название вещества	Формула	Примечание
Азид аммония . . . . .	$\text{NH}_4\text{N}_3$	Твердые вещества. Соли азотистоводородной кислоты. Азид свинца употребляется в качестве запала
» меди закисной . . . . .	$\text{CuN}_3$	
» » окисной . . . . .	$\text{CuN}_6$	
» ртути закисной . . . . .	$\text{HgN}_3$	
» » окисной . . . . .	$\text{HgN}_6$	
» серебра . . . . .	$\text{AgN}_3$	
» свинца . . . . .	$\text{PbN}_6$	Жидкость крайне взрывчатая
Азотмид . . . . .	$\text{HN}_3$	
Азотистоводородная кислота . . . . .		
Ацетиленистая медь . . . . .	$\text{C}_2\text{Cu}_2$	Твердые вещества
» ртуть . . . . .	$\text{C}_2\text{Hg}_2$	
» серебро . . . . .	$\text{C}_2\text{Ag}_2$	
Бромистый азот . . . . .	$\text{NBr}_3$	Маслянистая жидкость. Крайне нестойка
Гидроксиламин . . . . .	$\text{NH}_2\text{OH}$	Кристаллы, легко расплываются на воздухе
Гремучая кислота . . . . .	$\text{HCNO}$	Фульминаты
» ртуть . . . . .	$(\text{CNO})_2\text{Hg}$	
Гремучее серебро (бертолетово) . . . . .	$\text{CNOAg}$	
Гремучее серебро . . . . .	$\text{NAg}_3$	
Диазосоединения . . . . .	$\text{R} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$	Черная масса, выпадающая из аммиачного раствора окиси серебра
Закись хлора . . . . .	$\text{Cl}_2\text{O}$	Служат для изготовления некоторых красителей
Иодистый азот . . . . .	$\text{NH}_2$	Газ
Нитросоединения . . . . .	$\text{R} \cdot \text{NO}_2$	Твердое вещество, взрывает даже от звука, имеющего высокий тон
Нитрозосоединения . . . . .	$\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$	См. эфиры азотистой кислоты
Окись хлора . . . . .	$\text{Cl}_2\text{O}_4$	Газ
Перекись натрия . . . . .	$\text{Na}_2\text{O}_2$	Твердое вещество
» этила . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	Жидкость
Пикрат железа . . . . .	$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}]_2\text{Fe}$	Соли пикриновой кислоты
» меди . . . . .	$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}]_2\text{Cu}$	
» свинца . . . . .	$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}]_2\text{Pb}$	
» серебра . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OAg}$	
Порох (нестойкий) . . . . .	—	—
Сернистый азот . . . . .	$\text{N}_2\text{S}_4$	Твердое вещество
Фульминаты . . . . .	—	Соли гремучей кислоты
Хлорацетилен . . . . .	$\text{CH}\equiv\text{CCl}$	Газ
Хлористый азот . . . . .	$\text{NCl}_3$	Жидкость
Хлорный ангидрид . . . . .	$\text{Cl}_2\text{O}_7$	Жидкость
Эфиры азотистой кислоты . . . . .	$\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$	См. взрывчатые вещества
» азотной » . . . . .	$\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$	См. взрывчатые вещества

Ради удобства разобьем их на три группы.

Г р у п п а А — вещества нестойкие, разлагающиеся со взрывом при прикосновении, ударе, надавливании, трении и т. п. (табл. 15).

Г р у п п а Б — вещества сами собою или от небольшого трения воспламеняющиеся на воздухе при обыкновенной комнатной температуре (табл. 16).

Таблица 16

Группа Б

Название вещества	Формула	Примечание
Арсины . . . . .	—	Углеводороды, содержащие мышьяк (производные водородистого мышьяка $AsH_3$ )
Бромацетилен . . . . .	$CH \equiv CBr$	} Самовоспламеняющиеся газы
Водородистый бор . . . . .	$B_2H_4$	
Водородистый кремний . . . . .	$SiH_4$	
Водородистый фосфор . . . . .	$PH_3$	
Какодил . . . . .	$(CH_3)_2As \cdot As(CH_3)_2$	Газ. Воспламеняется лишь в присутствии жидкого двухводородистого фосфора $P_2H_4$
Магнийметил . . . . .	$Mg(CH_3)_2$	} Самовоспламеняющаяся жидкость
Магнийэтил . . . . .	$Mg(C_2H_5)_2$	
Пирофорные металлы . . . . .	—	Самовоспламеняющиеся твердые вещества
Стибины (например, триметил-стибин)	$Sb(CH_3)_3$	Самовоспламеняющиеся металлы, полученные в крайне раздробленном состоянии (железо, кобальт, цинк и др.)
Фосфины (например, триметил-фосфин)	$P(CH_3)_3$	Углеводороды, содержащие сурьму (производные водородистой сурьмы $SbH_3$ )
Фосфор . . . . .	P	Углеводороды, содержащие фосфор (производные водородистого фосфора $PH_3$ )
Цинкметил . . . . .	$Zn(CH_3)_2$	} Желтый (белый) фосфор
Цинкэтил . . . . .	$Zn(C_2H_5)_2$	
		Самовоспламеняющиеся жидкости

Г р у п п а В — вещества, образующие при взаимодействии с водой горючие газы, которые воспламеняются, и раскалывающиеся до красного каления (табл. 17).

Большая часть веществ, перечисленных в группе А, употребляются в технике в виде взрывчатых веществ, как, например, азиды, гремучая ртуть, пикраты и т. д. Они взрывают при надавливании, растирании, ударе.

Нестойкий, саморазлагающийся бездымный порох (нитроклетчатка) получается в тех случаях, когда он нечистый, не отмыт от последних



следов смеси серной кислоты с азотной. Эта смесь служит для получения бездымного пороха и должна быть тщательно отмыта. В противном случае может начаться саморазложение пороха и он может взорваться. Такой порох хранить нельзя. Присутствие в пороховых погребах и на военных судах нестойкого саморазлагающегося пороха служило частой причиной взрывов.

Таблица 17

Группа В

Название вещества	Формула	Примечание
Водородистый калий . . . . .	$\text{KH}$	} При взаимодействии с водою образуют щелочь. Выделяющийся при этой реакции водород воспламеняется
Водородистый натрий . . . . .	$\text{NaN}$	
Калий . . . . .	$\text{K}$	
Натрий . . . . .	$\text{Na}$	
Кремнистый магний . . . . .	$\text{Mg}_2\text{Si}$	При реакции с водою образует водородистый кремний (см. гр. Б)
Сернистые остатки . . . . .	—	Сернистые остатки газовых и содовых заводов; под влиянием влаги и кислорода воздуха накаляются до красного каления
Ферросилиций . . . . .	—	При реакции с водою образует водородистый кремний (см. гр. Б)
Фосфористый кальций . . . . .	$\text{Ca}_3\text{P}_2$	При реакции с водою образует водородистый фосфор (см. гр. Б)

Взрывчатая ацетиленистая медь образуется при взаимодействии ацетилена с соединениями меди. Галоидные соединения азота (хлористый азот, бромистый азот, иодистый азот) образуются при действии этих галоидов на нашатырный спирт (раствор аммиака в воде). Как ацетиленистая медь, так и иодистый азот взрывают лишь в сухом виде.

Перекись этила встречается в нечистом серном эфире.

Перекись водорода взрывает при встряхивании, если она находится в концентрированном виде или если в концентрированную перекись водорода попадут пылинки, мелкий порошок двуокиси марганца и т. п. Эти вещества действуют на перекись водорода каталитически и вызывают ее распад на воду и кислород.

Перекись натрия (повидимому, нечистая) взрывает иногда при ударе.

Металлоорганические соединения (магнийметил, цинкэтил и др.), как восплеменяющиеся при соприкосновении с кислородом воздуха, хранят в запаивных сосудах, из которых воздух удален и замещен инертным газом. Водой они разлагаются с образованием гидрата окиси металлов и углеводов.

Легкость воспламенения желтого фосфора указана в табл. 16.

Хорошо известно, что щелочные металлы вступают во взаимодействие с галоидами с выделением тепла и света. Металлический натрий горит в атмосфере хлора. Оказывается, не только галоиды в свободном состоянии, но и их соединения крайне энергично вступают в реакцию с некоторыми металлами. Если поместить в пробирку тетрахлорэтан  $C_2H_2Cl_4$  или пентахлорэтан  $C_2HCl_5$  вместе с металлическим калием, то произойдет взрыв.

Четыреххлористый и четырехбромистый углерод  $CCl_4$  дают с металлическим калием взрыв при нагревании смеси до  $65-70^\circ$ . Проведенные в этом направлении исследования Ленце и Метца (<sup>157</sup>) показали, что интенсивность взрыва галоидозамещенных углеводородов тем сильнее, чем богаче углеводород галоидами. Даже соли галоидоводородных кислот серебра ( $AgCl$ ,  $AgBr$ ,  $AgJ$ ), свинца ( $PbCl_2$ ) и ртути ( $HgCl_2$  и  $HgCl$ ), смешанные с K, Na или Ba, дают при нагревании вспышку. По убыванию интенсивности реакции, происходящей между галоидозамещенными углеводородами и металлами, последние можно расположить в следующем порядке: K, Ba, Na, Sr, Li и Cd.

## 2. ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА

По своему составу все взрывчатые вещества можно разбить на две группы:

I группа — определенные химические соединения.

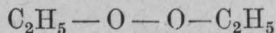
II группа — смеси различных веществ.

### I группа. Определенные химические соединения

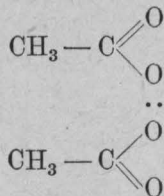
Наиболее принятой является классификация, в основу которой положено наличие в химических соединениях определенных химических групп. Этой классификацией мы и будем пользоваться.

**1. Перекиси и озониды.** Перекиси и озониды характеризуются присутствием в них нестойкой группировки из двух или трех атомов кислорода:  $-O-O-$  и  $-O-O-O-$ . Сюда относятся:

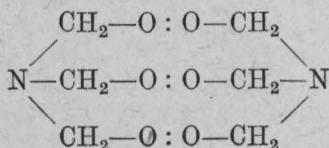
Перекись этила:



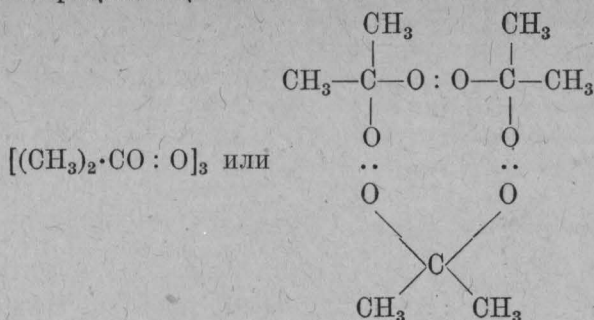
Перекись ацетила:



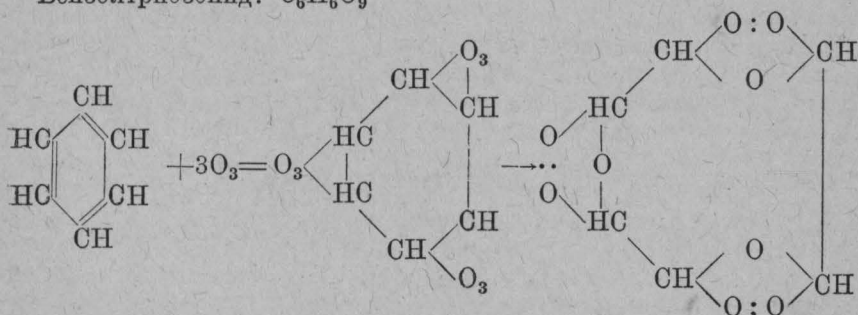
Перекись, получающаяся из гексаметилентетрамина и называемая гексаметилентрипероксиддиамин:



Перекись трициклоацетона:



Бензолтриозонид:  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_9$



Перекиси и озониды образуются при некоторых технологических процессах. Они крайне взрывчаты и очень чувствительны к механическим воздействиям. Вследствие этого не применяются в качестве взрывчатых веществ.

**2. Кислородные соединения хлора.** Кислородные соединения хлора крайне неустойчивы. Окись хлора  $\text{Cl}_2\text{O}$  — газ, при охлаждении сгущается в жидкость, температура кипения которой  $3,8^\circ$ . Взрывает с большой силой. Двуокись хлора  $\text{ClO}_2$  — газообразное вещество, сгущающееся при  $10^\circ$ . Также легко взрывает даже от простого соприкосновения с органическими соединениями. Образуется при взаимодействии крепкой серной кислоты с бертолетовой солью.

Наиболее устойчивым является хлорный ангидрид  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ . Бесцветная жидкость с температурой кипения  $82^\circ$ . Взрывает при нагревании и от удара.

Все окислы хлора, главным образом вследствие крайней неустойчивости, не применяются в качестве взрывчатых веществ.

**3. Соединения азота с галогенами и серой.** Хлористый азот  $\text{NCl}_3$  — маслянистая жидкость. Иодистый азот  $\text{NHJ}_2$  обычно содержит примесь  $\text{NJ}_3$  — твердое вещество. Оба крайне взрывчаты и чрезвычайно чувствительны к механическому воздействию. Иодистый азот во влажном состоянии теряет эту чувствительность. Оба соединения получают при действии галогенов на аммиак или его соли.

Сера с азотом дает ряд соединений. Наиболее изучен сернистый азот  $\text{N}_4\text{S}_4$ . Вещество твердое, получается в виде кристаллов оранжево-желтого цвета. Плавится при  $178^\circ$  и взрывает при  $207^\circ$ . Обра-

зуется при взаимодействии аммиака с серой. Менее чувствителен к механическим воздействиям, однако при небольшом сотрясении может дать сильный взрыв. Практического применения не имеет.

**4. Ацетилен и его производные.** Ацетилен — газ. Под влиянием гремучей ртути может детонировать. Под давлением и в жидком состоянии крайне взрывоопасен. Металлические производные ацетилена — ацетиленистая медь  $C_2Cu_2$ , ацетиленистое серебро  $C_2Ag_2$ ,  $C_2Ag_2AgNO_3$  и ацетиленистая ртуть  $C_2Hg_2$  очень нестойки и легко взрывают. Особенно бризантными свойствами отличается ацетиленистое серебро  $C_2Ag_2$ .

**5. Азотистоводородная кислота и азиды.** Азотистоводородная кислота — жидкость, с крайне неприятным запахом и чрезвычайно сильными взрывчатыми свойствами. Ее формула  $HN_3$ . Строение —

или  $H - N \begin{matrix} \diagup N \\ || \\ \diagdown N \end{matrix}$  или  $H - N = N = N$ . Температура кипения  $37^\circ$ .

Благодаря большой чувствительности к внешним воздействиям не применяется в чистом виде, а в виде солей — азидов:

$NaN_3$  — азид натрия. Очень ядовитые кристаллы, вспыхивающие при высокой температуре.

$NH_4N_3$  — азид аммония. При взрыве дает много газообразных продуктов. По силе приравняется к пироксилину.

$HgN_6$  — азид ртути. По свойствам близок к гремучей ртути, но более чувствителен к механическим воздействиям.

$PbN_6$  — азид свинца. Широко применяется в качестве иницирующего вещества, т. е. такого, которое, находясь в незначительном количестве, способно при своем взрыве вызвать взрыв большой массы другого взрывчатого вещества. Обладает несколько меньшей чувствительностью к удару, чем гремучая ртуть. Температура самовоспламенения  $230—345^\circ$ . При хранении не разлагается. Применяется в виде мелких кристаллов. В виде крупных кристаллов взрывоопасен.

$AgN_3$  — азид серебра. Обладает иницирующей способностью. На свету разлагается.

**6. Гремучая кислота и ее соли — фульминаты.** Сама гремучая кислота  $HONC$  очень нестойка и легко полимеризуется. Соли ее, особенно же гремучая ртуть  $Hg(ONC)_2$ , открытая еще в 1799 г. Говардом, давно применяется в качестве иницирующего вещества. Гремучая кислота, как показали работы Нефа, имеет следующее строение:



Гремучая ртуть или фульминат ртути может быть белого цвета (чистая) или серого (менее чистая). Легко детонирует от удара и при нагревании до  $180^\circ$ . Более точные исследования Патри<sup>(200)</sup> показали, что взрыв гремучей ртути может произойти уже при  $139,5^\circ$ , только не сразу, а после длительной задержки. Таким образом, взрывоопасной температурой для гремучей ртути следует считать  $139,5^\circ$  и выше.



Влажная гремучая ртуть менее чувствительна к механическим воздействиям.

**7. Дيازосоединения. Тетразолы и тетразены.** Диазосоединения имеют следующую структурную формулу:  $R \cdot N \begin{matrix} \diagup O-H \\ \equiv N \end{matrix}$ . В свобод-

ном состоянии они не известны, так как крайне легко разлагаются. Более стойкими являются их соли, которые, благодаря сходству с солями аммония, получили название соли диазония. Наиболее изученными являются различные соли диазобензола:  $[C_6H_5NN]Cl$  хлористый диазоний;  $[C_6H_5NN]NO_3$  нитрат диазония;  $[C_6H_5NN]_2SO_4$  сульфат диазония и др. Все эти соединения очень чувствительны к механическим воздействиям, мало стойки и не имеют практического применения.

В последнее время обратили на себя внимание другие азотистые соединения, более стойкие, чем диазосоединения и обладающие также иницирующими свойствами. Из них мы назовем тетразол

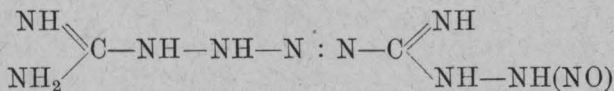
$\begin{matrix} N=N \\ | \\ HC=N \end{matrix} \rangle NH$  и его производные. Сам тетразол сравнительно легко

получается при взаимодействии синильной кислоты с азотистоводородной. Обладая кислотными свойствами, он дает соли, которые и применяются в качестве взрывчатых соединений. Исходным веществом

для получения тетразолов является амингуанидин  $NH_2 \cdot C \begin{matrix} \diagup NHNH_2 \\ \equiv NH \end{matrix}$

Тетразены же можно считать производными гипотетического непредельного соединения с 4 атомами азота — тетразена  $NH_2 - NH \cdot N = NH$ .

Начиная с 1922 г. на получение тетразена стали брать патенты и он стал применяться в качестве иницирующего вещества. Он имеет примерно такое строение:



Согласно структурной формуле, ему можно дать название: гуанил-амино-нитрозо-гуанил-тетразен.

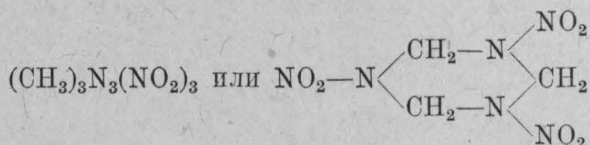
**8. Нитросоединения.** Этот класс взрывчатых веществ характеризуется группой  $(NO_2)$ , через азот непосредственно связанной с углеводородным радикалом. Главными представителями этого класса являются нитросоединения ароматического ряда. Они легко получаются при нитровании органических соединений этого ряда. Перечислим некоторые нитросоединения, применяемые в технике и военном деле.

1. Тринитробензол —  $C_6H_3(NO_2)_3$ .
2. Тринитрофенол или пикриновая кислота —  $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$ .
3. Тринитротолуол, тол или тротил —  $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot CH_3$ .
4. Тринитроксилотол или ксилит —  $C_6H(NO_2)_3(CH_3)_2$ .
5. Тринитронафталин —  $C_{10}H_7(NO_2)_3$ .

6. Тринитрокрезол или крезилит —  $C_6H(NO_2)_3(OH)CH_3$ .
7. Тринитрохлорбензол —  $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ .
8. Тринитроанилин —  $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH_2$ .
9. Тетранитроанилин или те-четыре —  $C_6H(NO_2)_4NH_2$ .
10. Тетранитрометиланилин или тетрил —  $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot N(CH_3)(NO_2)$ .
11. Гексанитродифениламин или гексил  $[(C_6H_2(NO_2)_3)_2NH]$ .
12. Тринитрорезорцин —  $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$  (стиффиновая кислота).
- $C_6H(NO_2)_3O_2Pb$  — тринитрорезорцинат свинца. Иницирующее вещество ТНРС (тенерес).

Нитросоединения жирного ряда:

13. Нитрогуанидин —  $(NH_2)_2 \cdot C : N(NO_2)$ .
14. Гексанитроэтан —  $C_2(NO_2)_6$ .
15. Нитромочевина —  $CO(NH_2)(NH \cdot NO_2)$ .
16. Циклотриметилентринитрамин или гексоген

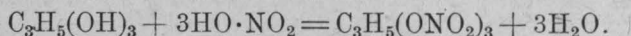


Мононитросоединения не взрывчатые. Динитросоединения взрывают очень слабо, так как содержат мало кислорода. Лучше всего взрывают те соединения, которые содержат столько кислорода, чтобы после взрыва получились продукты полного сгорания, т. е. чтобы весь углерод выделился в виде  $CO_2$ , а водород — в виде воды.

Поэтому моно- и динитросоединения употребляются только в смесях с окислителями (селитрой, бертолетовой солью и др.).

**9. Сложные эфиры азотной кислоты** образуются при взаимодействии азотной кислоты со спиртами и другими органическими соединениями, содержащими спиртовые группы (например, углеводы). При этом процессе выделяется молекула воды из водных остатков спирта и азотной кислоты.

Реакция образования сложных эфиров обратима, т. е. может идти в ту и другую сторону. Чтобы она шла в желательном направлении, т. е. с образованием эфира, необходимо, чтобы одно из образующихся веществ удалялось. В данном случае удаляют воду, связывая ее обыкновенно серной кислотой. При нитровании глицерина реакция идет по следующему уравнению:



Следует помнить, что в эфирах нитрогруппа никогда не бывает связана (в отличие от нитросоединений) непосредственно с углеродом, а всегда посредством атома кислорода.

Перечислим наиболее употребительные в технике эфиры азотной кислоты.

а) Эфиры глицерина;

$C_3H_5(OH)(ONO_2)_2$  — динитроглицерин.

$C_3H_5(ONO_2)_3$  — тринитроглицерин.

$C_3H_5Cl(ONO_2)_2$  — динитромоноклорглицерин (нитрохлоргидрин).

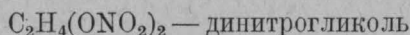
### б) Эфиры клетчатки:

$C_{24}H_{28}O_8(ONO_2)_{12}$	— 12	азотный эфир клетчатки.	
$C_{24}H_{29}O_9(ONO_2)_{11}$	— 11	»	»
$C_{24}H_{30}O_{10}(ONO_2)_{10}$	— 10	»	»
$C_{24}H_{31}O_{11}(ONO_2)_9$	— 9	»	»
$C_{24}H_{32}O_{12}(ONO_2)_8$	— 8	»	»
$C_{24}H_{33}O_{13}(ONO_2)_7$	— 7	»	»

пироксилин.  
пирокolloдий.  
} коллодий.

Кроме чистой клетчатки (хлопчатобумажной ваты), нитруют и те материалы, которые богаты клетчаткой: бумагу, джут, солому и другие.

Взрывчатые эфиры азотной кислоты получаются также при нитрации сахара, маннита, эритрита, крахмала, декстрина, а последнее время и этиленгликоля.



$C(CH_2ONO_2)_4$  — нитропентаэритрит или тетранитропентаэритрит, или пентаэритриттетранитрат, или, сокращенно, ТЭН.

### 10. Соли азотной кислоты:

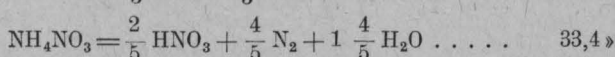
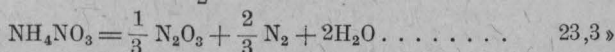
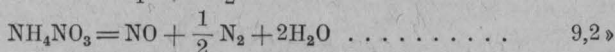
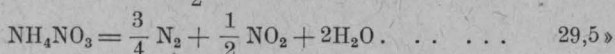
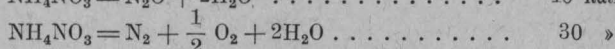
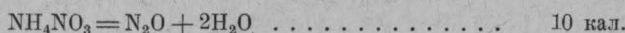
$NH_4NO_3$  — нитрат аммония (аммиачная селитра).

$NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 \cdot HNO_3$  — нитрат мочевины.

$NH_2 \cdot C(NH)NH_2 \cdot HNO_3$  — нитрат гуанидина.

Из этих соединений для составления взрывчатых смесей применяется в большом количестве нитрат аммония.

Аммиачная селитра под влиянием нагревания разлагается по следующим уравнениям:



По исследованиям Лафитта (<sup>158</sup>) скорость детонации  $NH_4NO_3$  под влиянием  $Hg(CNO)_2$  доходит до 1400—1500 м/сек.

### II группа. Смеси различных веществ.

Ко второй группе относим взрывчатые смеси трех типов: 1) смесь невзрывчатых веществ, 2) смесь взрывчатого вещества с невзрывчатым и 3) смеси взрывчатых веществ.

**1. Смесь невзрывчатых веществ.** Например, дымный порох (смесь селитры, серы и угля). Он состоит из горючих веществ и окислителей: при сгорании горючих веществ за счет кислорода окислителей образуются газы и выделяется большое количество тепла, вследствие же быстроты реакции она переходит во взрыв.

## 2. Смесь взрывчатого вещества с невзрывчатым веществом.

Иногда второе вещество инертно, как, например, в динамите, в котором нитроглицерин смешан с кизельгуром. Благодаря кизельгуру динамит не так опасен в обращении, как чистый нитроглицерин.

Иногда, наоборот, прибавляют вещество, участвующее в реакции, смесь взрывчатого вещества с невзрывчатым веществом, но само не взрывчатое, например, соли кислот: азотной, хлорноватой, хлорной. Очень многие взрывчатые смеси, применяемые преимущественно для подрывных работ, содержат аммиачную селитру. Так, в гриззутинах, основным взрывчатым веществом которых является нитроглицерин, аммиачной селитры содержится от 69,5% до 88%. Аммониты, аммоналы, амматол представляют собой либо двойные взрывчатые смеси, в состав которых входит аммиачная селитра (от 62 до 88%) в смеси со взрывчатыми веществами (ксилил, тротил, динитронафталин), или тройные смеси (аммонит №№ 1, 4, 5), содержащие, кроме перечисленных веществ, еще металлический алюминий. В состав хлоратитов входят стойкие, с трудом детонирующие взрывчатые вещества, как например: динитробензол, динитротолуол, динитронафталин, или совсем не детонирующий моонитронафталин в смеси с хлоратом калия —  $\text{KClO}_3$ .

Перхлоратиты имеют примерно тот же состав, что и хлоратиты, только в них хлорат калия заменен перхлоратом калия  $\text{KClO}_4$ .

## 3. Смеси взрывчатых веществ.

Они готовятся для изменения характера взрывчатых веществ, например: силы взрыва, температуры взрыва, скорости разложения, чувствительности и т. п.

Представителями этого типа являются пироксилиновые пороха, имеющие в основе только нитроклетчатку различной степени нитрации. Сюда же следует отнести взрывчатые смеси, содержащие нитроклетчатку и нитроглицерин, например: гремучий студень и различные нитроглицериновые пороха: кардит, баллиститы и др.

В настоящее время техника производства взрывчатых веществ достигла высокой степени совершенства, поэтому к взрывчатым веществам предъявляется ряд требований, которым они должны удовлетворять: 1) дешевизна, 2) удобство обращения и транспорта, 3) легкость и безопасность фабрикации, 4) неизменяемость при хранении, 5) способность взрывать без отказа при определенном способе воспламенения и 6) однообразие в характере взрыва и связанном с ним механическом действии.

Чтобы удовлетворять второму и третьему требованиям, взрывчатое вещество не должно быть очень чувствительно к механическим воздействиям, перемене температуры, свету, если оно не предназначено для приготовления капсюлей.

Пятому и шестому требованиям лучше всего отвечают определенные химические соединения, так как свойства их известны, чего нет у смесей.

Неизменяемость при хранении — очень важное условие. Все почти взрывчатые вещества со временем несколько разлагаются, и тогда становятся опасными и непригодными. Поэтому за их качеством приходится следить и через определенные сроки уничтожать запасы нестойких взрывчатых веществ.

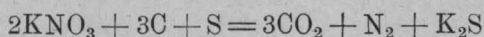


Вообще же взрывчатые вещества тем безопаснее, чем они чище, и потому для их приготовления следует брать возможно чистые материалы и тщательно очищать уже готовый продукт.

### 3. ПОРОХА И ТЕХНИЧЕСКИЕ ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЧЕРНЫЙ ПОРОХ

Время изобретения черного пороха не установлено, но известно, что только в XIII в. он появился в Европе. В древности в состав его входили: селитра, сера, смолы и горючие масла. В настоящее время он представляет собою тесную смесь селитры, серы и угля.

Согласно реакции горения пороха:



состав должен был бы быть следующий: селитры — 74,8%, серы — 11,9% и угля — 13,3%. Но употребляющиеся на практике составы обыкновенно несколько уклоняются от этой нормы.

Средний состав военного пороха <sup>1)</sup>: селитры — 75%, серы — 10%, угля — 15% с незначительными колебаниями в ту или другую сторону.

В порохах, предназначенных для специальных целей, делаются еще большие отступления. Так, в охотничьем порохе увеличивают количество селитры для того, чтобы повысить скорость сгорания; наоборот, в минном порохе берут меньше селитры, чтобы получить больше газов.

Черный порох воспламеняется при 270—300°, давая температуру взрыва около 2000° и давление около 6000 атм., причем объем газообразных продуктов получается в 280 раз больше объема пороха.

Чистый порох не представляет опасности самовоспламенения, она появляется в том лишь случае, если порох содержит следы серной и сернистой кислот, которые могут попасть в порох вместе с нечистой серой, и следы  $\text{KClO}_4$ , которые могут находиться в нечистой селитре. Поэтому для приготовления пороха употребляют исключительно череновую серу, так как в серном цвете всегда содержатся небольшие количества серной и сернистой кислот. Селитру очищают перекристаллизацией и промывкой кристаллов небольшим количеством воды. Уголь получается обугливанием дерева не ниже, чем при 400°. Фабрикация пороха состоит из следующих процессов:

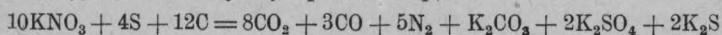
1. Серу и уголь измельчают на шаровых мельницах, представляющих собой вращающиеся горизонтальные цилиндры, в которых помещены бронзовые шары. Серу нельзя измельчать вместе с углем. Селитру измельчению не подвергают.

2. Смешивание вещества на бегунах. При этом порох смачивается водой.

3. Прессование. Оно производится под давлением 120—130 атм.

---

<sup>1)</sup> Н. А. Кочкин <sup>(159)</sup> для дымного военного пороха, содержащего 78,9%  $\text{KNO}_3$ , 9,9% S и 11,2% C, дает следующую реакцию горения:



4. Зернение крупных порохов на дробильных машинах, а мелких — на грохотах (катаные сита, куда закладывается порох со свинцовыми пулями и весь аппарат подвергается качанию).

5. Сушка пороха, пока влажность не упадет до 2%.

6. Полировка во вращающемся дубовом барабане.

Готовый порох укупоривается в деревянные бочки с вложенными в них холщевыми мешками или в цинковые ящики с герметическими крышками.

Пороху придают различный размер зерна, чтобы получить сорта, подходящие для того или другого оружия. От величины зерна зависит скорость сгорания. Порох для орудий иногда спрессовывают в шестигранные призмы.

В пожарном отношении особенно опасны пороховые остатки, застрявшие в различных аппаратах. Поэтому необходимо все машины тщательно очищать от пороховых остатков. Нельзя растирать порох в железных ступках, ибо он может легко воспламениться.

Присутствие олова повышает взрывчатость пороха.

Вода разрушает дымный порох, так как вымывает из него селитру.

### Пироксилин

Пироксилин представляет собою смесь нитроклетчаток различной степени нитрации.

Если условно принимать в формуле клетчатки  $(C_6H_{10}O_5)_x$  —  $x$  равным 4, как это обыкновенно делается, то формула клетчатки будет  $(C_6H_{10}O_5)_4$  или  $C_{24}H_{40}O_{20}$ .

Высшая из нитроклетчаток содержит по расчету на эту формулу 12 нитрогрупп.

В состав пироксилинов входят нитроклетчатки, содержащие от 8 до 12 нитрогрупп.

Состав их следующий:

Процент содерж. азота	Растворимость
$C_{24}H_{28}O_8(ONO_2)_{12}$ . . . . . 14,14	Нерастворимы в смеси спирта и эфира.
$C_{24}H_{29}O_9(ONO_2)_{11}$ . . . . . 13,47	
$C_{24}H_{30}O_{10}(ONO_2)_{10}$ . . . . . 12,75	Растворима в смеси спирта и эфира.
$C_{24}H_{31}O_{11}(ONO_2)_9$ . . . . . 11,96	Растворима в метиловом спирте.
$C_{24}H_{32}O_{12}(ONO_2)_8$ . . . . . 11,11	Растворима в этиловом спирте.

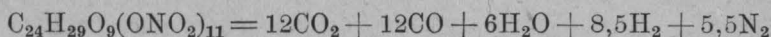
Существует два сорта пироксилина, состоящих из смеси этих нитроклетчаток: нерастворимый, содержащий 93,5% нитроклетчатки с 11 нитрогруппами, и растворимый, содержащий 84,63% нитроклетчатки с 9 нитрогруппами (он называется также коллоидонным хлопком).

Для обозначения первого пользуются обыкновенно формулой  $C_{20}H_{29}O_9(ONO_2)_{11}$ , второй обозначают —  $C_{24}H_{31}O_{11}(ONO_2)_9$ .

По внешнему виду пироксилин не отличается от материала, из которого он был приготовлен, только он несколько грубее наощупь. Он растворяется без остатка в ацетоне и уксусном эфире. Во влажном состоянии (с 20—30% влажности) пироксилин представляет собой совершенно безопасное вещество. В сухом виде он становится чув-

ствительным к механическим воздействиям. При быстром нагревании сухой нерастворимый пироксиллин воспламеняется при 175—180°, а растворимый — 205—215°. На открытом воздухе сгорает спокойно. При взрыве образует объем газа в 500—755 раз больше своего объема.

При воспламенении сухого рыхлого пироксиллина капсюлем гремучей ртути он сгорает только отчасти, а большая часть разбрасывается. Прессованный пироксиллин от капсюля гремучей ртути детонирует. Влажный пироксиллин не детонирует от гремучей ртути, но детонирует от детонации сухого пироксиллина. Разложение пироксиллина при большой плотности заряжения происходит по следующему равенству:



Как видно из уравнения, полного горения до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  не происходит, так как нехватает кислорода.

Чтобы не происходило отравления окисью углерода при рудничных работах, к пироксиллину прибавляют некоторое количество  $\text{KNO}_3$ .

Для производства пироксиллина служат главным образом хлопок, лен, древесная целлюлоза, джут и т. п.

Очищенный материал нитруется. Нитрование производится в баках, охлаждаемых водой.

Для нитрования употребляют смесь 1 весовой части крепкой азотной кислоты (уд. вес 1,48) и 3 весовых частей серной кислоты (уд. вес 1,82). В нитрационной ванне хлопок держат при размешивании 5—6 мин., затем вынимают, отжимают и выдерживают в закрытых глиняных горшках 6—12 час., чтобы продукт равномерно пронитровался. Удаление остатков кислоты и первая промывка производятся на центрофугах с быстро вращающимся (1000—1200 об./мин.) сетчатым барабаном. После этого пироксиллин подвергается горячей промывке.

Для этого пироксиллин кипятят в продолжение 50—100 час. с водой, иногда с прибавкой соды, причем вода несколько раз меняется. Промытый пироксиллин обрабатывается в течение 20—30 час. в аппаратах, называемых голландерами (эти аппараты употребляются также на бумажных фабриках). В голландерах, посредством бронзовых ножей, прикрепленных к вращающемуся валу и дну, пироксиллин превращается в порошкообразную мязгу. Эта обработка необходима для окончательной промывки пироксиллина.

Далее он промывается в лаверах.

Промытый окончательно пироксиллин отфильтровывают через холст центрофугированием и освобождают от влаги, оставляя ее около 25—30%.

Для применения в подрывных работах влажный пироксиллин пресуется под давлением 500—600 атм. в шашки различной величины. Им обыкновенно придают форму цилиндров или шестигранных призм.

Что касается опасности пироксиллинового производства как в пожарном, так и в отношении возможности взрывов, то по мнению проф. А. В. Сапожникова<sup>(164)</sup> производство это является довольно безопасным.

Он объясняет это тем, что пироксилин во время фабрикации все время остается смоченным водою и готовый пироксилин обычно содержит от 30 до 40% влаги.

Воспламенение его возможно только в тех случаях, когда он делается сухим, т. е. при его прессовании и при обработке уже спрессованного пироксилина.

Хранить большие количества пироксилина небезопасно. Всегда можно ожидать его разложения, сопровождающегося выделением окислов азота и местным нагревом, способным вызвать самовозгорание.

Пироксилин лучше сохраняется при низкой температуре не выше 25°. При хранении он не должен подвергаться давлению.

Кроме клетчатки иногда нитруют и другие углеводы.

**Нитрокрахмал** (белый порошок Ухациуса). Температура воспламенения 170—178°. Для более сильно нитрованного — температура воспламенения 155°. Оба взрывают от удара.

**Нитроджут.** Температура воспламенения 162—170°, взрывает от удара.

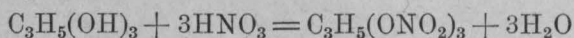
**Нитробумага** (взрывчатая бумага) получается погружением бумаги в нитрационную смесь на 2 мин.; чувствительна к удару. Применяется для запалов в пиротехнике и для приготовления пистонов. Пропитанная спиртовым раствором различных ароматических веществ, она употребляется как курительная бумага.

**Нитрованная солома.** Весьма нестойка, так как материал очень нечист. Применяется редко. Взрывает при нагревании до 170°.

**Нитроманнит.** Температура вспышки 120°. Взрывает при ударе; легко разлагается при хранении. Весьма сильное взрывчатое вещество, прилипающее по характеру к гремучей ртути, но менее чувствителен к трению и удару. Применяется для приготовления зажигательных капсюлей.

### Нитроглицерин

По химическому составу нитроглицерин представляет собой сложный эфир глицерина и азотной кислоты, образующийся по следующему равенству:



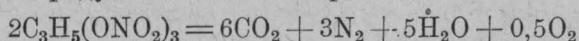
Нитроглицерин — бесцветная маслянистая жидкость, уд. вес 1,6, сладковатого вкуса. Чистый нитроглицерин образует два кристаллических видоизменения: стойкое, темп. застывания +1,9°, и нестойкое, темп. застывания +13,0°. Температура плавления 2,0° стойкого и 13,2° нестойкого. При низких температурах он не летуч. Перегоняется при 160° при 15 мм давления. Чистый нитроглицерин не разлагается при 40°, однако в присутствии окислов азота (катализатор) Рогинский наблюдал разложение уже при 40°. При более высоких температурах начинается разложение, усиливающееся с повышением температуры. При 145° сильное разложение, нитроглицерин кажется кипящим. При 185° густеет и бурно разлагается. Разложение может закончиться взрывом. Температура вспышки 203—205°.



Небольшие количества нитроглицерина могут сгорать без взрыва.

Детонирует от взрыва капсюля гремучей ртути, а также при быстром нагреве до 180°. При взрыве образует объем газообразных продуктов в 1145 раз больше взятого объема, считая газы при нормальных условиях, и в 17 000 раз больше при температуре взрыва.

Разложение нитроглицерина протекает по следующему равенству, с получением продуктов полного сгорания:



Нитроглицерин ядовит. Даже при простом действии через кожу причиняет головную боль, дурноту и сильное головокружение.

Для производства нитроглицерина необходимо применять очень чистые продукты. Глицерин следует брать очищенный кристаллизацией (уд. вес 1,26).

Нитрование производится в закрытых свинцовых аппаратах с вытяжной трубой. В аппарат наливают при сильном охлаждении нитрационную смесь, состоящую из 3 весовых частей азотной кислоты (уд. вес 1,48) и 5 весовых частей серной кислоты (уд. вес 1,84). Затем прибавляют тонкой струей 1 весовую часть глицерина, размешивая всю массу продуванием холодного воздуха. Необходимо следить, чтобы температура не поднималась выше 25°. Нитроглицерин образует верхний слой. Его отделяют и многократно промывают водой, взбалтывая струей воздуха.

Промывание продолжают до тех пор, пока нитроглицерин не потеряет кислой реакции. Затем его фильтруют через войлок.

На заводах избегают хранить нитроглицерин, а сейчас же перерабатывают в различные продукты. Дело в том, что нитроглицерин очень чувствителен к различным механическим воздействиям и легко может дать взрыв под влиянием удара, трения и т. п. По мнению проф. А. В. Сапожникова (<sup>164</sup>), все операции по производству нитроглицерина сопряжены с опасностью взрыва.

Особенно опасен нитроглицерин в полужамерзшем состоянии, так как в этом виде он очень легко взрывает под влиянием даже небольшого механического воздействия. Поэтому с замерзшим нитроглицерином следует обращаться крайне осторожно и при его оттаивании не следует поднимать температуру выше 25—30°.

Причина повышенной чувствительности к удару полужамерзшего нитроглицерина по Касту и Гибберту заключается в образовании нестойкой (лабильной) формы кристаллов. К. К. Андреев (<sup>168</sup>) показал, что это явление связано с появлением крупных кристаллов при медленном замерзании нитроглицерина. Если замерзший или полужамерзший нитроглицерин имеет мелкокристаллическую структуру, то чувствительность его меняется мало и при некоторых опытах она даже понижалась.

Совсем иначе обстоит дело, когда замерзший нитроглицерин состоит из крупных кристаллов. В этих случаях он очень чувствителен к удару. Появление крупных кристаллов происходит лучше всего при температуре несколько ниже температуры плавления нитроглицерина, а именно около +8°. Повторяющееся замерзание и оттаивание этому особенно способствует. Желатинизированный нитроглицерин при за-

мерзании дает мелкие кристаллы, поэтому чувствительность его в этом случае меняется мало. Однако, когда происходит эксудация, т. е. из желатинизированного нитроглицерина при повторном замораживании и оттаивании выделяется жидкий нитроглицерин, а это легко заметить, так как он выступает на поверхность динамитного патрона, то чувствительность при замерзании повышается.

**Взрывчатая желатина** (гремучий студень) получается растворением в 90 частях нитроглицерина 10 частей растворимого пироксилина (коллодионный хлопок) с прибавлением некоторого количества камфары. Она безопаснее своих составных частей.

Температура вспышки  $270^{\circ}$ . Горит спокойно. В закрытом пространстве взрывает при  $186-189^{\circ}$ . При замерзании так же опасна, как динамит и нитроглицерин.

**Динамиты.** Так как нитроглицерин неудобен и опасен в обращении, то его превращают обыкновенно в динамиты, т. е. в смеси с различными деятельными или инертными веществами. Динамиты сохраняют свойства нитроглицерина, но не так опасны в обращении.

Одной из таких смесей является описанный уже выше гремучий студень.

Кроме того, есть еще целый ряд динамитов.

1. Кизельгур-динамит. Он состоит из 70—80% нитроглицерина, поглощенного кизельгуром. Кизельгур или инфузорная земля представляет собою кремнистую оболочку инфузорий, состоящую из почти чистого кремнезема —  $\text{SiO}_2$ .

2. Карбонит — 25 ч. нитроглицерина, 40,5 ч. древесной муки, 34 ч. натровой селитры, 0,5 ч. соды.

3. Карбо-динамит — 90 ч. нитроглицерина, 10 ч. пробкового угля.

4. Пироксилин-динамит — 73 ч. нитроглицерина, 26 ч. пироксилина (нерастворимого), 2 ч. древесного угля.

5. Гризутин — 12 ч. гремучего студня и 88 ч. аммиачной селитры.

В продажу поступает динамит в виде цилиндрических патронов, завернутых в пергаментную бумагу, весом от 30 до 38 г.

Замерзший динамит опасен. Для оттаивания динамита устраивают специальные электрические печи с автоматической регулировкой температуры, или, и это пожалуй безопаснее, приборы, нагреваемые горячей водой.

Кроме нитроглицерина (точнее — тринитроглицерина) приготовляются также: мононитроглицерин, динитроглицерин, монохлординитроглицерин  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}(\text{ONO}_2)_2$  (нитрохлоргидрин) и тетранитродиглицерин  $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{O}(\text{ONO}_2)_4$ . Самостоятельного значения эти вещества не имеют, но употребляются в смеси с нитроглицерином, что придает последнему способность не застывать при низкой температуре. Прибавка этих веществ образует смеси с более низкой температурой плавления; кроме того, эти смеси имеют способность сильно переохлаждаться, так что смесь не застывает ниже температуры плавления.

Предложено, кроме того, много и других трудно замерзающих динамитов, в состав которых входит кроме нитроглицерина и нитроклетчатки еще нитро- и динитротолуол, калиевая и натровая селитра с прибавкой опилок и других подобных веществ. Но взрывчатые свойства этих динамитов понижены, и потому они находят мало применения,

тогда как динамиты, содержащие нитрохлоргидрин и тетранитродиглицерин, обладают высокими качествами.

В последнее время нитроглицерин стали заменять нитроглицеролом —  $C_2H_4(ONO_2)_2$  — который по своим свойствам на него очень похож.

### Пироксилиновый бездымный порох

Со времени выработки пригодных для практического применения и хранения сортов пироксилина было сделано много попыток применить пироксиллин в качестве пороха для огнестрельного оружия. Вопрос заключается в том, чтобы придать пироксилину такую форму, в которой горение происходило бы настолько медленно, чтобы оружие могло выдерживать получающееся давление газов, и снаряд получал достаточную скорость.

Все эти попытки оказались безуспешными, пока инж. Вьелль во Франции не открыл в 1884 г. способа желатинизации пироксилина. В скором времени бездымный порох стал вырабатываться и в других государствах Европы.

Нитроклетчатка, входящая в состав бездымного пороха, обыкновенно состоит из  $\frac{2}{3}$  нерастворимого пироксилина и  $\frac{1}{3}$  растворимого.

Оба эти сорта нитроклетчатки смешиваются еще на пироксилиновом заводе в виде мязги при промывке и затем обезвоживаются до содержания 30% влаги. На пороховом заводе производится дальнейшее обезвоживание посредством винного спирта. Избыток спирта отжимают в гидравлическом прессе, пока не останется его ровно 50%, считая от веса всей нитроклетчатки. Оставшийся спирт не мешает дальнейшей обработке, и продукт подвергается желатинизации. С этой целью прибавляется этиловый эфир в количестве вдвое большем против содержащегося спирта, и смесь перемешивается в особых, герметически закрывающихся мешателях — желатинизаторах. При этом растворимый пироксиллин переходит в раствор смеси спирта с эфиром, а нерастворимый частично образует коллоидный раствор.

Для желатинизации вместо смеси спирта с эфиром употребляется также иногда уксусно-этиловый эфир или ацетон.

Получающаяся густая влажная масса продавливается гидравлическим прессом через отверстия различной формы, и сырой продукт получается в виде нитей, лент или трубок.

Далее он подвергается провяливанию в особых сушильнях при обыкновенной температуре или при 34—40°.

После этой операции в порохе остается еще 20% растворителя. Он сильно уменьшается в объеме и приобретает некоторую твердость и упругость.

Полученный бездымный порох разрезают на машинах. Для ружейных патронов порох режется на маленькие кусочки, имеющие квадратную форму, или при круглом сечении — форму маленьких цилиндриков. Пушечному пороху придают форму лент, брусков, трубок значительной длины.

Окончательная сушка производится в шкафах струей воздуха в 40—45°. Она продолжается от одной недели до нескольких месяцев в зависимости от толщины продукта. В конце сушки остается от 1,5 до

5% летучих веществ, состоящих отчасти из растворителя, а отчасти из влаги. Окончательно удалить летучие вещества из бездымного пороха нельзя, так как тогда он теряет свое желатинозное состояние, делается хрупким и в оружии дает недопустимо высокое давление, вследствие увеличения скорости сгорания.

Пироксилиновый порошок по сравнению с дымным имеет тот недостаток, что он при хранении способен разлагаться с выделением окислов азота. Так как этот распад также сопровождается выделением тепла, то всегда возможны случаи самовозгорания пироксилинового пороха, хранящегося на складах. Разлагающийся порошок необходимо немедленно уничтожить. Прибавка 0,4—0,6% дифениламина  $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , поглощающего окислы азота, делает порошок более стойким.

В пожарном отношении и в отношении возможности взрывов проф. А. В. Сапожников (<sup>164</sup>) считает производство бездымного пороха более безопасным, чем дымного. По его мнению огнеопасным является лишь сырой пироксилин, еще не подвергнутый желатинизации и не переработанный в более безопасный бездымный порошок.

Результат серии опытов, поставленных в 1912 г. с целью определить степень огнеопасности больших количеств бездымного пороха, дал возможность проф. А. В. Сапожникову прийти к следующим выводам:

1. Горение больших масс открыто лежащего бездымного пороха (до 8—10 т) происходит спокойно и без взрыва.

2. Если подвергнуть сильному нагреву герметически закрытые деревянные ящики с бездымным порохом (а также и с дымным), то порошок не вспыхивает, хотя ящики от действия высокой температуры начинают обугливаться.

3. В случае воспламенения бездымного пороха, упакованного в ящики, передача огня совершается довольно медленно и без взрывов.

4. Взрыв полуфунтовой тротиловой пашки, помещенной на ящик с бездымным порохом, может вызвать его детонацию.

Помимо взрывчатых веществ на самом производстве бездымного пороха огнеопасными являются также те помещения, воздух которых содержит пары растворителя (мешальная мастерская, сушильня и др.).

Так как все растворители пироксилина горючи, то пары их легко могут воспламениться либо от искры, либо от открытого огня и вызвать пожар.

### Нитроглицериновый бездымный порошок

Нитроглицериновый бездымный порошок существует главным образом двух типов: баллистит и кордит.

Баллистит представляет собою смесь растворимого пироксилина с нитроглицерином, взятых почти в равных количествах.

В последнее время стали употреблять баллистит, содержащий нитроглицерина значительно меньше, а именно 10—20%.

Кордит состоит из 58 частей нитроглицерина, 37 частей нерастворимого пироксилина и 5 частей вазелина. Нитроглицерин с пироксилином смешивают ручным способом, затем желатинируют ацетоном и смешивают с вазелином. Полученную пластичную массу выдавливают в нити, наматывают на цилиндр и сушат для удаления ацетона.



Бездымные пороха при стрельбе не оставляют никакого нагара.

Производство нитроглицеринового пороха опаснее, чем пироксилинового, ибо для этого производства необходим нитроглицерин, который, как уже было указано, крайне чувствителен к различного рода механическим воздействиям и потому легко взрывает.

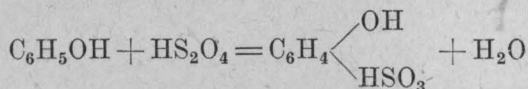
### Пикриновая кислота

Пикриновая кислота — тринитрофенол  $C_6H_2(NO_2)_3OH$  получается в виде желтых кристаллов. Они трудно растворимы в холодной воде, но хорошо растворяются в спирте и эфире. Температура плавления  $122,5^\circ$ .

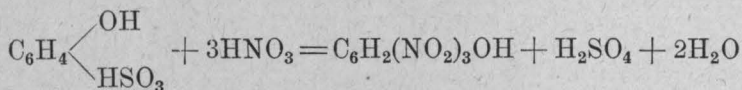
Пикриновая кислота употребляется как желтая краска и представляет собою сильное взрывчатое вещество. На воздухе она загорается при  $150^\circ$  и при горении дает копоть. При нагревании до  $300^\circ$  в замкнутом пространстве взрывает как обыкновенный порох.

В сильно спрессованном или сплавленном состоянии пикриновая кислота представляет взрывчатое вещество чрезвычайной силы, бризантного характера, превосходя по силе действия пироксилин и все динамиты. В этом виде она употребляется для наполнения снарядов под различными названиями: мелинит, лиддит, шимоза (Япония).

Получают пикриновую кислоту из фенола (карболовой кислоты), обрабатывая его сперва серной кислотой:



Полученную сульфокислоту приливают к азотной кислоте, находящейся в закрытом сосуде с отводной трубой. При этом происходит следующая реакция:



Желтые кристаллы пикриновой кислоты отделяют, промывают холодной водой и сушат при  $30-40^\circ$ .

Пикриновая кислота может образовать соли (пикраты) за счет водорода водного остатка (ОН). Для получения совершенно чистой пикриновой кислоты ее переводят через соль.

Получение пикриновой кислоты довольно безопасно. Соли же пикриновой кислоты очень нестойки и легко взрывают при сушении от механических воздействий. Во избежание взрыва температуру держат не выше  $80^\circ$ .

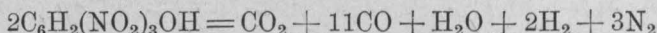
Не только соли, но и сама пикриновая кислота чувствительна к удару. Плавленная пикриновая кислота в этом отношении более стойка.

Из солей пикриновой кислоты особенно взрывчатым является пикрат свинца. Взрывчатость пикратов щелочных металлов значительно меньше, но они опасны в пожарном отношении.

При заряджении снарядов мелинитом стараются избежать образования пикратов, для этого снаряды внутри лудят и покрывают особым лаком.

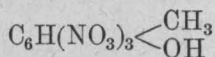
Для детонации мелинита употребляется запал из спрессованного порошкообразного мелинита, который детонирует от капсюля гремучей ртути.

Разложение происходит по следующему равенству:



Соли пикриновой кислоты (пикраты) употребляются также для приготовления различных порохов высокого качества. Таковы пороха: Фонтенеля — смесь пикрата калия с бертолетовой солью; пикриново-аммиачный порох — смесь пикрата аммония с азотнокалиевой солью (для запалов разрывных снарядов в Англии); минный порох Борлинетто — смесь пикриновой кислоты с натронной селитрой и хромокалиевой солью (не взрывает при трении и ударе); порох Дезиньоля — пикрат калия в смеси с калийной селитрой и углем. Продукты его разложения не портят металла. Он почти в 6 раз сильнее черного пороха.

К этому же сорту порохов относится тринитрокрезол



В сплавленном виде он носит название крезилита. Аммонийная соль тринитрокрезола  $\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3 < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{ONH}_4 \end{matrix}$ , так называемый экразит, отличается особенно сильными взрывными свойствами.

### Нитропроизводные углеводородов ароматического ряда

Нитросоединения углеводородов ароматического ряда дают большое число взрывчатых веществ. Получают нитропроизводные: бензола, толуола, ксилола, нафталина и других углеводородов.

Кроме моонитробензола все эти соединения дают несколько изомеров. Обыкновенно их не разделяют и пользуются их смесью. В этом случае вещества не имеют определенной точки плавления, а плавление происходит в более или менее широком температурном интервале.

Все нитросоединения ядовиты, особенно содержащие мало нитрогрупп. Это обстоятельство иногда сильно затрудняет их приготовление.

Большое преимущество нитросоединений ароматических углеводородов заключается в том, что они менее чувствительны к механическим влияниям и потому более безопасны. Горение больших количеств нитропродуктов может вызвать взрыв.

### Динитробензол

Динитробензол  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$  получается приливанием небольшими порциями нитробензола к смеси дымящейся азотной и серной кислоты без охлаждения. Продукт промывается водой и перекристаллизовывается из алкоголя. Иглы его почти бесцветны. Динитробензол является

самым ядовитым из всех применяемых в пороховом деле нитросоединений. Самостоятельного значения не имеет.

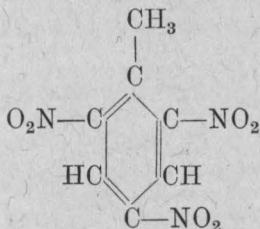
**Беллит** (секурит) — смесь динитробензола 10% и азотноаммиачной соли 90%. При соприкосновении с нагретым телом спокойно сгорает. Нечувствителен к удару. Детонирует от гремучей ртути. Весьма безопасен в обращении. Несколько слабее динамита. При взрыве получается ядовитая окись углерода.

**Робурит** — смесь динитробензола, азотнокислого калия и аммония с прибавкой марганцевокалиевой соли и хлористого аммония.

### Тринитротолуол

Из нитросоединений углеводородов особенное значение приобрел тринитротолуол  $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$ . Он широко применялся во время империалистической войны, как сильное бризантное вещество для наполнения снарядов. Здесь он с успехом заменил различные препараты пикриновой кислоты. Мало уступая им во взрывчатой силе (она равняется  $34/37$  взрывчатой силы пикриновой кислоты), он имеет перед ними важное преимущество — безопасность. Он не действует, подобно пикриновой кислоте, на металлы и не образует чувствительных солей. Поэтому отпадает необходимость эмалировки внутренности снарядов. Известны все 6 возможных изомеров тринитротолуола.

В военном деле употребляется симметрический  $\alpha$ -тринитротолуол



Чистый препарат имеет температуру плавления  $81,5^\circ$ , уд. вес 1,5.

Кристаллическое вещество светложелтого цвета. Технический продукт плавится при  $77-79^\circ$ . Он нечувствителен к механическим воздействиям. При полчасовом нагревании до  $240^\circ$  происходит воспламенение и тринитротолуол спокойно сгорает.

Случаи взрыва наблюдались только при горении больших количеств (до 10 000 кг) в плотной упаковке.

Применяется тринитротолуол в сплавленном и прессованном виде. Он детонирует от гремучей ртути несколько труднее пикриновой кислоты. Поэтому для детонации приходится брать большие количества гремучей ртути (обыкновенно берут от 0,8 до 3 г).

Кроме разрывных снарядов, тринитротолуол употребляется также для мин и в подрывном деле.

Тринитротолуол может быть получен прямым нитрованием толуола, но вследствие некоторых обстоятельств технического характера обыкновенно его получают посредством трех последовательных операций нитрования, получая сначала моно-, потом ди- и, наконец, тринитротолуол.

Тринитротолуол очищается промыванием водой и кристаллизацией из спирта.

Тринитротолуол, приготовленный различными способами, применяется под различными названиями: «Füllpulver 02» — прессованный — Германия, TNT — Соединенные Штаты, тритол — Франция, тритол — Италия, тротил — СССР и проч.

#### 4. ЦЕЛЛЮЛОИД

Целлюлоид тесно связан с взрывчатыми веществами. Дело в том, что в состав целлюлоида входит нитроклетчатка в количестве от 60 до 80%. Другой составной частью целлюлоида является камфара.

В присутствии растворителя, например спирта, камфара вызывает желатинизацию нитроклетчатки и после тщательного перемешивания получается пластичная масса, пригодная для фабрикации различных изделий.

Целлюлоид нерастворим в воде, прекрасно окрашивается различными красителями, обладает упругими свойствами и неэлектропроводен. Поэтому его применяют также в качестве изолятора.

При  $-30^{\circ}$  целлюлоид делается хрупким, а при  $90^{\circ}$  он размягчается. Слабые кислоты на него не действуют, горячие щелочи его легко разрушают, так как под влиянием щелочей входящая в его состав нитроклетчатка денитруется. Так же действуют концентрированные кислоты.

Температура пламени горящего целлюлоида довольно высокая, около  $1500-1700^{\circ}$ .

Температура воспламенения, в зависимости от сорта, колеблется между  $150-180^{\circ}$ . Теплопроизводительная способность небольшая:  $3900-4900$  кал.

Главное отрицательное свойство целлюлоида — это его огнеопасность. Он очень легко воспламеняется под действием открытого огня и при сравнительно невысоком нагревании. Если задуть горящий целлюлоид, то иногда, благодаря присутствию нитроклетчатки, горение его может продолжаться дальше, но уже без пламени и горение получается неполное. При этом образуются легковоспламеняющиеся желтовато-бурые пары, которые в смеси с воздухом при концентрации между 4 и 9% образуют взрывчатую смесь. Эти газообразные продукты неполного сгорания целлюлоида особенно опасны тем, что в их состав входят ядовитые газы, а именно: окись углерода, окислы азота и синильная кислота. Последняя особенно ядовита. При неполном сгорании 1 кг целлюлоида образуется около  $7-12$  г HCN, которая даже при незначительных концентрациях ( $0,1$  г на  $1$  м<sup>3</sup>) является уже смертельной для человека.

Даже при полном горении целлюлоида на воздухе получается довольно большое количество ядовитых газообразных продуктов в виде окиси углерода и окислов азота. Приведем состав продуктов горения целлюлоида, сожженного на воздухе под стеклянным колоколом:

CO <sub>2</sub> .....	25,2%	H <sub>2</sub> .....	2,3%
CO .....	38,4%	NO <sub>2</sub> .....	23,7%
CH <sub>4</sub> .....	5,2%	N <sub>2</sub> .....	4,6%



1 кг целлюлоида дает при сгорании около 170—180 л газообразных продуктов примерно такого состава: <sup>(197)</sup>

40—70 л	CO	30—40 л	CO <sub>2</sub>
70—90 »	NO	5 »	NO <sub>2</sub>

Легкая воспламеняемость целлюлоида, конечно, объясняется тем, что в его состав входит нитроклетчатка, богатая кислородом и не нуждающаяся для горения в кислороде воздуха. Если небольшой моток кинематографической целлюлоидной ленты поджечь и опустить в воду, то горение его продолжается дальше, а из воды выделяются при этом газообразные горючие продукты неполного сгорания целлюлоида. Если эти выделяющиеся газы поджечь, то они будут гореть над водою. Не только открытый огонь, но и раскаленный уголь, электрическая искра, сильный удар, высокая температура (150—200°) легко вызывают воспламенение целлюлоида.

Рассмотрим сперва отношение целлюлоида к нагреву. Если в течение нескольких дней нагревать целлюлоид до 60°, то он теряет в весе около 2—3%. При 100° потеря в весе доходит до 5—6%. Как показали опыты в нашей лаборатории (Д. Б. Сциборский и П. М. Браун), некоторые сорта целлюлоида при нагревании в термостате до 110° в течение 64 часов потеряли 25% своего веса.

Это уменьшение в весе обусловлено тем, что под влиянием нагрева из целлюлоида испаряются его летучие составные части, т. е. камфара и остатки спирта. Огнеопасность целлюлоида при этом увеличивается, так как температура его вспышки понижается, а те сорта, которые разлагались спокойно и с обугливанием, после продолжительного нагрева стали распадаться уже без обугливания и разложение происходило очень бурно.

Если при нагревании целлюлоида постепенно повышать температуру нагрева, то начавшееся разложение целлюлоида обычно заканчивается вспышкой.

Здесь интересно отметить следующие явления, протекающие по мере повышения температуры: 1) выделение камфары; 2) выделение окислов азота; 3) вспучивание массы, которое заканчивается бурным разложением, сопровождающимся вспышкой.

Более стойкие сорта разлагаются без вспышки и при высокой температуре происходит простое обугливание.

Стойкость целлюлоида зависит от прибавления к нему примесей и от взятого сорта нитроклетчатки. Если она нестойкая, то разложение целлюлоида начинается уже при 140°. Если же в состав целлюлоида входит более стойкая нитроклетчатка, то температура разложения значительно выше, а именно около 170° (Бальер) <sup>(165)</sup>. Красители, прибавленные к целлюлоиду для придания ему той или иной окраски, также влияют на его стойкость. Так например, темные сорта целлюлоида, содержащие в качестве красителя сажу, разлагаются при более низкой температуре (Сциборский, Иофф).

Если завернуть целлюлоид в папиросную бумагу, то температура его вспышки довольно сильно понизится, и завернутый в бумагу целлюлоид более огнеопасен, нежели незавернутый.

Поставленные в нашей лаборатории опыты показали, что для некоторых сортов целлюлоида в этих случаях температура вспышки понижается на 25°.

Нельзя категорически утверждать, что электрические разряды не действуют на целлюлоид. Электрические искры поджигают целлюлоид, если он нагрет до 80°, а при коротком замыкании целлюлоид может воспламениться, если будет непосредственно соприкасаться с местом искрения.

По данным Вилля при пробе на копре целлюлоид не детонирует при ударе гирей весом в 2 кг, пущенной с высоты двух метров. Как показали наши опыты (Сциборский и Браун), вспышка целлюлоида происходит от удара гири весом в 5 кг при высоте падения 130—170 см. Старые же целлюлоидные киноплёнки давали вспышку с огнем даже от удара двухкилограммовой гири, причем высота падения была около 130—140 см.

Горит целлюлоид очень быстро. Скорость сгорания его в два раза медленнее пироксилина и в 5 раз быстрее бумаги.

Так как в состав целлюлоида входит нитроклетчатка, то тушить его затруднительно. В нашей лаборатории (Сциборский, Браун) поставлены были опыты по тушению горящего целлюлоида углекислым газом.

В большую банку с притертой крышкой емкостью 12,5 л вводилось определенное количество углекислого газа, и после перемешивания в смесь углекислого газа с воздухом вносился горящий кусок целлюлоида определенного формата, в виде ленты длиной 10 и шириной 0,5 см.

Результаты опытов приведены в табл. 18.

Таблица 18

№ опытов	Количество углекислого газа в банке в л	Проп. CO <sub>2</sub>	Результаты, полученные при внесении горящего целлюлоида
1	4	32,0	Целлюлоид мгновенно гаснет. Разложения не наблюдается.
2	3	24,0	То же
3	1	7,1	Целлюлоид продолжает гореть
4	1,8	14,4	Целлюлоид не гаснет, но горит не так интенсивно
5	2	16,0	Целлюлоид гаснет почти мгновенно
6	2,1	16,8	Целлюлоид гаснет мгновенно. Разложения не наблюдается

Согласно полученным данным, горящий целлюлоид безусловно тухнет при содержании в воздухе 16,8% углекислого газа (по объему). Присутствие определенного количества водяных паров в воздухе также препятствует горению целлюлоида. Когда нагретый до 100° воздух содержит 40% и выше паров воды (по объему), то горение целлюлоида прекращается.

Отсюда можно сделать вывод, что водяным паром можно тушить горящий целлюлоид. При определенном разрежении (вакуум) горение целлюлоида также прекращается.

Поставленные в нашей лаборатории опыты (Сдиборский, Браун) дали интересные данные, помещенные в табл. 19.

Таблица 19

№ опытов	Вакуум в колбе в мм ртутного столба	Результаты, полученные при поджигании целлюлозда вольтовой дугой
1	191	Целлюлоид горит как и в нормальных условиях
2	152	То же
3	139	То же
4	109	Целлюлоид горит желтовато-синим пламенем
5	87	Целлюлоид горит очень слабо, почти бесцветным пламенем
6	79	Целлюлоид горит еще слабее. Пламя слегка светящееся
7	76	То же
8	68	Чуть заметное горение газов
9	55	То же
10	44	Горения нет

Из полученных результатов можно сделать следующий практический вывод. Для того, чтобы сделать более безопасным в пожарном отношении производство целлюлоида на заводах, следует производить ряд манипуляций (например, сушку целлюлоида) при вакууме.

Как уже было указано, самым неприятным свойством целлюлоида является его огнеопасность. Предложено было много различных веществ, примесь которых к целлюлоиду понижает его горючесть. К таким веществам следует отнести соли различных металлов (K, Na, Al, Zn, Sn, Fe, Mg), а также соли аммония следующих кислот: соляной, бромистоводородной, иодистоводородной, фосфорной, угольной, борной, кремниевой, серной и сернистой. Применяли для этой цели ряд органических веществ: альбумин, крахмал, желатин, ацетилцеллюлозу и др. Однако, все эти соединения при определенной концентрации понижают самое ценное свойство целлюлоида — его пластичность. Поэтому мало шансов на то, что удастся в конце концов найти вещество, которое, будучи прибавленным к целлюлоиду, сохранит его пластичность и сделает его негорючим.

Лучше в этом отношении пойти по другому пути и заменить камфару каким-либо другим пластифицирующим нитроклетчатку веществом, делающим пластичную массу негорючей, или, наконец, заменить крайне огнеопасную нитроклетчатку каким-либо другим аналогичным, но не горючим веществом. Если вместо камфары взять трифенил или трикрезилфосфат  $[C_6H_5]_3PO_4$  и  $[CH_3C_6H_4]_3PO_4$ , то можно пластифицировать влажную нитроклетчатку прямо на вальцах. Образующаяся при этом пластичная негорючая масса получила название «пролит».

Вместо эфиров фосфорной кислоты берут производные мочевины, эфиры фталевой кислоты и другие органические соединения, обладающие теми же пластифицирующими по отношению к нитроклетчатке свойствами.

В качестве наполнителей применяют тяжелый шпат, тальк, измель-

ченный сланец, сернокислый кальций и другие негорючие минеральные вещества, делающие пластичную массу еще более огнестойкой.

Нитроклетчатка с успехом заменена была ацетилцеллюлозой, которая в смеси с камфарой дает пластичную массу, легко поддающуюся механической обработке и не обладающую подобно целлюлоиду огнеопасными свойствами. Эта пластическая масса получила название «целлит».

Таких негорючих пластических масс разнообразного состава и имеющих различные названия известно в настоящее время очень много, но по своим свойствам они все же уступают целлюлоиду, производство которого поэтому не прекращается.

В заключение следует еще остановиться на огнеопасности и взрывчатости нитроклетчатки, применяемой при фабрикации целлюлоида. По мнению немецкого инженера Римерсма (<sup>167</sup>) нитроклетчатку нельзя считать «крайне опасным продуктом», как это делают некоторые авторы. Мнение свое инж. Римерсма подтверждает тем, что: 1) нитроклетчатка, применяемая для фабрикации целлюлоида, менее нитрована, чем та, которая идет на приготовление бездымного пороха; 2) при хранении этой нитроклетчатки ее обычно смачивают до 30% различными жидкостями: водой, различными спиртами (этиловым, бутиловым, изопропиловым), толуолом, ксилолом и др. При хранении увлажненной нитроклетчатки, конечно, надо иметь в виду, что верхние слои, соприкасающиеся с воздухом, постепенно высыхают и при продолжительном хранении, например в течение 3 месяцев, верхние слои, увлажненные изопропиловым спиртом, теряли около 50% увлажнителя.

## 5. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Пиротехнические изделия огнеопасны. В их состав входят взрывчатые или легко горючие смеси. Для всяких взрывов употребляют в пиротехнике, главным образом, дымный порох; в качестве же окислителей пользуются обыкновенно селитрой и бертолетовой солью.

Для получения цветных бенгальских огней прибавляют к горючему составу соли щелочных металлов, щелочно-земельных и соли меди.

Как в военном деле, так и в пиротехнике, кроме различных солей азотной кислоты, пользуются также солями хлорноватой кислоты —  $\text{HClO}_3$  и хлорной —  $\text{HClO}_4$ .

Наиболее употребительными являются следующие соли:  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$  и  $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ .

Так как соли хлорноватой кислоты распадаются с выделением кислорода, то хранение этих солей в больших массах является опасным. Чем больше запасы хлорноватых солей, тем большая возможность возникновения взрыва. Нельзя хранить соли хлорноватой кислоты в деревянных ящиках. Дерево, пропитанное этими солями, крайне легко воспламеняется, даже от трения. Соли эти следует хранить в жестяных резервуарах.

Столь же опасными при хранении являются соли хлорной кислоты, особенно же хлорноаммониевая соль  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ , которая подобно по-



**Классификация взрывчатых и опасных продуктов**

		1. Динамит, гремучий студень и другие нитроглицериновые вещества	2. Дымный порох и сходные с ним вещества	3. Бездымный порох	4. Тетрил, мелинит, тротил и др.	5. Влажный пироксилин
<b>I класс</b> Взрывчатые вещества, дающие взрывы, угрожающие всему складу	1. Динамит, гремучий студень и другие нитроглицериновые вещества . . 2. Дымный порох и другие сходные вещества . . . . . 3. Бездымный порох в ящиках и снарядах . . . . . 4. Тетрил, мелинит, тротил, аматол, аммонал, шнейдерит . . . . . 5. Влажный пироксилин . . . . .	× × × × ×	× × × × ×	× × × × ×	× × × × ×	× × × × ×
<b>II класс</b> Боевые припасы и готовые изделия. Дают отдельные взрывы, не угрожающие всему складу	1. Фейерверки, ракеты, сигнальные средства и др. . . . . 2. Зажигательные снаряды (не содержащие желтого фосфора) . . . . . 3. Бризантные снаряды и бомбы (траншейные без капсюля) . . . . . 4. Снаряженные пращели и малокалиберные гранаты с дымным порохом . . . . . 5. Унитарные патроны для пушек . . 6. Унитарные патроны для ручного оружия . . . . . 7. Дистанц. труб., капсюльные втулки. 8. Бикфордов и детонационный шнур.	× × × × × × ×	× × × × × × ×	× × × × × × ×	× × × × × × ×	× × × × × × ×
<b>III класс</b> Детонаторы. Опасные при совместном нахождении с боевыми припасами взрывчатых веществ	1. Капсюли-детонаторы . . . . . 2. Снаряженные взрыватели . . . . . 3. Ручные гранаты с капсюлями . .	× × ×	× × ×	× × ×	× × ×	× × ×
<b>IV класс</b> Опасные, но не взрывчатые продукты. Опасные в пожарном отношении, вредно действуют на другие продукты, могут вызвать отравление	1. Горючие жидкости: бензол, толуол, бензин, спирт и др. . . . . 2. Горючие твердые материалы: фосфор, целлюлоид . . . . . 3. Жидкие газы горючие (ацетилен) . . 4. Ядовитые сжатые газы и химические снаряды . . . . . 5. Сжатые газы не ядовитые и не горючие . . . . . 6. Селитра, хлораты (бертолетова соль) и перхлораты . . . . . 7. Карбид и силицид кальция, ферросилиций . . . . . 8. Крепкие кислоты: серная, соляная и азотная . . . . .	× × × × × × ×	× × × × × × ×	× × × × × × ×	× × × × × × ×	× × × × × × ×



рохам способна детонировать. Лучше соль эту хранить во влажном состоянии при содержании в ней около 10% влаги. Сушить ее следует при 100° непосредственно перед смешиванием с другими веществами.

Не следует хранить или смешивать хлорноаммониевую соль с хлорноватыми солями (например, бертолетовой солью).

Кроме перечисленных солей пользуются также в качестве окислителей солями марганцевой кислоты —  $\text{KMnO}_4$  (марганцевокалиевая соль, перманганат, хамелеон), солями двуххромовой кислоты —  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (хромпик).

Пиротехнические изделия также способны к самовозгоранию. Фейерверки, сделавшиеся влажными и содержащие железные опилки, порошкообразный металлический магний и серу, могут приобрести пирофорические свойства. Поэтому необходимо предохранять пиротехнические изделия от сырости. Также подвержены самовозгоранию смеси, содержащие серу и бертолетову, азотностронциевую или азотнобариевую соли. Их самовозгорание вызывается наличием влаги. По-видимому при этом процессе образуется серная кислота. Во избежание этого лучше подбавлять к подобным смесям небольшие количества соды или мела, и, где это возможно, вместо серы брать сурьмный блеск. Самовоспламенение также наблюдалось в смесях, содержащих марганцевокалиевую соль и в смесях с окисью меди, которую лучше заменять углемедной солью.

Прибавленные к бенгальским огням мелкие опилки различных металлов (железа, меди, цинка, сурьмы, сернистой сурьмы, бронзы, магния и алюминия) дают при сгорании яркие звездочки.

Иногда применяют пикраты аммония, калия или магния, когда нужно получить сильный звук или ярко окрашенное пламя. Все материалы, употребляемые в пиротехнике, должны быть химически чистыми. Особенно щепетильно следует относиться к веществам, являющимся окислителями, как, например, селитра, марганцевокалиевая соль, бертолетова соль и другие. Не чистая, содержащая органические примеси, бертолетова соль при измельчении может дать сильный взрыв. Присутствие в бертолетовой соли бромноватой кислоты ( $\text{HBrO}_3$ ) увеличивает ее опасность.

Крайне осторожно следует производить смешение горючих материалов с окислителями. Сильное трение может сейчас же вызвать воспламенение и взрыв растираемой массы. Смесь бертолетовой соли с фосфором, входящая в состав игрушечных пистонов, крайне легко взрывает от трения и надавливания.

При производстве пиротехнических препаратов следует зорко следить за тем, чтобы соблюдались все предосторожности, указанные в руководствах, а после работы были бы убраны и сделаны безопасными оставшиеся неиспользованными взрывчатые и легко воспламеняющиеся смеси.

## 6. УСЛОВИЯ СОВМЕСТНОГО ХРАНЕНИЯ И ПЕРЕВОЗКИ ОГНЕОПАСНЫХ ВЕЩЕСТВ

На основе различной степени опасности как взрывчатых веществ, так и боевых припасов, проф. А. В. Сапожников<sup>(164)</sup> делит их на

4 класса и приводит таблицу, в которой указано, какие классы допустимы к совместному хранению и какие недопустимы.

I класс. Крайне опасные взрывчатые вещества, которые следует хранить и перевозить отдельно.

II класс. Боевые припасы и готовые изделия.

III класс. Детонаторы.

IV класс. Опасные, но не взрывчатые вещества.

В приведенной выше табл. 20 все вещества и готовые изделия расположены в порядке степени их опасности. Продукты, перечисленные в горизонтальных и вертикальных строках, при пересечении которых стоит знак креста ( $\times$ ), не допускаются ни к совместному хранению, ни к совместной перевозке. Таблица устарела и требует переработки. Приводится за отсутствием более современного материала.

## ГЛАВА IV

# КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ГОРЕНИЯ

## 1. ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

Если в сосуде имеется гремучая смесь водорода с кислородом, то, как хорошо известно, реакция между ними не происходит при обыкновенной температуре. Для возникновения реакции необходима энергия. Ее дают: электрическая искра, нагревание смеси до определенной температуры, каталитическое действие губчатой платины, атомный водород и кислород и т. п. Без такого как бы начального толчка реакция происходить не будет или, точнее, ее скорость будет столь незначительна, что даже наиболее тонкие исследования не смогут обнаружить продуктов реакции и гремучая смесь в таком, так называемом «ложном равновесии» может находиться чрезвычайно долгое время.

Разберем различные случаи, при которых «энергетический толчок» нарушает подобные ложные равновесия и приводит к возникновению горения или взрыва. Прежде всего ложное равновесие может быть нарушено повышением температуры смеси.

Если на основании кинетической теории вычислить число столкновений, происходящих между молекулами в 1 сек., то оказывается, что число это значительно больше числа фактически вступивших в реакцию молекул. Так например, опыты Боденштейна, изучавшего распад иодистоводородного газа при  $483^\circ$  показали, что число распадающихся молекул  $\text{HI}$  в  $3 \cdot 10^{17}$  раз меньше числа происходящих между молекулами столкновений.

Для объяснения этого обстоятельства Аррениус (<sup>1</sup>) в 1889 г. предложил теорию «активных молекул», которая оказалась очень удачной.

В основе теории лежит мысль Аррениуса, что реакция происходит не при каждом столкновении молекул, а только при тех столкновениях, когда хотя бы одна из молекул обладает энергией больше некоторой определенной величины. Только молекулы с избыточной энергией вступают в реакцию. Такие молекулы называются активными.

Предположим, что в некотором объеме при температуре  $T$  находится некоторое количество молекул  $N$ , имеющих среднюю энергию  $\bar{\epsilon}$ ; тогда, согласно теории Максвелла — Больцмана, энергия большей части молекул будет мало отличаться от этой «средней» энергии. Однако,



небольшая часть молекул будет иметь энергию как меньшую, так и большую, чем эта средняя энергия.

Обозначим число молекул, которые имеют энергию на величину  $E$  больше средней, знаком  $N_a$ . Согласно теории Аррениуса, лишь те молекулы способны вступать в химическую реакцию, которые имеют указанную выше избыточную энергию  $E$ , названную им «энергия активации».

Не будем приводить формулы Максвелла в первоначальном виде, а приведем уравнение, которое из нее вытекает. Пользуясь этим уравнением, можно вычислить распределение кинетической энергии между газовыми молекулами. Это уравнение имеет следующий вид:

$$\frac{dN}{dE} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} N \left( \frac{1}{RT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E}{RT}} E^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (1)$$

Здесь  $N$  — число частиц;

$R$  — газовая постоянная;

$T$  — абсолютная температура;

$E$  — энергия, приходящаяся на граммоллекулу газа.

Зависимость эта для каждой температуры изображается некоторой кривой (рис. 12), выражающей производную  $\frac{dN}{dE}$  в виде функции энергии  $E$ .

Если взять на оси абсцисс две точки, соответствующие двум значениям энергии  $E_1$  и  $E_2$ , то площадь заштрихованной на чертеже фиг.  $E_1 A B E_2$  дает число молекул, имеющих энергию между значениями  $E_1$  и  $E_2$ .

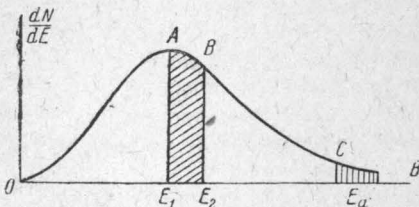


Рис. 12.

Эту площадь можно вычислить путем интегрирования в пределах  $E_1$  и  $E_2$ , или же измеряя ее на чертеже с помощью прибора — планиметра. Если мы захотим узнать, сколько молекул имеют энергию выше значения  $E_a$ , то должны вычислить площадь между ординатой

$E_a C$ , осью абсцисс и кривой, которая асимптотически к ней приближается, или же вычислить интеграл:

$$N_a = \int_{E_a}^{\infty} \frac{2}{\sqrt{\pi}} N \left( \frac{1}{RT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E}{RT}} \sqrt{E} dE$$

Этот интеграл разлагается в быстро сходящийся ряд, первый член которого равен  $N e^{-\frac{E_a}{RT}}$ . Этим можно удовлетвориться, так как ошибка при отбрасывании остальных членов не превышает 3%. Тогда:

$$N_a = N e^{-\frac{E_a}{RT}} \text{ и } \frac{N_a}{N} = e^{-\frac{E_a}{RT}} \dots \dots \dots (2)$$

Таким образом, нетрудно вычислить, какую часть общего числа молекул при данной температуре составляют активные молекулы с данной энергией активации.

Вычислим отношение активных молекул к общему числу молекул для смеси водорода с кислородом, для которой энергия активации вблизи верхнего предела давления равна 22 000 кал., причем это вычисление произведем для двух температур: 590° и 300°. Газовую постоянную для грамма молекулы в малых калориях можно считать  $R = 2$  кал./1° С (точнее 1,99 кал./1° С). Получаем:

$$\frac{N_a}{N} = e^{-\frac{22\,000}{2 \cdot 863}} = e^{-12,73} \simeq 10^{-6} \text{ для } 590^\circ$$

$$\frac{N_a}{N} = e^{-\frac{22\,000}{2 \cdot 373}} = e^{-19,20} \simeq 10^{-8} \text{ для } 300^\circ$$

Полученный результат показывает, что при 590° одна активная молекула приходится на миллион молекул, а при 300° на сто миллионов. В первом случае происходит взрыв, а во втором взрыва нет, так как активных центров оказывается слишком мало.

Если помножим полученные числа на число Авогадро, т. е. на  $6 \cdot 10^{23}$ , то получим число активных молекул в одной грамма молекуле при разных температурах. При 590° их будет  $6 \cdot 10^{17}$ , а при 300° их меньше, а именно  $6 \cdot 10^{15}$ .

Если в реакции принимают участие только активные молекулы, то скорость ее будет пропорциональна не просто числу столкновений, а числу столкновений, умноженному на  $\frac{N_a}{N}$ . Отсюда получается формула Аррениуса для скорости реакции:

$$W = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \dots \dots \dots (3)$$

Константа  $A$  не является по существу величиной постоянной, так как зависит от температуры, но влияние температуры на константу столь незначительно по сравнению с величиной  $T$ , стоящей в показателе степени, что поправки к величине  $A$  можно отбросить и пользоваться формулой в таком виде, как она здесь написана.

Очевидно, если мы измерим скорость какой-нибудь реакции при двух различных температурах, то мы сможем вычислить энергию активации для данной реакции. Пусть, например, для температуры  $T_1$  скорость реакции равна  $W_1$ , а для температуры  $T_2$  равна  $W_2$ :

Тогда:

$$W_1 = K e^{-\frac{E_a}{RT_1}}; \quad W_2 = K e^{-\frac{E_a}{RT_2}}$$

$$\frac{W_1}{W_2} = e^{-\frac{E_a}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]}$$

$$\ln \frac{W_1}{W_2} = \frac{E_a}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] = \frac{E_a}{R} \left[ \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right]$$

Отсюда:

$$E_a = \frac{R \ln \frac{W_1}{W_2} T_1 T_2}{T_1 - T_2} \dots \dots \dots (4)$$

Здесь  $\ln$  — знак натурального логарифма. Чтобы перейти к десятичным логарифмам, надо натуральный логарифм умножить на 2,3.

Газовая постоянная  $R = 1,99$  кал./ $1^\circ\text{C}$ . Подставив эти числа в предыдущую формулу и перемножив, получаем:

$$E_a = \frac{4,57 \lg \frac{W_1}{W_2} T_1 T_2}{T_1 - T_2} \dots \dots \dots (5)$$

По этой формуле обыкновенно вычисляют энергию активации.

Итак, для того, чтобы произошла химическая реакция в системе, находящейся в ложном равновесии, необходимо появление в ней активных молекул, имеющих избыточную энергию.

Здесь необходимо отметить одно очень интересное наблюдение, сделанное сравнительно недавно. Оказывается, не только активные молекулы вызывают химическую реакцию, но и свободные атомы, не успевшие соединиться в молекулу и содержащие благодаря этому избыточную энергию. Так например, Габеру и Оппенгеймеру<sup>(2)</sup> удалось при помощи атомного водорода зажечь при сравнительно низкой температуре, а именно около  $280^\circ$ , смесь водорода с кислородом, находящуюся в разреженном состоянии ( $P \cong 150$  мм). При помощи атомного кислорода Налбандяну<sup>(3)</sup> также удалось вызвать взрыв гремучей смеси водорода с кислородом даже при комнатной температуре.

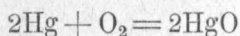
Рассмотрим теперь источник энергии, вызывающий появление активных молекул. Они могут возникнуть не только под влиянием тепла, но и других видов энергии. Так например, молекулы водорода и хлора, находящиеся в смеси в ложном равновесии, могут вступить в химическую реакцию под влиянием лучей света определенной длины волны.

В этом случае активация происходит, согласно теории Эйнштейна, при поглощении кванта лучистой энергии  $h\nu$  ( $h$  — постоянная Планка, равная  $6,55 \cdot 10^{-27}$  эрг. сек.;  $\nu$  — частота колебаний, получаемая при делении скорости света  $c$  на длину волны  $\lambda$ . Таким образом:  $\nu = \frac{c}{\lambda}$ ).

Подобного рода химические процессы, происходящие под влиянием лучистой энергии, получили название «фотохимических реакций». Они возникают при действии на реагирующие вещества лучей света определенной длины волны. Так например, образование фосгена ( $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ ) происходит при действии на смесь окиси углерода с хлором лучей света, длина волны которых, примерно, 4000—4360 Å.

Очень интересные опыты, связанные с фотохимическими процессами, проведены были Загулиным и Лейпунским.<sup>(4)</sup> Они освещали лучами света от ртутной дуги находящуюся в реакционном сосуде

и нагретую до 250—300° смесь паров ртути с кислородом. Без воздействия лучистой энергии, вызывающей активацию молекул ртути, реакция не происходила. Как только реакционный сосуд освещался лучами ртутной дуги, тотчас же под влиянием интенсивной линии ртути 2537 Å возникала реакция по следующему уравнению:



Изучая механизм фотохимических реакций, Эйнштейн установил закон, согласно которому при фотохимических процессах каждая вступающая в реакцию молекула поглощает один квант лучистой энергии. Так как граммолекула вещества содержит  $606 \cdot 10^{21}$  молекул, то для того, чтобы в реакцию вступили все молекулы, они должны по закону Эйнштейна поглотить  $606 \cdot 10^{21}$  квант лучистой энергии. Когда был исследован более широкий ряд фотохимических реакций, то установлены были отклонения от этого закона, как в сторону уменьшения числа прореагировавших молекул, по сравнению с затраченными квантами лучистой энергии, так и в сторону значительного увеличения. Так например, поглощение смесью водорода с хлором, только одного кванта лучистой энергии при длине волны 4000—4360 Å может вызвать реакцию не одной, а примерно 100 000 молекул. Реально это проявляется в том, что частичное освещение сосуда, содержащего смесь  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$  лучами указанной длины волны возбуждает столь огромное число молекул, что реакция заканчивается в крайне незначительный промежуток времени (доли секунды), т. е. происходит взрыв. Не надо забывать, что эта чисто фотохимическая реакция является в то же время типичной реакцией горения.

Дальнейшее изучение фотохимической реакции между водородом и хлором дало возможность установить появление в реакционной смеси во время протекания химического процесса свободных атомов как водорода, так и хлора. Итак, теория Эйнштейна требовала поправки: один квант лучистой энергии в реакции между  $\text{H}_2$  и  $\text{Cl}_2$  вместо одной реагирующей молекулы давал примерно 100 000. Объяснение этому явлению дал в 1913 г. Боденштейн. (5) Разбирая механизм химического процесса, происходящего между молекулами водорода и хлора под влиянием лучистой энергии, Боденштейн разработал новую теорию для таких быстро протекающих химических реакций. Согласно этой теории возбужденная молекула, вступая в химическую реакцию, дает новые возбужденные молекулы, которые, прореагировав, дают, в свою очередь, ряд новых возбужденных молекул, последние — новый ряд и т. д.

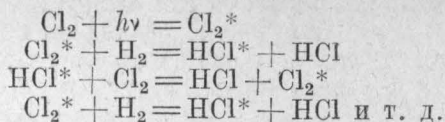
Такого рода химические реакции получили название «цепных реакций».

Вот как можно себе представить, пользуясь теорией Боденштейна, механизм цепной реакции между молекулами водорода и хлора при поглощении ими кванта лучистой энергии.

Боденштейн считал, что из двух образующихся молекул хлороводорода лишь одна является активированной ( $\text{HCl}^*$ ).

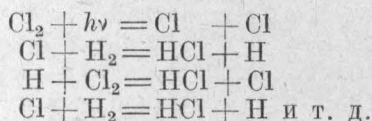


Схема Боденштейна:

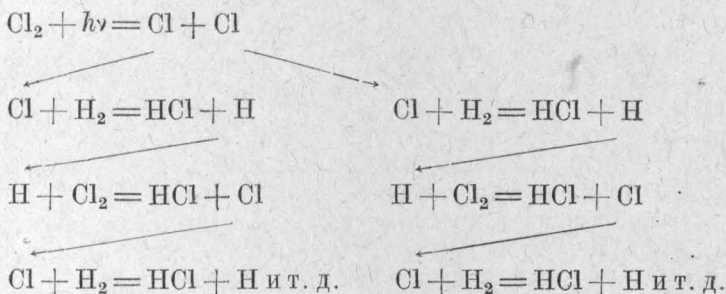


Несколько иначе объясняет механизм этого процесса Нернст, <sup>(6)</sup> который считал, что активирование молекул хлора квантом лучистой энергии вызывает ее распад на атомы. Схема Нернста, развиваемая дальше другими учеными, является более вероятной ввиду того, что в зоне реакции между водородом и хлором обнаружены как свободные атомы водорода, так и хлора.

Схема, предложенная Нернстом:



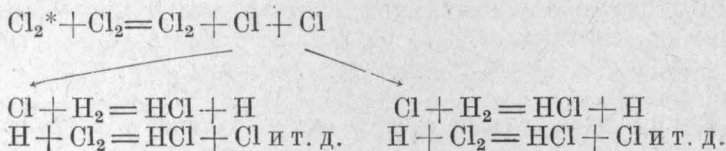
Чтобы нагляднее представить себе образование цепей, эту схему можно изобразить в следующем виде:



Продолжение одной цепи

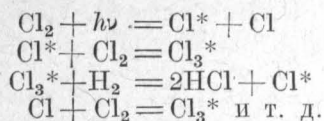
Продолжение другой цепи

Возможен и такой случай, что активированная светом молекула хлора не распадается сама, а вызывает распад на атомы той молекулы, с которой она соударяется. Тогда механизм реакции можно изобразить так:



Такие же цепи образуют остальные атомы хлора, появившиеся в атомном состоянии, благодаря распаду на атомы активированной молекулы хлора. Подобный распад происходит при столкновении активной молекулы хлора с другими не активными молекулами, причем безразлично, будут ли это молекулы хлора или водорода.

По схеме, предложенной Кремером (?), образовавшийся при распаде активный атом хлора соединяется с молекулой хлора и дает начало цепи:



Все эти схемы показывают, что образование цепей в реакции между водородом и хлором может идти разными путями.

Не менее сложными являются те процессы горения, в которых принимают участие молекулы кислорода.

Ввиду того, что кинетика цепных реакций в настоящее время получила широкую разработку и имеет громадное значение при объяснении горения и взрывов как газовых смесей, так и взрывчатых веществ, мы остановимся теперь на этой теории подробнее.

Первая попытка применить цепную теорию к тепловым реакциям была сделана Христиансенем и Крамерсом в 1923 г. Затем в 1927 г. теория цепных реакций была широко развита и подтверждена многочисленными работами, с одной стороны школы академика Н. Н. Семёнова в Ленинградском институте химической физики, а с другой стороны в лаборатории Кембриджского университета школой Гиншельвуда. Надо заметить, что основные положения теории были установлены советскими физико-химиками года на два раньше английских.

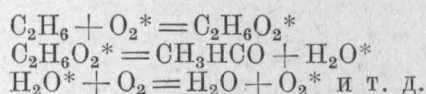
Основная мысль теории цепных реакций заключается в следующем.

Если происходит элементарная реакция, то в результате ее выделяется энергия, равная  $E + Q$ , где  $Q$  — теплота реакции, а  $E$  — энергия активации. Эта энергия в первый момент связана с продуктами реакции. Затем, после нескольких столкновений, происходящих между молекулами, она может рассеяться и перейти в нагрев всего газа. Но может быть и такой случай, когда эта энергия перейдет при столкновении к одной или нескольким молекулам реагирующих газов, а благодаря этому появится в смеси одна или несколько активных молекул. Если в результате одной прореагировавшей молекулы получается только одна активная молекула, то Максвелл-Больцмановское распределение независимо от скорости реакции не нарушается. Если же вместо одной активной молекулы получается несколько, или, как говорят, происходит разветвление цепей, то активных молекул может получиться гораздо больше, чем требуется по уравнению Максвелла-Больцмана и процесс образования активных молекул может идти настолько быстро, что процесс выравнивания за ним не поспевает и прежнее распределение энергии не восстанавливается.

Появившиеся активные молекулы в дальнейшем могут иметь различную судьбу. Некоторые из них могут прореагировать, столкнувшись с молекулой второго компонента реакции, а остальные непроизводительно растеряв свою избыточную энергию, сделаются неактивными. Это будет в том случае, когда активные молекулы по частям или сразу отдадут свою избыточную энергию либо газообразным молекулам, не принимающим участие в реакции, либо молекулам, являющимся продуктами реакции, либо стенкам сосуда. Прореагировавшая

же молекула может или создать после себя одну новую активную молекулу, или несколько активных молекул, или же не создать таковых. В первом случае говорят, что цепь продолжается, во втором разветвляется, т. е., кроме продолжения главной цепи, получается одна или несколько боковых цепей, разветвлений. В последнем случае цепь обрывается.

Если активная молекула реагирует и в результате реакции активный центр восстанавливается, то это еще не значит, что активным центром является продукт реакции. Энергия активной молекулы действительно переходит при реакции к молекуле продукта реакции, но эта энергия обыкновенно должна еще несколько раз перейти от одной молекулы к другой, прежде чем активный центр восстановится. Например, можно предположить, что окисление этана выражается следующей цепью:



Знак \* обозначает активную молекулу.

Активная молекула кислорода, реагируя, образует активную молекулу перекиси, а перекись — активную молекулу воды и только после этого восстанавливается активная молекула кислорода. Это и будет одно звено цепи, так как за одно звено считается вся цепочка, протекающая до восстановления прежнего активного центра:



Как как в дальнейшем нам придется встретиться с понятием вероятности, то напомним здесь определение этого понятия, а также одну теорему, которой нам придется пользоваться.

Вероятностью называется отношение числа случаев, благоприятствующих ожидаемому событию, к общему числу случаев. В колоде 52 карты и по четыре карты каждого названия. Вероятность того, что вынутая карта будет девятка, равна  $\frac{4}{52} = \frac{1}{13}$ , так как в колоде четыре девятки различных мастей, а в нашем вопросе не важно, какой масти будет девятка.

Если мы захотим вычислить вероятность появления девятки пик, то мы можем это рассматривать как сложное событие, т. е. как появление девятки вообще, а затем именно пиковой. Вероятность появления девятки равно  $\frac{1}{13}$ , но девятки могут быть четырех мастей, значит вероятность появления именно пиковой девятки в четыре раза меньше, чем вообще девятки. Следовательно, вероятность появления девятки надо разделить на 4 или умножить на  $\frac{1}{4}$ . Получим  $\frac{1}{13} \cdot \frac{1}{4} = \frac{1}{52}$ . Заметим, что  $\frac{1}{4}$  есть вероятность появления одной из четырех мастей. Таким образом, вероятность сложного события равна произведению вероятностей событий, его составляющих. Мы, конечно, могли бы иначе вычислить вероятность появления девятки пик. Девятка пик

в колоде одна, следовательно, вероятность ее появления равна  $\frac{1}{52}$ .

Предположим, у нас имеется  $n$  активных центров. Некоторые из них погибнут, а некоторые прореагируют. Центры второго порядка опять-таки могут прореагировать и либо дать новые центры, либо погибнуть. В результате этого процесса образуется несколько цепей с различным числом звеньев и в конце концов процесс закончится. Рассмотрим случай, когда цепи не разветвляются. Если произошло при этом  $a$  реакций, то отношение числа реакций, в результате которых появился новый центр, а таких реакций будет  $a$ , к общему числу центров  $n + a$ , называется вероятностью появления нового звена цепи или вероятностью продолжения цепи. Обозначим эту величину буквою  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{a}{n + a}$$

Теперь, если сосчитаем число обрывов цепи, а их будет  $n$ , так как все цепи закончились и не разветвлялись, и возьмем отношение этого числа к общему числу центров, то получим число, которое будем называть вероятностью обрыва цепи и обозначим его буквою  $\beta$ :

$$\beta = \frac{n}{n + a}$$

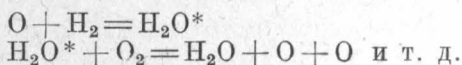
Очевидно что:

$$\alpha + \beta = \frac{a}{n + a} + \frac{n}{n + a} = 1$$

или

$$\beta = 1 - \alpha$$

Иногда в результате реакции одного активного центра могут получиться два или больше активных центров, например:



Молекула кислорода при взаимодействии с активной молекулой воды, распадается на два атома, обладающие большим запасом энергии. Поэтому молекулы воды, образующиеся при последующих реакциях этих атомов с молекулами водорода, являются снова активными. Здесь активным центром был атом кислорода и в результате реакции получилось два атома кислорода. В таких случаях говорят, что происходит разветвление цепей.

Если из одного активного центра получилось два, то один из новых центров мы будем считать продолжением цепи, а другой разветвлением. Если из одного центра получаются три, два центра будем считать за два разветвления. Если сосчитаем число всех разветвлений в цепях и разделим на общее число центров, то получим вероятность разветвления цепи. Обозначим ее буквою  $\delta$ .

Обрыв — это прекращение развития цепи, разветвление же, наоборот, создает новый центр развития цепи; следовательно, одно разветвление компенсирует один обрыв, и разность  $(\beta - \delta)$  даст нам так



называемую эффективную вероятность обрыва цепи. Если мы ее примем за вероятность обрыва цепи, то можем не считаться с разветвлениями (конечно, если  $\beta > \delta$ ). Вычислим вероятность того, что цепь будет иметь  $S$  звеньев, т. е. центр возродится  $S - 1$  раз, так как последнее из  $S$  звеньев останется без регенерации. Вероятность того, что цепь будет иметь 1 звено  $= \alpha$ . Цепь в два звена есть сложное событие и так как вероятность появления нового звена будет опять  $\alpha$ , то вероятность цепи из двух звеньев будет  $\alpha^2$ , из трех  $\alpha^3$  и т. д., а из  $S - 1$  звеньев  $\alpha^{S-1}$ . Вероятность же обрыва мы знаем:

$$\beta = 1 - \alpha$$

Таким образом, вероятность цепи в  $S$  звеньев можно выразить так:

$$P_s = \alpha^{s-1}(1 - \alpha) \dots \dots \dots (6)$$

Пусть у нас будет  $n_1$  цепей в 1 звено,  $n_2$  в 2,  $n_3$  в 3....  $n_s$  в  $S$  звеньев. Вычислим среднее число звеньев цепи, если всего цепей  $N$ . Сумма звеньев во всех цепях будет равняться:

$$1n_1 + 2n_2 + 3n_3 + \dots + Sn_s$$

а среднее число звеньев равно:

$$\frac{1n_1 + 2n_2 + \dots + Sn_s}{N} = 1 \frac{n_1}{N} + 2 \frac{n_2}{N} + \dots + S \frac{n_s}{N}$$

Легко заметить, что среднее число звеньев будет равно сумме произведений из числа звеньев в цепи на ее вероятность, т. е.:

$$1 \cdot P_1 + 2P_2 + \dots + SP_s$$

Здесь  $P_1 = \frac{n_1}{N}$ ,  $P_2 = \frac{n_2}{N}$  .... будут вероятности образования цепей в одно звено, два и т. д.

Возьмем и просуммируем этот ряд до бесконечности. Тогда среднее число звеньев в цепи или средняя длина цепи  $V$  будет равна:

$$V = \sum_{s=1}^{s=\infty} SP_s = \sum_{s=1}^{s=\infty} S\alpha^{s-1}(1 - \alpha)$$

Вычислим эту сумму. Для этого будем давать для  $S$  ряд последовательных значений, начиная с 1, и умножать на  $(1 - \alpha)$ . Тогда получим:

$$1 - \alpha + 2\alpha - 2\alpha^2 + 3\alpha^2 - 3\alpha^3 + 4\alpha^3 - 4\alpha^4 \dots = 1 + \alpha + \alpha^2 + \alpha^3 \dots$$

Так как  $\alpha < 1$ , то это будет бесконечно убывающая геометрическая прогрессия и ее сумма выразится следующим равенством:

$$V = \frac{1}{1 - \alpha} = \frac{1}{\beta} \dots \dots \dots (7)$$

Если скорость образования активных центров вследствие теплового движения равна  $n_0$  в секунду, а средняя длина цепи  $\frac{1}{1 - \alpha}$ , то

скорость реакции, т. е. число активных центров, прореагировавших в 1 сек.,  $W$  равна

$$W = \frac{n_0}{1-\alpha} = \frac{n_0}{\beta} \dots \dots \dots (8)$$

Разберем теперь случай, в котором цепи разветвляются. Определим скорость возрастания концентрации активных центров со временем. Пусть вследствие теплового движения ежесекундно зарождается  $n_0$  активных центров. Вероятность исчезновения активного центра (обрыва цепи)  $\beta$ . Среднее время жизни активного центра обозначим  $\Delta\tau$ . Этим знаком мы обозначим тот промежуток времени, за который в среднем образуется или обрывается одно звено. Тогда в одну секунду оборвется  $\frac{\beta n}{\Delta\tau}$  звеньев. Точно также, если вероятность разветвления  $\delta$ , то в одну секунду произойдет  $\frac{\delta n}{\Delta\tau}$  разветвлений.

Очевидно, скорость изменения концентрации активных центров  $\frac{dn}{dt}$  будет равняться сумме скорости образования активных центров, вызванных тепловым движением, и скорости разветвления минус скорость обрывов. Таким образом, получим уравнение:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 - \frac{\beta n}{\Delta\tau} + \frac{\delta n}{\Delta\tau}$$

или

$$\frac{dn}{dt} = n_0 - \frac{\beta - \delta}{\Delta\tau} n \dots \dots \dots (9)$$

Обозначим  $\frac{\beta - \delta}{\Delta\tau}$  через  $\varphi$ . Тогда:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 - \varphi n \dots \dots \dots (10)$$

Интегрируя уравнение (10) получим:

$$\int \frac{dn}{n_0 - \varphi n} = \int dt; \quad \int \frac{d - \varphi n}{n_0 - \varphi n} = -\varphi \int dt$$

$$\ln(n_0 - \varphi n) = -\varphi t + c$$

$$n_0 - \varphi n = e^{-\varphi t + c}; \quad n = \frac{n_0 - e^{-\varphi t + c}}{\varphi} \dots \dots \dots (11)$$

Чтобы исключить произвольную постоянную, введем граничные условия на основании следующих соображений. Буквой  $n$  мы обозначили число активных центров, появившихся во время реакции. Следовательно, в момент начала реакции их не было и как граничные условия мы можем принять:

$$n = 0, \text{ при } t = 0$$

подставив эти значения в уравнение (11) получим:

$$e^c = n_0 \dots \dots \dots (12)$$

и далее, из (11) получим

$$n = \frac{n_0}{\varphi} (1 - e^{-\varphi t}) \dots \dots \dots (13)$$

Подставив для  $\varphi$  значение  $\frac{\beta - \delta}{\Delta\tau}$ , придадим решению вид:

$$n = \frac{n_0 \Delta\tau}{\beta - \delta} \left( 1 - e^{-\frac{\beta - \delta}{\Delta\tau} t} \right) \dots \dots \dots (14)$$

для случая  $\beta > \delta$  и

$$n = \frac{n_0 \Delta\tau}{\delta - \beta} \left( e^{\frac{\delta - \beta}{\Delta\tau} t} - 1 \right) \dots \dots \dots (15)$$

для случая  $\delta > \beta$ .

В последнем равенстве, ввиду того, что величина  $\Delta\tau$  очень мала, величина  $e^{\frac{\delta - \beta}{\Delta\tau} t}$  по сравнению с единицей будет очень большим числом. Поэтому мы, не делая большой ошибки, отбросим единицу и заменим последнее уравнение (15) следующим приближенным:

$$n = \frac{n_0 \Delta\tau}{\delta - \beta} e^{\frac{\delta - \beta}{\Delta\tau} t} \dots \dots \dots (16)$$

Мы знаем, что скорость реакции, т. е. число активных центров, прореагировавших за время  $\Delta\tau$ , будет:

$$W = \frac{n}{\Delta\tau}$$

Подставляя величину  $n$  из уравнений (14) и (16) и обозначив абсолютную величину  $\frac{\delta - \beta}{\Delta\tau}$  через  $\varphi$ , получим следующие выражения для скорости реакции:

$$W = \frac{n_0}{\varphi \Delta\tau} (1 - e^{-\varphi t}) \quad \text{при } \beta > \delta \dots \dots \dots (17)$$

и

$$W = \frac{n_0}{\varphi \Delta\tau} e^{\varphi t} \quad \text{при } \delta > \beta \dots \dots \dots (18)$$

Количество же прореагировавшего вещества найдем по формуле

$$\begin{aligned} x &= \int_0^t W dt \\ x &= \frac{n_0}{\varphi \Delta\tau} \left( \int_0^t dt - \int_0^t e^{-\varphi t} dt \right) = \frac{n_0}{\varphi \Delta\tau} \left( t + \frac{1}{\varphi} \cdot e^{-\varphi} \right)_0^t \\ x &= \frac{n_0}{\varphi \Delta\tau} \left( t - \frac{1}{\varphi} + \frac{1}{\varphi} \cdot e^{-\varphi t} \right) \quad \text{при } \beta > \delta \dots \dots (19) \end{aligned}$$

Для второго случая, пользуясь приближенной формулой (18), получаем:

$$x = \frac{n_0}{\varphi \Delta \tau} \int_0^t e^{\varphi t} dt \text{ или } x = \frac{n_0}{\varphi^2 \Delta \tau} e^{\varphi t} \dots \dots \dots (20)$$

Если цепи как начинаются, так и обрываются в объеме газа, а стенки ни в возникновении, ни в обрыве цепей роли не играют, то скорость реакции не зависит от размеров сосуда.

Если цепи обрываются на стенках, то размеры сосуда влияют на скорость реакции. Н. Н. Семенов (3) показал, что в этом случае средняя длина цепи, а следовательно и скорость, пропорциональны квадрату расстояния между плоскостями, для случая бесконечного слоя, и квадрату диаметра, для цилиндрического и сферического сосуда. Если цепи обрываются и на стенках и в объеме, то зависимость получается более сложная (3).

Если к смеси реагирующих между собой газов прибавить инертного газа, то длина будет увеличиваться и, следовательно, будет увеличиваться и скорость реакции. Это объясняется тем, что столкновения возбужденных молекул с молекулами инертного газа будут затруднять диффузию цепей к стенкам и как бы защищать цепи от обрывов.

Вычислим длину разветвленной цепи, предположив сперва, что цепи не обрываются на стенках. Длина неразветвленной цепи нами уже была вычислена:  $\nu = \frac{1}{\beta} [\text{см} \cdot (^\circ)]$ . Там же было указано, что разветвления компенсируют обрывы. Если теперь мы возьмем вместо величины  $\beta$  разность  $(\beta - \delta)$ , где  $\delta$  — вероятность разветвления, то можем правильно вычислить длину цепи, считая, что разветвлений нет, а вероятность обрывов равна  $\beta - \delta$ . В этом случае средняя длина цепи будет:

$$\nu' = \frac{1}{\beta - \delta}$$

Если в этом уравнении вместо  $\beta$  поставить ее значение  $\beta = \frac{1}{\nu}$ , где  $\nu$  — средняя длина цепи, которая была бы если бы разветвлений не было, то получим:

$$\nu' = \frac{1}{\frac{1}{\nu} - \delta} = \frac{\nu}{1 - \nu\delta}$$

Тогда для скорости реакции получим следующее выражение:

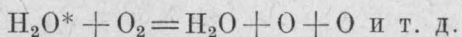
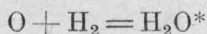
$$W = n_0 \nu' = \frac{n_0 \nu}{1 - \nu\delta} \dots \dots \dots (21)$$

$\beta$  и  $\delta$  зависят от температуры и давления. При некоторых условиях  $\beta - \delta$  может сделаться равным 0. Следовательно, длина цепи становится бесконечной. Тем более это имеет место, если  $\beta - \delta < 0$ . Это соответствует взрыву.



Рассмотрим интересный случай так называемых сплошь разветвленных цепей, когда на каждом звене происходит разветвление или же звено гибнет (рис. 13).

Такую цепь можно предположить, например, для реакций между  $H_2$  и  $O_2$ :



Далее два кислородных атома дадут две активные молекулы воды и каждая из них может или расщепить молекулу кислорода и дать два активных атома кислорода, т. е. раздвоить цепь, или же рассеять энергию и оборвать цепь. В этом случае:

$$\delta = \alpha = 1 - \beta$$

$$\nu' = \frac{1}{2\beta - 1} = \frac{\nu}{1 - \nu(1 - \beta)} \text{ и } W = \frac{n_0}{2\beta - 1} \cdot \dots \dots \dots (22)$$

Теперь разберем случай разветвления цепей, когда цепи обрываются только на стенках. Если цепи обрываются только на стенке, то от каждого активного центра тянется цепь до стенки. Следовательно, чем ближе центр к стенке и чем короче цепь, тем больше вероятность обрыва цепи на данном звене. Если средняя длина неразветвленной

цепи  $\nu$ , то вероятность гибели ее на данном звене  $\beta = \frac{1}{\nu}$  и скорость реакции будет:

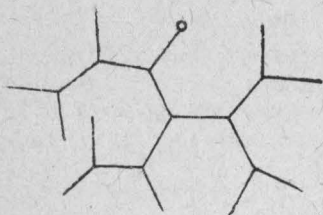


Рис. 13.

$$W = \frac{n_0}{\beta - \delta} = \frac{n_0}{\frac{1}{\nu_1} - \delta} = \frac{n_0 \nu_1}{1 - \delta \nu_1} \cdot \dots (23)$$

Если  $\nu_1$  пропорционально квадрату диаметра сосуда, т. е.  $\nu_1 = a d^2$ , где  $a$  — некоторый коэффициент, а  $d$  — диаметр сосуда, то:

$$W = \frac{n_0 a d^2}{1 - \alpha \delta d^2} \cdot \dots \dots \dots (24)$$

Из этого равенства видно, что скорость будет возрастать не пропорционально квадрату диаметра сосуда, а скорее.

Теперь допустим, что цепи обрываются и на стенках и в объеме.

Этот случай отличается от предыдущего только тем, что в знаменателе надо прибавить вероятность обрыва в объеме  $\beta_2$ . Буквой  $\nu_1$  обозначим длину цепи, которая была бы при  $\beta_2 = 0$ ;  $\nu_2$  — длину цепи, которая была бы, если бы обрывов на стенках не было. Тогда:

$$\nu_2 = \frac{1}{\beta_2} \text{ и } \beta_2 = \frac{1}{\nu_2}$$

Скорость же реакции выразится:

$$W = \frac{n_0}{\frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2} - \delta} \dots \dots \dots (25)$$

Условие перехода к нестационарному режиму самоускоряющейся реакции будет:

$$\frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2} - \delta = 0 \quad \text{или} \quad \left( \delta - \frac{1}{v_2} \right) v_1 = 1$$

Что же может служить доказательством цепного характера той или иной реакции? Акад. Н. Н. Семенов (3) приводит таких доказательств семь.

I. Наиболее несомненным доказательством цепного характера реакции является квантовый выход, который дает нижнюю границу длины цепи. При отсутствии цепей, на один квант должна приходиться одна реакция.

II. Наличие нижнего предела давления для воспламенения, или наличие некоторых критических условий (давление, диаметр сосуда и т. п.), когда реакция, самоускоряющаяся по закону  $W = Ae^{\varphi\tau}$ , резко прекращается.

III. Угнетающее действие стенок сосуда, т. е. ускорение реакции при увеличении размеров сосуда и разбавлении инертными газами.

IV. Сильное влияние в ту или другую сторону на скорость реакции ничтожных примесей.

V. Наличие периода индукции и вообще развитие реакции во времени по кривым типа  $1 - e^{-\varphi\tau}$  или  $e^{\varphi\tau}$  (явная зависимость скорости от времени).

Таблица 21

Окисляемое вещество	Типы доказательств по приведенному перечню							
	I	II	III	IV	V	—	VII	VIII
Фосфор . . . . .	I	II	III	IV	V	—	VII	VIII
Фосфин . . . . .	—	II	III	IV	—	—	VII	VIII
Сера . . . . .	—	II	—	IV	—	—	VII	—
Водород . . . . .	I	II	III	IV	V	—	VII	VIII
Оксись углерода . . . . .	I	II	III	IV	—	—	VII	—
Сероводород . . . . .	—	—	III	—	V	—	—	—
Сероуглерод . . . . .	—	II	III	IV	—	—	VII	—
Сероокись углерода . . . . .	—	—	III	—	V	—	—	—
Метан . . . . .	—	—	III	IV	V	—	—	—
Этан . . . . .	—	II?	III	IV	V	—	—	—
Пропан . . . . .	—	—	—	—	V	—	—	—
Пентан . . . . .	—	—	—	—	V	—	—	—
Ацетилен . . . . .	—	II?	—	IV	V	—	VII	VIII
Этилен . . . . .	—	—	—	IV	V	—	VII	VIII
Альдегиды . . . . .	I	—	III	IV	V	—	VII	VIII

VI. Ненормально большое значение  $B$  в выражении скорости мономолекулярной реакции  $W = Be^{-\frac{E}{RT}}$ . Например, когда  $B$  достигает порядка  $10^{20}$ .

VII. Всякие резкие отклонения хода реакции от классических законов. Например, сильное отклонение от температурного закона Аррениуса реакции  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ .

VIII. Косвенные доказательства, основанные на том, что наблюдаемые кинетические закономерности лучше всего объясняются, исходя из цепной схемы.

Приведем из таблицы, составленной Н. Н. Семеновым, часть, относящуюся к окислительным реакциям (табл. 25). В таблице указано, какие доказательства подтверждают цепной характер окисления того или другого вещества.

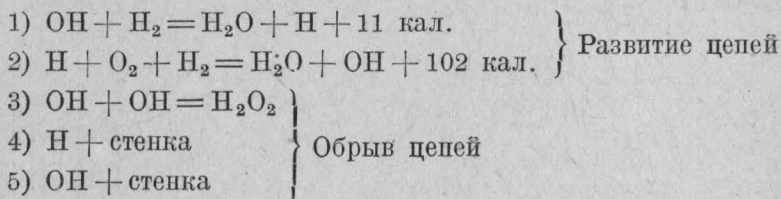
## 2. МЕХАНИЗМ СГОРАНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ И ЖИДКИХ ВЕЩЕСТВ

Как происходит между молекулами процесс горения точно не известно. Разберем горение водорода в воздухе. Несмотря на то, что явление это давно известно и подробно изучено, однако, механизм этой реакции мы точно не знаем. До сих пор проводятся очень интересные исследования в этом направлении как у нас, так и за границей.

Тщательное изучение спектра пламени горящего водорода и водород-содержащих соединений дало возможность Ливингу и Дьюару, а также Хеггину (13) обнаружить полосы, которые, как показал Кембл, (14) принадлежат свободному гидроксилу OH. Дальнейшие исследования спектра пламени водорода, проведенные Кондратьевым и Зискиным, (15) показали, что главным источником гидроксильных групп OH, находящихся в зоне пламени водорода, являются реакционные цепи, и что гидроксильные группы образуются, таким образом, под влиянием происходящего в пламени химического процесса, а не являются продуктом термической диссоциации образующихся молекул воды. В настоящее время на основании ряда работ, относящихся к изучению пламени водорода, можно сделать вывод, что в зоне пламени горящего водорода присутствуют: гидроксильные группы, свободные атомы водорода и, весьма вероятно, свободные атомы кислорода.

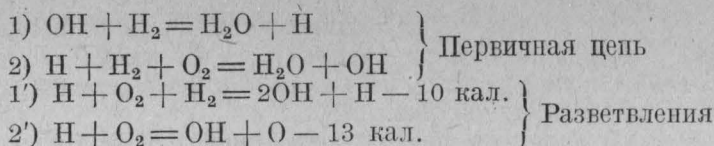
Для объяснения механизма горения водорода предложены были различные схемы.

I. Наиболее признана в настоящее время цепная схема Габера, (16) которая заключается в следующем:

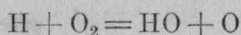


Однако, расчеты показывают, что при высоких температурах ее нельзя считать удовлетворительной.

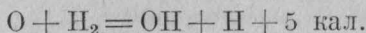
Семенов предполагает, что в таких случаях должны происходить разветвления цепей, которые можно представить по Габеру так:



Так как первый тип разветвлений связан с тройным соударением, то все разветвления можно считать происходящими по реакции:



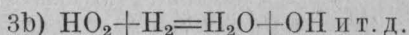
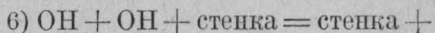
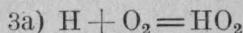
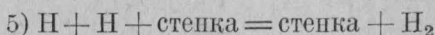
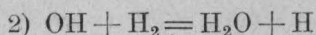
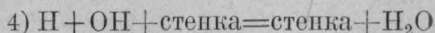
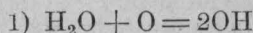
и затем



Имеются и другие схемы этого процесса. По мнению М. Претра <sup>(203)</sup> цепные реакции могут проходить по следующим уравнениям:

Образование цепей в пространстве

Обрыв цепей у стенок сосуда



Образовавшаяся на стенках перекись водорода при дальнейшем распаде может дать начало новой цепи:

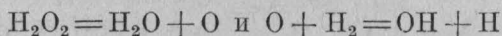


Схема Кистяковского: <sup>(17)</sup>

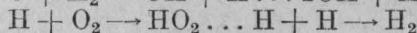
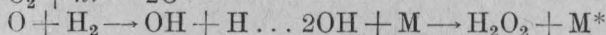
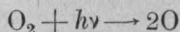


Схема Бэтса и Лавина: <sup>(18)</sup>

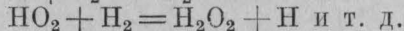
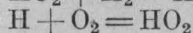
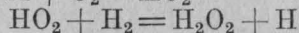
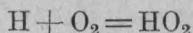
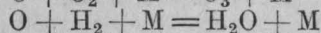
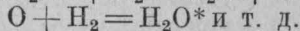
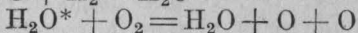
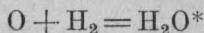


Схема Семенова: <sup>(3)</sup>



Буквой М обозначены стенки реакционного сосуда. Во многих приведенных схемах имеются перекисные соединения или в виде  $\text{H}_2\text{O}_2$  или  $\text{HO}_2$  или  $\text{O}_3$ .

Дальнейшие исследования в области горения и взрывов, настойчиво проводимые целым рядом ученых, надо надеяться, внесут окон-



чательную ясность в представление тех процессов, которые протекают при горении водорода и явлении взрыва гремучих смесей.

Область самовоспламенения смеси водорода с кислородом в координатах  $P$ ,  $T$  изображена на рис. 14.

Рис. 14, *а* представляет вид области, полученной Диксоном, рис. 14, *б* — Загулиным и Ковальским<sup>(3)</sup>.

Как видно на рис. 14, *а*, кривая сначала поднимается, а затем несколько отклоняется к оси ординат. Таким образом, максимум температуры самовоспламенения лежит при 1000 мм и равен  $580^\circ$ . При более высоких давлениях температура самовоспламенения несколько ниже. На рис. 14, *б* показана еще кривая  $HS$ , открытая Загулиным и Ковальским, которая представляет собой нижний предел самовоспламенения. Таким образом, область самовоспламенения вдается как бы полуостровом и точка  $H$  соответствует минимальной температуре, ниже которой смесь  $2H_2 + O_2$  уже не может самовоспламеняться ни при

каком давлении. Эта температура равна  $440^\circ$  и она наблюдается только при единственном давлении, равном 9 мм. При понижении давления меньше 9 мм, температура будет расти по кривой  $HS$ .

При давлениях несколько выше минимальных смесь горит, но так как реакция сопровождается уменьшением числа молекул, то

давление постепенно понижается, и когда дойдет до  $P_{min}$ , горение прекращается самой собой. Горение окиси углерода во многих чертах напоминает горение водорода.

Верхний предел изменяется с температурой по уравнению:

$$\lg P_2 = -\frac{A}{T} + B \quad P_2 = ae^{-\frac{E}{RT}}$$

где

$$A = 7600; B = 10,5; a = 3,2 \cdot 10^{10}; E = 35\,000$$

Нижний предел сильно зависит от состояния стенок сосуда.

Присутствие влаги очень сильно влияет на скорость реакции, но на область воспламенения влияния не оказывает.

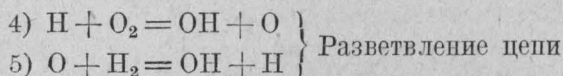
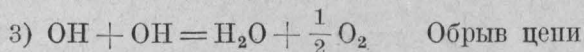
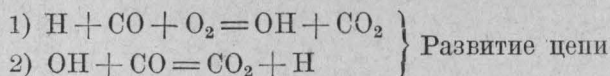
Скорость реакции вне пределов воспламенения незначительна. Выше верхнего предела реакция происходит только в присутствии влаги и скорость стремится к нулю при высушивании смеси.

При горении сухой окиси углерода наблюдается сильное излучение инфракрасной радиации, от 2 до 25% всей энергии реакции.

Присутствие водяного пара сильно снижает радиацию и вместе с тем повышается скорость реакции. Не только вода, но и другие вещества, содержащие водород, действуют подобным же образом, например,  $C_2H_6$ ,  $CHCl_3$  и т. д.

Ввиду того, что скорость реакции окиси углерода с кислородом значительно больше в присутствии водорода, чем чистой сухой смеси, для этих двух случаев приходится давать различные цепные схемы.

Габер дал следующую схему горения в присутствии водорода:

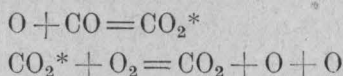


Семенов считает, что большую скорость при высокой температуре можно объяснить, если вместо тройных столкновений допускать двойные, т. е. преобладанием 2-й и 4-й реакции.

Как видно из этой схемы, водородный атом все время восстанавливается и служит катализатором реакции. Поэтому понятно, что чем меньше примесь водорода или воды, тем меньше скорость реакции.

Диксон нашел, что в хорошо высушенной смеси окиси углерода и кислородом воспламенение происходит лишь под влиянием очень мощной искры.

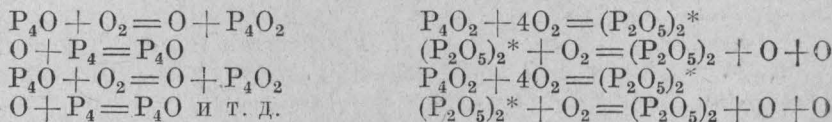
В отсутствии водорода Семенов предлагает следующую схему:



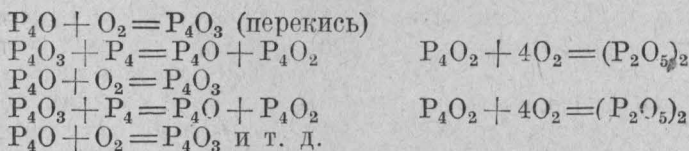
Присутствие возбужденных молекул  $\text{CO}_2$  объясняет интенсивную радиацию сухого пламени.

Появление при горении промежуточных продуктов обнаружено было многими исследователями. Так например, при горении фосфора первым промежуточным продуктом окисления является  $\text{P}_4\text{O}$ . Если ввести в уравнение реакции горения фосфора промежуточный окисел  $\text{P}_4\text{O}$ , то механизм его сгорания можно себе представить в виде следующих двух схем:

И с х е м а: <sup>(110)</sup>

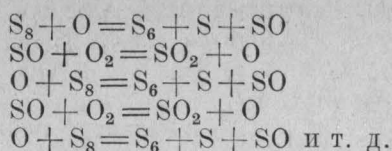


II с х е м а: <sup>(110)</sup>

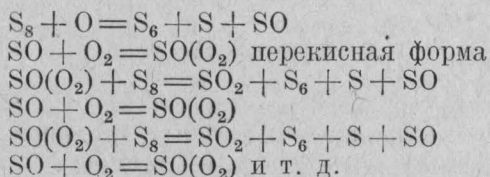


Появление при горении серы  $\text{SO}$ , продукта ее неполного сгорания, дает возможность также представить себе механизм сгорания серы по двум схемам:

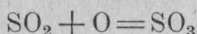
### И с х е м а:



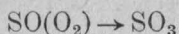
### II с х е м а:



При горении серы кроме сернистого газа всегда образуется некоторое количество серного ангидрида. Образование серного ангидрида для первой схемы можно представить себе происходящим по следующему уравнению:



Если принять вторую схему, то образование серного ангидрида легко себе представить как переход перекисной формы  $SO(O_2)$  в серный ангидрид:



### Горение углеводородов

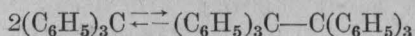
Горение углеводородов является чрезвычайно сложным процессом, так как оно протекает через целый ряд последовательных стадий. При этом образуются многочисленные более или менее стойкие промежуточные продукты. Несмотря на громадное количество исследований по горению углеводородов и большую литературу, вопрос этот еще нельзя считать выясненным.

Для того, чтобы выявить, через какие промежуточные стадии протекает сгорание углеводородов, было произведено много наблюдений в условиях медленного окисления. Это достигается или проведением процесса при низких температурах или разбавлением горючих газов инертными газами, или избытком того же самого горючего газа.

Между продуктами такого окисления, которое аналогично неполному горению, находятся: оба окисла углерода, водород, водяной пар, спирты с тем же числом углеродных атомов, как и у окисляемого углеводорода, а также с меньшим числом, альдегиды, начиная от соответствующего углеводороду и с меньшим числом углеродных атомов, вплоть до формальдегида, жирные кислоты, сложные эфиры, кетоны и ряд нестойких перекисей различного состава, как например:  $RCO(OO)$ ;  $RCH_2OOH$ ; перкислоты  $RCO(OOH)$  и др. Кроме того, вполне доказано присутствие различных радикалов.

Еще не так давно существование свободных радикалов отрицалось химической наукой. Только в начале нашего столетия Гомберг до-

казал реальность их существования, синтезировав трифенилметил  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ , который находится в равновесии с гексафенил-этаном:



Вскоре был получен целый ряд подобных же соединений, но нас интересуют не эти соединения, у которых, хотя и имеется одна свободная связь, но три другие настолько насыщены тяжелыми фенильными группами, что активность свободной связи сильно понижена. Эти соединения имели то значение, что показали реальную возможность существования органического соединения со свободной связью.

Свободные радикалы, получающиеся в процессе горения, существовать сами по себе не могут. Они настолько активны, что если они не вступают в реакцию с каким-нибудь другим соединением, то соединяются друг с другом.

Однако, в реальности их существования, хотя бы в течение очень короткого времени, сомневаться не приходится.

Панет и Гофедиз следующим наглядным и остроумным опытом доказали существование свободного метила. Они смешивали пары тетраметилсвинца  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$  с азотом или водородом и пропускали газообразную смесь через трубки. В некотором месте трубка накаливалась горелкой и здесь тетраметилсвинец полностью разлагался, на что указывало свинцовое зеркало, отлагающееся на стенке трубки непосредственно около накаливаемого места. Далее получившиеся при разложении метильные радикалы проходили некоторое пространство по охлажденной водой трубке. Что они в этом месте существовали действительно в виде метильных радикалов, доказывалось тем, что при встрече со свинцом, расположенным в той же трубке, они снова образовывали тетраметилсвинец. Если далее опять накаливать какое-нибудь место трубки, то вновь образовавшийся тетраметилсвинец снова разлагался и отлагалось свинцовое зеркало. Правда, скорость рекомбинации метильных радикалов очень велика и потому концентрации их получаются незначительные.

При этих опытах продолжительность жизни метильного радикала составляла около  $\frac{1}{1000}$  сек.

Для определения концентрации свободных атомов водорода Гейб и Гартек дали следующий метод.

Молекула водорода состоит из двух протонов, вокруг которых движутся два электрона. Оба ядра (протона) вращаются. При этом направление вращения может быть различное. Если ядра вращаются в противоположном направлении, то молекула называется «параводород», если же в одном и том же направлении, то «ортоводород».

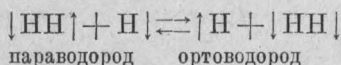
Ортоводород и параводород химически не различимы, но физические свойства у них различны. В частности, различны их теплоемкости, а следовательно и теплопроводности. Следовательно, если мы будем накаливать в атмосфере водорода проволоку до определенной температуры, то для этого потребуется различная сила тока, в зависимости от того, в каком отношении водородный газ составлен из орто- и парамолекул.



В атмосфере параводорода требуется большая сила тока, чем для ортоводорода. Таким образом, можно определить отношение между количеством орто- и параводорода.

В водороде, пропущенном через древесный уголь при температуре жидкого воздуха, отношение орто: пара — 1 : 9. Такой водород может сохраниться без изменения несколько дней.

Если такой водород прибавить к смеси, содержащей свободные атомы водорода, то происходит превращение параводорода в ортоводород по уравнению:



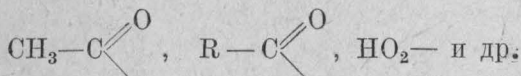
Стрелки показывают направление осей. Понимается это так. Если вообразить себя стоящим головой в направлении стрелки, то движение будет казаться происходящим по часовой стрелке.

Таким образом, можно не только доказать, но и количественно определить содержание водорода в виде атомов.

Кроме методов химической идентификации радикалов, присутствие их можно доказать спектроскопически.

Точно установлены химическими методами кроме  $\text{CH}_3$  — радикалы  $\text{C}_2\text{H}_5$ —,  $\text{C}_3\text{H}_7$ —,  $\text{CH}_2$ —,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ . Спектроскопически доказаны  $\text{CN}$ —,  $\text{NH}$ —,  $\text{C}_2$ —,  $\text{OH}$ —,  $\text{CH}$ —. Кроме того, при толковании реакций горения допускают также ряд радикалов, существование которых точно не доказано.

К таким принадлежат, например, радикалы альдегидов —  $\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$ ,

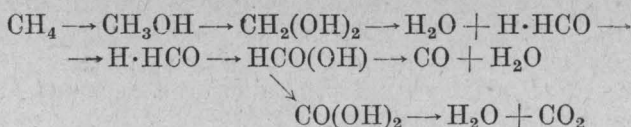


Окисление жирных углеводородов начинается с окисления метильной группы. Далее окисление происходит через различные стадии, относительно которых нет единообразного мнения. Кроме того, эти стадии бывают различные в различных условиях окисления. Так или иначе, процесс приводит к укорочению цепи на одно звено, потом окисляется следующее звено, и так далее. Если окисление начинается с боковой цепи, то когда вся эта цепь окислится, получается кетон. Кетон обладает большой стойкостью и после его образования окисление начинается опять с метильной группы на конце цепи.

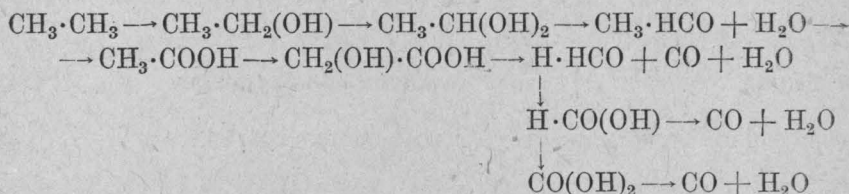
Из существующих схем окисления предельных углеводородов укажем на гидроксильную схему, предложенную в 1903 г. английским ученым Боном. <sup>(22)</sup> Изучая реакции окисления различных углеводородов, Бон пришел к выводу, что первоначально атомы кислорода становятся между атомом углерода и атомами водорода, образуя гидроксильные группы. Поэтому теория эта получила название — теория гидроксильной или гидроксильной, т. е. образования гидроксильных групп. Она не дает механизма реакции, но устанавливает последовательность промежуточных продуктов.

Происходящий процесс схематично можно представить себе в следующем виде:

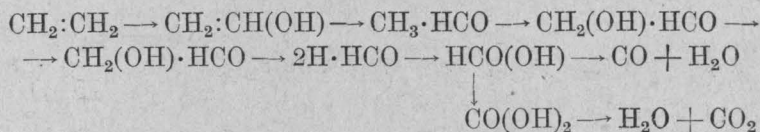
## 1. Окисление метана.



## 2. Окисление этана.



Окисление непредельных углеводов также должно происходить с образованием гидроксильных групп, а не с присоединением кислорода по месту двойной связи. Тогда по теории гидроксilaции окисление этилена пойдет по следующей схеме:



По этой теории, первым продуктом окисления должны быть спирты, а затем альдегиды. Если последние соединения были обнаружены при окислении углеводов, то в продуктах реакции долгое время не удавалось обнаружить присутствия спиртов. Бон объясняет это тем, что получающиеся спирты очень быстро, гораздо быстрее взятых в реакцию углеводов, окисляются дальше в двуатомные спирты, содержащие два гидроксильных при одном и том же атоме углерода, стоящем в конце цепи. Последние, как соединения нестойкие, тотчас же распадаются на воду и альдегиды.

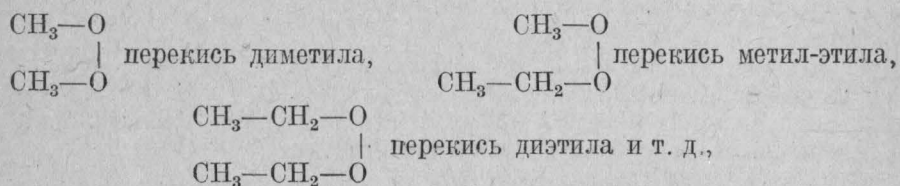
В настоящее время теория гидроксilaции почти не имеет сторонников. Большинство ученых принимают так называемую «пероксидную» теорию, к рассмотрению которой мы и переходим.

**Пероксидная теория** была предложена совершенно независимо друг от друга двумя учеными. В 1897 г. А. Н. Бах<sup>(8)</sup> изложил эту теорию в журнале Парижской Академии Наук и в том же году в немецком журнале появилась статья Энглера<sup>(9)</sup>, в которой он выдвигает ту же самую теорию. Сущность пероксидной теории заключается в следующем. Молекулы кислорода, вступая в реакцию, должны выйти из инертного состояния. Активируясь тем или иным способом, они либо распадаются на отдельные атомы, обладающие большой реакционной способностью, либо активные молекулы кислорода непосредственно присоединяются к окисляемому веществу, образуя перекисные соединения — «пероксиды». Бах и Энглер, считая второй случай более вероятным, подробно разобрали его в своих работах.

Органические перекиси являются производными перекиси водорода. Подобно тому, как при замещении в воде двух атомов водорода органическими радикалами получаются окиси, а при замещении одного — спирты, при замещении двух атомов водорода в перекиси водорода радикалами получаются органические перекиси, а при замещении одного — гидроперекиси.

Точно строение перекиси водорода, а следовательно и органических перекисей, неизвестно, но во всяком случае несомненно, что во всех этих соединениях присутствует сочетание двух атомов кислорода, связанных друг с другом.

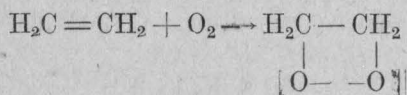
Обычно перекиси водорода приписывают строение  $\begin{array}{c} \text{H}-\text{O} \\ | \\ \text{H}-\text{O} \end{array}$ , тогда органическим перекисям следует приписать строения:



а гидроперекисям, например, гидроперекиси этила:  $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O} \\ | \\ \text{H}-\text{O} \end{array}$  и т. д.

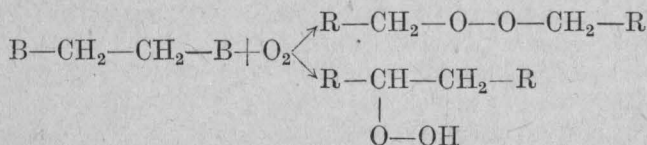
Перекиси и гидроперекиси являются соединениями нестойкими. Низшие члены ряда легко взрываются, так что химическая работа с ними опасна, однако, все эти соединения были получены в чистом виде.

Перекись метила при комнатной температуре — газ (точка кипения  $13,5^\circ$ ). Перекись этила уже жидкость (точка кипения  $65^\circ$ ). С увеличением длины цепи стойкость перекисей возрастает. Присоединение кислорода к непредельным соединениям происходит по двойной связи, например, для этилена:

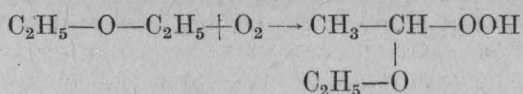


Перекиси олефинов были выделены и описаны Штаудингером. Строение перекисей, получающихся при окислении алифатических углеводородов, менее ясно.

Каллендер допускает для этого два пути: внедрение двух атомов кислорода между двумя атомами углерода или образование гидроперекиси



Этиловый эфир может образовать гидроперекись по следующей схеме:



Образование перекисей в этиловом эфире нередко приводит к взрывам. Перекиси этилового эфира образуются легко, даже от действия кислорода воздуха на свету. При перегонке такого эфира может произойти взрыв.

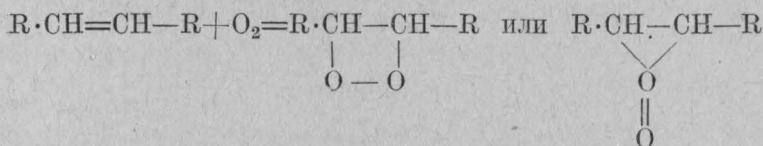
Если в перекиси водорода заменить два или один водород радикалами органических кислот, то получатся перекиси и гидроперекиси

кислот типа:  $\text{R}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{O}-\text{O} \end{array} \text{C}-\text{R}$  и  $\text{R}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{O}-\text{OH} \end{array}$ . Гидроперекиси

кислот легко получают при окислении алдегидов кислородом воздуха. Эти процессы имеют большое значение при горении. Гидроперекись, отвечающая уксусной кислоте — гидроперекись ацетила

$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OOH} \end{array}$  является одним из важных промежуточных продуктов при окислении углеводородов.

Пероксидная теория хорошо объясняет окисление ненасыщенных органических соединений. Первая стадия окисления заключается в том, что молекула кислорода присоединяется по месту двойной связи, образуя перекись, подобную перекиси водорода  $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ .

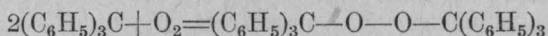


Штаудингер<sup>(10)</sup> в 1925 г. получил, отделил и исследовал различные органические перекиси, образующиеся при взаимодействии молекулярного кислорода как с непредельными углеводородами этиленового ряда, так и с кетенами. Полученные соединения оказались действительно, как это и следовало ожидать, очень непрочными, в большинстве случаев легко разлагающимися со вспышкой или со взрывом.

Процесс самопроизвольного присоединения молекулы кислорода к окисляемому веществу назван «аутооксидация», т. е. самоокисление.

Образующиеся же очень нестойкие перекисные соединения Грюн, Ульбрих и Вирт<sup>(12)</sup> называли «моль-оксидами».

Особенно хорошо пероксидная теория подтверждена для окисления трифенилметила. Если пропускать кислород через раствор трифенилметила в бензоле, то он нацело окисляется в перекись трифенилметила:

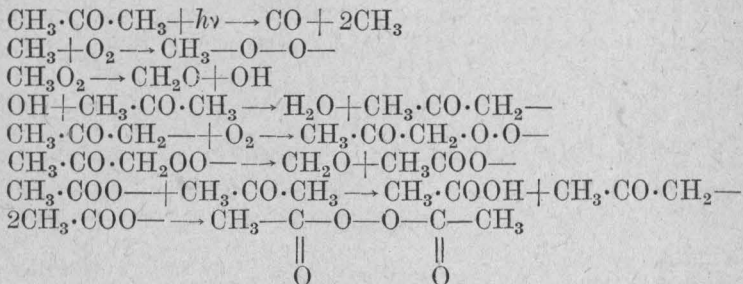


Образование перекисных соединений при явлениях горения также подтвердилось в целом ряде случаев. Возьмем в качестве примера



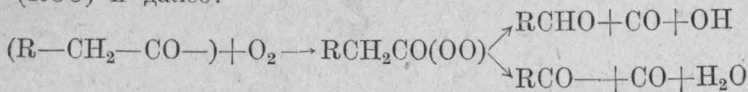
править на кусок льда, чтобы быстро охладить продукты реакции, то в образовавшейся воде можно обнаружить перекись водорода.

Исследование фотохимических окислительных процессов, а также тех реакций горения, которые происходят в холодном пламени, показывает, что протекающие окислительные реакции сопровождаются образованием крайне разнообразных промежуточных продуктов. Приведем в качестве примера механизм медленного фотохимического окисления ацетона. Вот как себе представляют этот процесс Райс и Шильдкнехт:

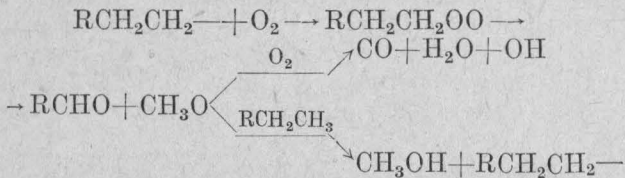


Те отравления пожарных работников, которые происходят на пожарах, весьма вероятно связаны с образованием ядовитых продуктов неполного окисления горящих органических соединений.

Приведем схему, предложенную Бэкстремом (Bäckström), которую далее развил Уббелоде, а затем Гентер, Эльбе и Люис.<sup>(105)</sup> По этой схеме цепное окисление начинается с образования алдегидного радикала (RCO) и далее:



а для окисления углеводородного радикала предлагается следующая схема:



Стойкость промежуточных продуктов окисления различна. Спирты оказываются стойкими при высоких давлениях. Алдегиды оказываются наиболее стойкими вблизи области холодного пламени и в начальных его стадиях.

Холодным пламенем называется такое пламя, температура которого немного выше сгорающего газа. Свечение холодного пламени очень слабо и заметно лишь в темноте. При всех окислительных процессах, сопровождающихся появлением холодного пламени, Нейману удалось выделить из реакционной смеси перекисные соединения. С другой стороны, прибавление к реакционной смеси перекисных со-

единений, как оказывается, ускоряет образование холодного пламени, а это лишний раз подтверждает роль перекисных соединений в первой стадии окислительного процесса.

Нейман получил при холоднопламенном окислении углеводов до 25% альдегидов. При этом получалось до 10% перекисей.

Перекиси являются стойкими при низких температурах и при низких давлениях. Нейман и Тутакин нашли, что в промежутке температуры 200—260° для каждой перекиси существует критическое давление, выше которого перекись взрывается. <sup>(106)</sup> Хлористый калий оказывает разрушающее действие на перекиси, а в процессах окисления перекиси играют большую роль. <sup>(107)</sup> При низких температурах окисление углеводов начинается на стенках сосуда. Если стенки сосуда смочить раствором хлористого калия и затем высушить, то реакция сильно замедляется. При более высоких температурах (например для метана 500° и выше) сгорание углеводов протекает не только на стенках, а и в объеме. При пропускании при 500° струи метана с кислородом через трубку из стекла перекс оказывает, что окисление идет скорее в пустой трубке, чем в наполненной кусками стекла. Это угнетающее действие стенок связано с явлением катализа и доказывает ценной характер реакции с обрывом цепей на стенках.

Акад. Н. Н. Семенов, обработав данные различных авторов для метана, этана, пропана и пентана, показал, что скорость реакции (в этих случаях она определяется по повышению давления) возрастает до тех пор, пока не прореагирует 40—60% смеси, а затем опять падает. Возрастание скорости (давления) во всех случаях хорошо выражается уравнением  $\Delta P = Ne^{\gamma t}$  (см. главу «Цепные реакции»). Скорость окисления сильно увеличивается с концентрацией для метана, этана и бензола. От концентрации кислорода скорость изменяется очень мало. Для всех углеводов, кроме метана, существует индукционный период, то есть промежуток времени, протекающий от момента впуска смеси в нагретый сосуд до момента воспламенения, т. е. появления либо холодного пламени, либо горячего. Продолжительность индукционного периода чрезвычайно разнообразна. Связь между индукционным периодом  $\tau$ , давлением  $P$  и температурой  $T$  выражается формулой:

$$P^n \tau e^{-\frac{\gamma}{T}} = \text{const}$$

где  $n$  и  $\gamma$  постоянные величины.

Для метана эту формулу проверяли Нейман и Егоров и нашли  $n = 1,8$  и  $\gamma = 41\,000$ . При изучении явления холодного пламени углеводов наблюдается двухстадийное самовоспламенение. Если начальное давление превышает некоторое давление  $P_1$ , то при определенной температуре для данной смеси может возникнуть холодное пламя. Ему предшествует некоторый период индукции  $\tau_1$ . В течение периода индукции образуется небольшое количество альдегидов. После возникновения холодного пламени скорость образования альдегидов значительно ускоряется. При повышении давления скорость реакции, а следовательно и количество выделяющегося тепла, возрастают.

Если давление превысит некоторое критическое давление  $P_2$ , то выделяющееся тепло не успевает отводиться и происходит самовоспламенение. Между холодным пламенем и возникновением горячего пламени Нейман<sup>(106)</sup> с сотрудниками наблюдали другой индукционный период  $\tau_2$ .

На рис. 15 приведены области холодного и горячего пламени для смеси пентана с воздухом при коэффициенте избытка воздуха  $\alpha = 0,8$ . Нижняя кривая ограничивает область холодного пламени. Заштрихованная область — двухстадийного самовоспламенения. Далее область простого самовоспламенения. Алдегиды и перекиси, возникающие и накапливающиеся в условиях медленного сгорания углеводородов, являются сильными катализаторами реакции окисления. Искусственное прибавление алдегида к смеси обыкновенно сокращает или даже совсем уничтожает индукционный период. Во многих случаях, когда реакция сама по себе протекает тихо, прибавление алдегида (особенно уксусного) вызывает взрыв.

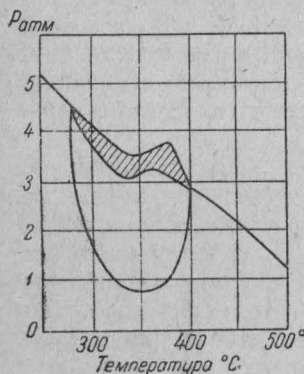


Рис. 15.

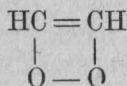
Прибавляя к реагирующей смеси перекись диэтила, Нейман вызывал образование холодного пламени при более низких температурах, при которых в обычных условиях холодное пламя не образуется.

Для бутана с кислородом ( $P = 300$  мм) он получил холодное пламя при  $210^\circ$ , тогда как без перекиси оно возникает только лишь при  $280^\circ$ . Если же прибавить большее количество перекиси, чем необходимо для появления холодного пламени, то может возникнуть горячее пламя.

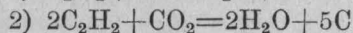
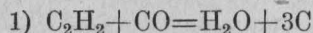
Для объяснения детонации, возникающей в двигателях внутреннего сгорания, Каллендер<sup>(21)</sup> Муре и Дюфресс<sup>(11)</sup>, а также и другие ученые уже давно выдвинули теорию, согласно которой возникновение детонации вызывается образованием при горении различных перекисей.

Эгертон считает, что перекиси образуются вследствие медленного окисления, происходящего во время сжатия смеси в цилиндре. При известной концентрации перекиси цепи начинают быстро разветвляться, вследствие чего скорость реакции сразу увеличивается и возникает детонация.

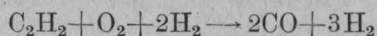
При окислении непредельных углеводородов происходит в первую очередь присоединение молекулы кислорода по месту кратной связи:



Интересно отметить, что сгорание водорода, стоящего в ацетилене около тройной связи, может происходить также за счет кислорода  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  по следующим уравнениям:



В присутствии водорода, при 25% ацетилена, взрыв происходит по реакции:



Для этилена, так же как для метана, скорость реакции сильно увеличивается с увеличением концентрации этилена.

Горение этилена имеет явно цепной характер. На это указывает прежде всего замедление реакции при заполнении реакционного сосуда кварцем. Кроме того, в заполненном сосуде реакция протекает по другому уравнению. При прибавлении ничтожных количеств озона Тейлор и Спенс получили взрыв при 350° вместо 500°. Это также подтверждает цепной характер реакции.

Для ацетилена наблюдается некоторый период индукции. Скорость реакции хорошо выражается уравнением:

$$W = Ce^{-\frac{\varepsilon}{RT}}, \text{ где } \varepsilon = 34700 \text{ кал.}$$

При малых концентрациях кислорода скорость реакции для ацетилена почти не зависит от концентрации кислорода, но сильно от концентрации ацетилена (приблизительно пропорционально квадрату). При очень маленьких концентрациях кислорода, скорость все же зависит и от концентрации кислорода.

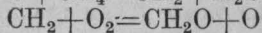
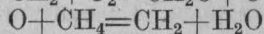
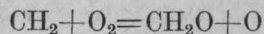
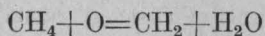
Если сжигание ацетилена проводить в сосуде, заполненном кварцем или другими твердыми телами, то скорость реакции уменьшается. В пустом сосуде при 315° реагирует 30% ацетилена, в заполненном 3%. В пустом сосуде идет реакция главным образом с образованием СО и Н<sub>2</sub>, в заполненном — с СО<sub>2</sub> и Н<sub>2</sub>О.

Надо предполагать, что в заполненном сосуде реакция протекает на поверхности, а в пустом — в объеме.

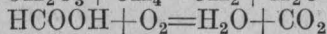
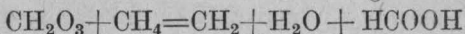
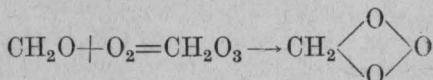
Кроме приведенных двух теорий — пероксидной и гидроксилации имеется много других.

Так например, Берль, Гейзе и Винакер<sup>(23)</sup> предполагают, что при окислении углеводородов сперва происходит дегидрогенизация с образованием ненасыщенных радикалов и уже потом эти радикалы с молекулой кислорода дают соответствующую перекись.

Разбирая окисление метана, Н. Н. Семенов<sup>(3)</sup> считает более вероятным сперва частичное окисление метана свободным атомом кислорода и образование метиленового радикала (СН<sub>2</sub>). В этом случае схему окисления можно себе представить в следующем виде



и т. д.



Невольно возникает вопрос, которые же из всех теорий процессов горения являются наиболее вероятными? Тщательные исследования процессов горения различных горючих веществ, изучение явлений



взрыва и детонации показали, что все эти процессы очень сложны. Принимая же во внимание крайне большое разнообразие как строения горючих веществ, так и условий их сгорания (присутствие в горючей смеси примесей, скорость самого процесса, механизм поджигания, температура реакционной среды, концентрация кислорода, емкость, форма и материал реакционного сосуда и т. д.) весьма вероятно, что в разных случаях механизм сгорания будет протекать не всегда по одной и той же схеме. В одних случаях наиболее вероятной будет одна схема, в других случаях — другая.

Подробное описание окислительных процессов, которые при различных условиях происходят с углеводородами, находящимися в нефти, а также тех разнообразных продуктов окисления, которые при этом получаются, можно найти в т. II книги американского ученого К. Эллиса <sup>(50)</sup>.

### 3. МЕХАНИЗМ СГОРАНИЯ УГЛЯ

Если до сих пор точно не известен механизм сгорания газообразных и парообразных веществ, то изучение механизма сгорания твердых веществ, в частности угля, оказалось значительно более запутанным и сложным. Оно и понятно: процесс горения происходит в гетерогенной среде, дать схему химической реакции, протекающей между твердым углеродом и газообразным кислородом и извлечь продукты горения из места их образования очень трудно, да и строение различных видов угля стали изучать сравнительно не так давно.

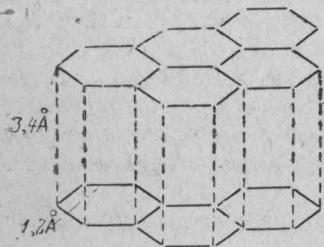


Рис. 16.

Когда рентгенокопия установила, что кристаллическая решетка у графита и различных видов угля построена по одному типу, лишь тогда можно было на основании разнообразных, во многих случаях очень остроумно поставленных исследований дать, и то только примерную, схему механизма этого важнейшего окислительно-восстановительного процесса.

В графите и угле атомы углерода, будучи соединены друг с другом ковалентными связями, образуют как бы серию шестиугольников. Расположенные параллельно друг другу (рис. 16), они образуют «базисные плоскости». Расстояния между отдельными атомами углерода в базисной плоскости около 1,2 Å, расстояние между базисными плоскостями 3,4 Å.

При соприкосновении поверхности угля с воздухом, тотчас же происходит сорбция кислорода атомами углерода. Первый процесс горения и протекает за счет этого сорбированного углем кислорода. Сорбция кислорода может происходить двумя путями: или только поверхностными атомами углерода, непосредственно соприкасающимися с воздухом (адсорбция) или же молекулы кислорода проникают глубже и попадают в пространство между базисными плоскостями (абсорбция).

По мнению финского ученого Сивонена<sup>(24)</sup> атомы углерода адсорбируют либо отдельные атомы кислорода, либо целые молекулы. В первом случае связь между атомами углерода и кислорода примерно такая же, как в кетонах и кетенах. Адсорбированные же углем молекулы кислорода образуют соединения, подобные перекисям. Эти три типа адсорбции схематично изображены на рис. 17.

Кроме этих трех типов адсорбции, относящихся к наружным атомам углерода, молекулы кислорода, а возможно и отдельные атомы внедряются в промежуток между базисными плоскостями. Согласно исследованиям Бёрша и Мейера,<sup>(25)</sup> которые проводили свои работы с графитом, атомы кислорода при адсорбции проникают в графит на довольно значительную глубину.

На основании перечисленных типов адсорбции механизм процесса горения можно представить себе в следующем виде: 1) при повышении температуры и в связи с наличием кислорода между базисными плоскостями поверхностные слои углерода разрыхляются; 2) под влиянием произошедшего разрыхления разрываются связи между отдель-

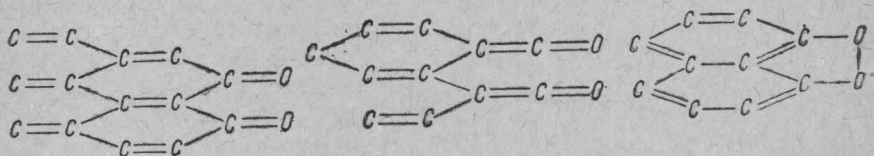
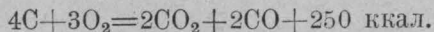


Рис. 17.

ными атомами углерода, которые, находясь в соединении с кислородом, улетают либо в виде молекул окиси углерода, либо углекислого газа.

На основании своих очень интересных работ Л. Мейер<sup>(26)</sup> приходит к заключению, что первичная стадия горения угля протекает согласно следующему уравнению:



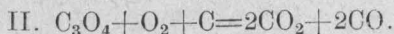
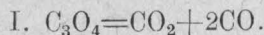
Таким образом, по мнению Л. Мейера первичными продуктами реакции являются два газа  $CO$  и  $CO_2$  в отношении 1 : 1.

Несколько иного взгляда придерживается Сивонен. По его мнению, в зависимости от разнообразных условий горения, а также и вида сжигаемого угля или графита, продуктами сгорания могут быть следующие химические соединения и их смеси: 1)  $CO_2$ ; 2)  $CO_2 + 2CO$ ; 3)  $CO_2 + CO$ ; 4)  $CO$ .

Здесь необходимо еще отметить другие взгляды на судьбу адсорбированных углем атомов кислорода. Дело в том, что кислород очень прочно связан с атомами углерода. Работы Шаха<sup>(27)</sup> показали, что уголь, адсорбировавший кислород при  $0^\circ$ , с большим трудом выделяет его обратно и если производить откачивание поглощенных углем газов и постепенно повышать при этом температуру, то кислород выделяется уже не в свободном состоянии, а, главным образом, в виде смеси углекислого газа с окисью углерода. Если температура ниже  $300^\circ$ , то смесь содержит больше  $CO_2$ , если же температура выше  $300^\circ$ , то в смеси преобладает  $CO$ .

Эта прочная связь между адсорбированным кислородом и атомами углерода невольно приводит к мысли, впервые высказанной Ридом и Уилером, <sup>(28)</sup> что адсорбированный кислород вступил в соединение с углеродом и на поверхности угля образовались какие-то сложные соединения, которым дали названия «поверхностные окислы» и которые, повидимому, имеют различный состав.

В одной из статей большого, очень ценного труда Всесоюзного теплотехнического института Чуханов и Хайкина <sup>(29)</sup> приписывают поверхностному окислу формулу  $C_3O_4$  и дают следующую схему горения угля:



Последняя реакция протекает при соударении молекулы кислорода по месту связи образовавшегося поверхностного окисла  $C_3O_4$  с соседним углеродным атомом кристаллической решетки угля.

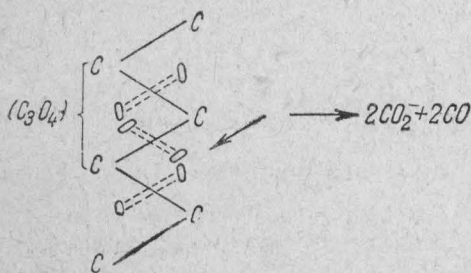


Рис. 18.

Механизм этого процесса авторы изображают в виде следующей схемы (рис. 18). Начавшийся в одном месте процесс вызывает реакцию в соседних участках, и уголь начинает гореть.

Конечно, горение угля происходит лишь в том случае, когда он нагрет до определенной температуры. Перцов и Карапетьянц, <sup>(30)</sup> определяя разницу температур между газами и горящим углем,

установили ту температуру, при которой начинается горение угля. В этот момент температура угля делается выше температуры окружающих его газов. Исследования показали, что у ретортного угля, нефтяного кокса, курейского графита температура начинает перегонять температуру газовой среды около  $500^\circ C$ , и лишь у цейлонского графита прирост температуры начинается около  $700^\circ$ . Но это лишь начало горения. Обычно явление горения угля связывают с появлением пламени, которое возникает при воспламенении выделяемых углем газов. Чтобы ввести большую ясность во все эти явления, Чуханов предлагает тот химический процесс, который происходит с углеродом при  $700-800^\circ$  и сопровождается образованием окислов  $CO_2$  и  $CO$ , называть «реакцией окисления углерода», тот же процесс горения углерода, который практически начинается при его нагревании до  $800-850^\circ$ , характеризуется появлением пламени и при котором образуется лишь окись углерода, называть «реакцией горения углерода».

Однако, нельзя еще с полной уверенностью сказать, что при температуре  $700-800^\circ$ , т. е. при окислении углерода, образуется стехиометрическая смесь из  $CO$  и  $CO_2$ , а выше  $800^\circ$  — только  $CO$ . Ведь не надо забывать, что механизм сгорания углерода сильно усложнен

еще тем, что на первичные реакции, происходящие при непосредственном соединении атомов углерода с кислородом с образованием  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , налагаются еще реакции вторичные, которые, конечно, искажают первичный процесс горения. Вторичные же реакции состоят в том, что образовавшаяся окись углерода начинает окисляться в углекислый газ, а углекислый газ в свою очередь восстанавливается при высокой температуре атомами углерода. Потому то Франк-Каменецкий, <sup>(31)</sup> дающий в очень интересной статье характеристику многочисленных работ, относящихся к горению угля, приходит в конечном итоге к выводу, что вопрос о природе первичной реакции горения углерода не может считаться окончательно разрешенным и что механизм реакции должен существенным образом зависеть от структуры и свойств угля.

Все изложенное относится к горению угля, не содержащего летучих, т. е. кокса, древесного угля или антрацита. При сгорании всех остальных видов твердого горючего, первой стадией процесса является выделение летучих углеводородных газов и их воспламенение, сильно усложняющее процесс.

## ГЛАВА V

### ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ И ТЕМПЕРАТУРА ГОРЕНИЯ

#### 1. ТЕПЛОТВОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ ТОПЛИВА

Количество тепла, выделяющегося при полном сгорании единицы веса или единицы объема горючего вещества, называется его теплотворной способностью.

Если теплотворная способность рассчитывается на 1 кг твердого и жидкого или на 1 м<sup>3</sup> газообразного топлива, то она выражается в больших калориях. Если же расчет ведется на 1 г или 1 л вещества, то теплотворная способность выражается в малых калориях. Очевидно, в том и другом случае она будет выражаться одним и тем же числом. Теплотворная способность твердого и жидкого горючего определяется опытным путем в калориметрической бомбе.

В настоящее время существует целый ряд видоизменений этого аппарата, известных под фамилиями различных авторов. Однако, они существенно не отличаются от бомбы Бертело. Мы дадим описание наиболее часто применяемой в лабораториях калориметрической бомбы Малера-Крекера. Она состоит из толстостенного цилиндрического стакана, герметически закрывающегося крышкой на внешней резьбе (рис. 19).

В настоящее время эта бомба обыкновенно делается из хромовой, нержавеющей стали, которая хорошо сопротивляется действию азотной кислоты, получающейся при сгорании в кислороде под давлением азотсодержащих органических веществ. В крышке бомбы сделаны два отверстия: входное 6 и выходное 7, завинчивающиеся пробками. От отверстия 6 идет трубочка 2, доходящая почти до дна бомбы. Каналы, идущие от отверстий 6 и 7 внутрь бомбы, закрываются вентилями 4 и 5. К вентилю 4 приделан зажим для присоединения электрода. Зажим для второго электрода 10 соединен с проволокой 8, изолирован-



ной от крышки. К трубочке 2 прикрепляется платиновая или кварцевая чашечка. Исследуемое горючее вещество спрессовывается в брикетик, при этом в него закладывается хлопчатобумажная нить определенных размеров. За эту нить брикетик подвешивают к платиновой проволоке, которая укрепляется одним концом у трубочки 2, а другим у проволоки 8.

Это приспособление служит для поджигания вещества во время опыта. При пропускании тока платиновая проволочка накаливается, поджигает ниточку, которая в свою очередь поджигает брикетик. Сжигание в бомбе производится в кислороде и под давлением в 25 атм.

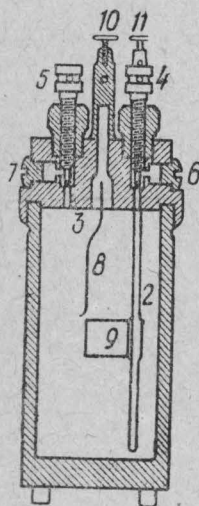
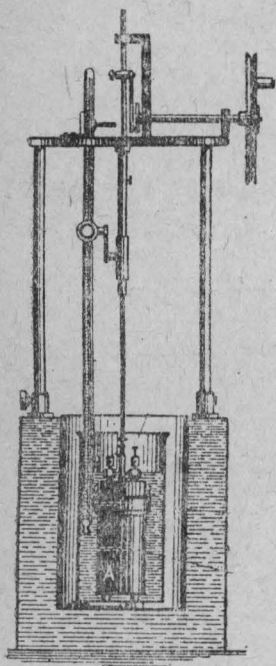


Рис. 19.

Наполнение кислородом бомбы производят через отверстие 6, причем отверстие 7 служит для вытеснения воздуха. Перед началом опыта оба вентиля у отверстия заворачиваются. Во время опыта бомбу помещают во внутренний стакан калориметра, в который наливают определенное отвешенное количество воды. В нем же помещается чувствительный термометр Бекмана, дающий возможность отсчитывать разницу температур до  $0,001^{\circ}$ , и мешалка, приводимая в движение электромотором.

Для защиты прибора от потерь тепла внутренний стакан калориметра посеребрен и отполирован. Кроме того, он помещается во внешний сосуд с двойными стенками, между которыми наливается вода комнатной температуры.

Получающаяся во время опы-

та теплота распределяется между водой, бомбой, стаканом, мешалкой и термометром. Чтобы определить ее количество, нужно знать, сколько тепла идет на нагревание бомбы, стакана, мешалки и термометра.

Для этого сначала сжигают в калориметре некоторое количество какого-нибудь вещества с известной теплотой горения, например нафталина или сахара. Зная общее количество выделяющейся теплоты, вычтя из него количество, потребное для нагревания воды, и разделив на найденную разность температур, узнают, сколько теплоты идет на нагревание частей калориметра на  $1^{\circ}$ . Пусть это количество теплоты будет  $K$  кал. Это значит, что такое же количество тепла нагревают на один градус  $K$  г воды. Поэтому, вычисляя результаты другого опыта, при котором налито в калориметр  $A$  г воды, мы можем считать, что

вместо нагретых частей калориметра у нас имеется лишняя  $K$  г воды, т. е. всего  $(A + K)$  г. Это число  $K$  называется «водяной эквивалент калориметра».

Он вычисляется следующим образом. Пусть было отвешено  $g$  г вещества с известной теплотворной способностью. Его теплотворная способность  $A \frac{\text{кал}}{\text{г}}$ . Вес воды, налитой в калориметр,  $v$  г. После опыта температура поднялась на  $T_1^\circ$  (температура должна быть исправлена введением некоторых поправок, мы на них сейчас не будем останавливаться).

Число калорий, образующихся при пропускании тока через платиновую проволоку в течение 1 сек. —  $r$  кал. Число секунд протекания тока —  $n$ . Теплота горения нити —  $K_1$  кал. Вес нити —  $g_1$  г.

Очевидно, количество полученного тепла равняется  $(Ag + nr + K_1g_1)$  кал. На нагревание воды идет  $vT_1$  кал. На нагревание различных частей калориметра идет  $(Ag + nr + K_1g_1 - vT_1)$  кал. На нагревание тех же частей на  $1^\circ$  пойдет

$$K = \frac{Ag + nr + K_1g_1 - vT_1}{T_1} \text{ кал.}$$

Это же количество тепла нагреет  $K$  г воды на  $1^\circ$ . Это и есть водяной эквивалент калориметра.

Перейдем теперь к определению теплоты горения. Предположим, что для определения теплоты горения какого-нибудь вещества его отвесили  $g$  г. Разница температур до и после опыта —  $T^\circ$ . Остальные буквы означают то же, что в предыдущем опыте. Тогда теплота горения  $Q$  вычисляется по следующей формуле:

$$Q = \frac{(v + K)T - nr - K_1g_1}{g} \text{ кал./г}$$

К наблюдаемой разнице температур прибавляется поправка, которая вычисляется по особым формулам, на основании наблюдения хода температуры во время опыта.

Для определения теплотворной способности газов употребляются различного рода водяные калориметры. Из них мы опишем калориметр Юнкера, который применяется для газообразного и жидкого горючего.

В калориметре Юнкера сжигание газа или жидкости производится в цилиндрическом пространстве внутри аппарата  $A$  в особых горелках  $B$  (рис. 20). Продукты горения проходят через трубки  $f, f$  в пространство  $D$  и оттуда через широкую трубку  $Y$  выходят на воздух. Трубки  $f, f$  проходят сквозь цилиндрический сосуд  $E$ , наполненный водой. Вода входит в аппарат через особое приспособление, служащее для сохранения постоянного уровня  $K$ , проходит по трубке  $g$  в нижнюю часть цилиндра  $E$  и, пройдя его снизу вверх, выходит через трубку  $h$

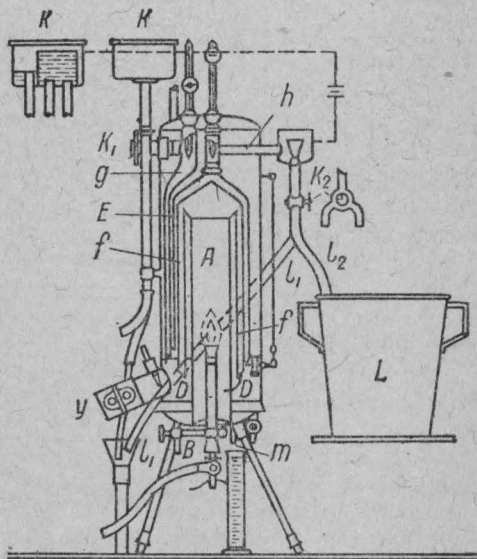


Рис. 20.

в приемник  $L$ . Поворачивая вентиль  $K_2$ , можно заставить вытекать воду или в раковину через трубку  $l_1$ , или в измерительный сосуд через трубку  $l_2$ . Вентилем  $K_1$  можно регулировать скорость протекания воды. Трубка  $m$  служит для собирания конденсационной воды в мерный цилиндр. Перед началом опыта пропускают некоторое время через аппарат воду. Этим обеспечивается постоянство температуры поступающей воды. Испытуемый газ проходит через газовые часы и сжимается в горелке, которая помещается внутри калориметра. Тогда начинают регулировать скорость поступающей воды и добиваются того, что разность температур входящей и выходящей воды становится постоянной и равной  $15-20^\circ$ . Тогда в момент прохождения стрелки газовых часов через целое число литров начинают производить отсчеты по обоим термометрам, повторяя это через каждые 0,5 л. В этот же момент переключают струю вытекающей воды и начинают ее собирать в измерительный сосуд. С этого момента вытекающую конденсационную воду также начинают собирать в измерительный цилиндр. После того как 10 л газа сгорят, протекающую через калориметр воду перестают собирать и определяют ее количество. Для того чтобы набрать достаточное для измерения количество конденсационной воды, приходится продолжать опыт пока не сгорит примерно литров 60 газа. В это время еще два раза производят измерения количества протекающей воды и отсчеты температур для 10 л газа. Теплотворная способность вычисляется по формуле:

$$Q = \frac{W(t_2 - t_1)}{G} \text{ кал/л}$$

где  $W$  — количество протекшей воды в см<sup>3</sup>;

$t_1, t_2$  — средняя температура выходящей и входящей воды;

$G$  — число литров газа.

Это же число выражает теплотворную способность в больших калориях на кубический метр газа. Для сжигания жидкого горючего употребляется особая горелка вроде примуса. Ее наполняют исследуемым горючим, зажигают, вводят в калориметр и укрепляют на весах. Когда на термометрах установится постоянная разность температур, горелку точно уравнивают, кладут на блюдечко, прикрепленное к горелке, гирьку в 5—10 г и начинают наблюдать температуру. Когда указатель весов опять установится на нуле, это означает, что сгорело 5—10 г вещества.

Теплотворная способность твердого и жидкого топлива может быть определена не только опытным путем, но и вычислена по формулам. Из ряда предложенных для этой цели формул приведем только одну, предложенную Д. И. Менделеевым. Эта формула применима для всех видов топлива. Она имеет следующий вид:

$$Q = 81C + 300H - 26(O - S)$$

где  $C$  — количество углерода в проц.;

$H$  — количество водорода в проц.;

$O$  — сумма кислорода и азота в проц.;

$S$  — количество серы в проц.

Все эти количества выражены в процентах относительно воздушно-сухого топлива. Процентный состав определяется по обычным методам элементарного анализа органических веществ. Вычислим, например, теплотворную способность каменного угля, имеющего следующий состав:

C . . . . .	71,28 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	S . . . . .	0,71 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
H <sub>2</sub> . . . . .	5,39 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	Зола . . . . .	10,37 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
O <sub>2</sub> . . . . .	7,92 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	H <sub>2</sub> O (гигроск.) . .	2,90 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
N <sub>2</sub> . . . . .	1,43 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>		

$$Q = 71,28 \cdot 81 + 5,39 \cdot 300 - 7,21 \cdot 26 = 7203 \text{ кал/кг}$$

Приведем теплотворную способность некоторых сортов топлива (табл. 22).

Таблица 22

Наименование топлива	Теплотворная способность в кал.
Дерево искусственно высушенное . . . . .	4 700
» воздушно-сухое . . . . .	3 500
Торф сухой . . . . .	6 600
» 29,0% влаги. Полезная тепл. способн. . . . .	3 165
» 19% » » » » . . . . .	3 965
» 9,35% » » » » . . . . .	4 920
Кокс . . . . .	7 000—8 000
Бурый уголь от 25% до 7% влаги. . . . .	2 000—6 000
Каменный уголь . . . . .	6 000—8 500
Антрацит . . . . .	7 500
Мазут . . . . .	10 000—11 000
Бензин . . . . .	11 200
Керосин . . . . .	9 900—11 100
Естественный газ . . . . .	8 000—10 000 на 1 м <sup>3</sup>
Генераторный газ . . . . .	700—1 000 » 1 »
Колошниковый (доменный) газ . . . . .	700—900 » 1 »
Водяной газ . . . . .	2 600—2 800 » 1 »
Даусоновский (смешанный) газ . . . . .	1 200—1 400 » 1 »
Светильный газ . . . . .	5 000
Блаугаз . . . . .	до 12 000

Все приведенные методы дают несколько большее количество тепла, чем получается при сгорании веществ в реальной обстановке. Дело в том, что при сжигании в калориметрической бомбе или в калориметре Юнкера вода получается в жидком виде. Во всех же случаях горения в топках или во время пожара вода уносится в виде пара вместе с дымовыми газами. Кроме того, не учитывается количество тепла, идущее на испарение гигроскопической воды. В формуле Менделеева это обстоятельство также не учтено.

Определенная таким образом (т. е. без учета потери тепла с водяным паром) теплотворная способность называется высшей теплотворной способностью. Если в нее ввести поправку на испарение воды, то получается низшая теплотворная способность, которая имеет более реальное значение. При этом считают, что на 1 кг воды теряется 600 кал.



тепла. (Скрытая теплота парообразования 537 кал./кг). Теплота, необходимая на нагревание 1 кг воды от 20° до 100°, т. е. на 80°, равна 80 кал.

$$537 \text{ кал.} + 80 \text{ кал.} = 617 \text{ кал., т. е. около 600 кал.}$$

Следовательно, на каждый процент воды надо отнять по 6 кал.

Из одной весовой части водорода получается 9 весовых частей воды.

Низшую теплотворную способность с учетом затраты тепла на нагревание образовавшейся воды можно вычислять по следующей формуле:

$$Q_{\text{низ.}} = 81C + 300H - 26(O - S) - 6(9H + W)$$

Остановимся еще на формуле Д. П. Коновалова, предложившего вычислять низшую теплотворную способность по количеству затраченного на горение кислорода. Он берет для расчета кислородный потенциал, т. е. то количество тепла, которое выделяется при затрате 1 кг кислорода на горение горючего материала. Для различных видов топлива, богатых углеродом, как например каменный уголь, нефть, кокс, Д. П. Коновалов вычислил кислородный потенциал в 3050 кал. на 1 кг кислорода. Для дерева он несколько выше — 3250 кал.; для торфа — 3150 кал. и для горючих сланцев — 3150 кал. Вычисления производятся по следующей формуле:

$$Q = PK$$

Величина  $K$  вычисляется из процентного состава топлива по следующей формуле:

$$K = \frac{\frac{8}{3}C + 8H - O}{100}$$

$P$  — кислородный потенциал,

## 2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА ГОРЕНИЯ И ЖАРОПРОИЗВОДИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ТОПЛИВА

Максимальная возможная температура, которая получилась бы при проведении процесса горения в адиабатических условиях, т. е. при полном отсутствии потерь тепла, носит название теоретической температуры горения.

Действительно достигаемые при горении температуры всегда ниже теоретических, так как часть выделяемого при горении тепла теряется в окружающую среду. Разница между теоретической и действительной температурой горения зависит от скорости сгорания и условий теплопередачи. У быстрогорящих смесей действительные температуры близки к теоретическим.

Для характеристики горючего вещества как топлива, наряду с его теплотворной способностью, может служить также теоретическая температура, достигаемая при сжигании его в стехиометрической смеси с воздухом или кислородом. Такую характеристику горючего называют его жаропроизводительной способностью.

Для расчета теоретической температуры горения (или, что то же самое, жаропроизводительной способности топлива) нужно знать теплотворную способность горючего и теплоемкость продуктов сгорания.

В прежнее время теплоемкости определялись экспериментальным путем и выражались эмпирическими формулами. В настоящее время сколь угодно точные значения теплоемкостей для любых температур вычисляются, исходя из данных о строении молекул, полученных посредством анализа спектров.

Количество тепла, требуемое для нагревания тела при постоянном объеме от  $0^\circ$  до температуры  $T$ , называется внутренней энергией этого тела. Соответствующая величина для нагревания при постоянном давлении будет называться теплосодержанием или энтальпией. Производные от внутренней энергии и теплосодержания по температуре называются истинными теплоемкостями при постоянном объеме и постоянном давлении.

Отношение разности внутренних энергий при двух температурах  $T_2$  и  $T_1$  к разности температур  $T_2 - T_1$  называется средней теплоемкостью при постоянном объеме. Средняя теплоемкость при постоянном давлении определяется совершенно так же, только вместо внутренних энергий надо взять теплосодержания.

Так как теплоемкость при постоянном давлении больше, чем теплоемкость при постоянном объеме, то теоретическая температура для горения при постоянном давлении будет ниже, чем для горения при постоянном объеме.

Разница между теплоемкостями при постоянном давлении и при постоянном объеме происходит от того, что при нагревании тела при постоянном объеме вся теплота тратится на увеличение внутренней энергии тела; в случае же нагревания при постоянном давлении тело расширяется и совершает работу против внешнего давления. Часть сообщаемой телу теплоты расходуется на совершение этой работы.

Как известно из термодинамики, работа  $A$ , совершаемая при увеличении объема тела от  $V_1$  до  $V_2$  при постоянном давлении  $p$ , равна  $p(V_2 - V_1)$ . В случае идеального газа, согласно уравнению Клапейрона,  $pV = RT$  и  $A = R(T_2 - T_1)$ . Поэтому, если внутренняя энергия идеального газа при температуре  $T_1$  равна  $E_1$ , а при температуре  $T_2$  равна  $E_2$ , то количество тепла, требуемое для нагревания этого газа от температуры  $T_1$  до  $T_2$  при постоянном давлении, будет:

$$E_2 - E_1 + R(T_2 - T_1) = E_2 + RT_2 - (E_1 + RT_1)$$

Следовательно, теплосодержание идеального газа превышает его внутреннюю энергию на величину  $RT$ . Здесь газовая постоянная  $R$  должна быть выражена в тепловых единицах:  $R = 1,987$  кал./моль. град. С.

Для расчета теоретических температур горения необходимо пользоваться либо средними теплоемкостями, либо значениями самих внутренних энергий и теплосодержаний. Последнее проще и удобнее.

Для всякой горючей смеси существуют две теоретических температуры горения: теоретическая температура горения при постоянном объеме и теоретическая температура горения при постоянном давлении, причем первая всегда выше второй.

Практически горению при постоянном объеме отвечает взрыв в замкнутом сосуде, а горению при постоянном давлении — горение в открытом факеле.

Таким образом, теоретическая температура горения при постоянном объеме есть та максимальная температура, которая может быть получена при взрыве данной горючей смеси в замкнутом сосуде.

Теоретическая температура горения при постоянном давлении есть та максимальная температура, которая может быть получена при сжигании горючей смеси в открытом пламени.

Все методы расчета теоретической температуры горения совершенно в одинаковой степени относятся и к горению и-взрывам газовых смесей, и к горению твердых и жидких топлив, и к взрывам твердых, жидких или газообразных взрывчатых веществ.

Принцип расчета теоретической температуры горения при постоянном объеме заключается в следующем. Теоретическая температура есть та температура, при которой вся выделившаяся при реакциях горения химическая энергия перешла во внутреннюю энергию продуктов горения.

Следовательно, внутренняя энергия продуктов горения при теоретической температуре должна равняться сумме теплотворной способности горючего и внутренней энергии исходных веществ (горючего и воздуха) при начальной температуре горения.

Расчет теоретической температуры горения при постоянном давлении производится точно таким же образом, только вместо внутренних энергий надо взять теплосодержания.

За нуль температуры при всех расчетах в настоящее время принято принимать абсолютный нуль.

Тепловой эффект всякой химической реакции зависит от температуры. Кроме того, тепловой эффект при постоянном объеме отличается от теплового эффекта при постоянном давлении.

Если при вычислении внутренних энергий и теплосодержаний за нуль температуры принимать абсолютный нуль, то и значения тепловых эффектов всех реакций надо брать для абсолютного нуля. При этом тепловой эффект при постоянном объеме не будет отличаться от теплового эффекта при постоянном давлении.

За единицу массы вещества при всех расчетах, относящихся к индивидуальным химическим соединениям, лучше всего брать 1 моль (граммолекулу). При расчетах, относящихся к техническим горючим или взрывчатым веществам, за единицу массы приходится брать 1 кг.

При температурах до  $2000^{\circ}\text{K}$  (т. е., примерно, до  $1700^{\circ}\text{C}$ ) газы, обычно встречающиеся в продуктах горения, практически не диссоциированы. Поэтому при этих температурах внутренняя энергия (или теплосодержание) продуктов горения складывается исключительно из физического тепла этих продуктов; состав продуктов горения может быть найден из химических уравнений сгорания по правилам стехиометрии.

При температурах выше  $2000^{\circ}\text{K}$  продукты горения всех обычных горючих (прежде всего  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ) испытывают заметную диссоциацию. Для того, чтобы расчитать состав продуктов горения при этих температурах, необходимо учесть химические равновесия диссоциации. При расчете теоретической температуры горения необходимо учесть

при этих температурах во внутренней энергии (или теплосодержании) продуктов горения не только их физическое тепло, но и химическую энергию, затраченную на их диссоциацию.

### Расчет теоретической температуры горения при отсутствии диссоциации

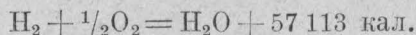
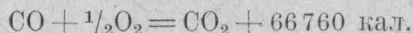
Для расчета рекомендуется пользоваться таблицей внутренних энергий газов, составленной Льюисом и Эльбе (табл. 23).

Таблица 23

Внутренние энергии газов в калориях на моль

Т град. К	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
300	1 440	1 486	1 489	1 489	1 660	1 791
400	1 936	1 998	1 987	1 989	2 403	2 409
600	2 936	3 088	3 006	3 017	4 135	3 687
800	3 947	4 265	4 078	4 110	6 107	5 073
1 000	4 978	5 511	5 216	5 270	8 247	6 577
1 200	6 044	6 802	6 410	6 485	10 503	8 200
1 400	7 151	8 123	7 646	7 741	12 844	9 920
1 600	8 293	9 476	8 912	9 025	15 246	11 740
1 800	9 478	10 852	10 207	10 334	17 698	13 655
2 000	10 700	12 248	11 528	11 665	20 187	15 650
2 200	11 954	13 667	12 857	13 011	22 703	17 700
2 400	13 234	15 110	14 200	14 365	25 248	19 800
2 600	14 545	16 570	15 550	15 725	27 819	21 945
2 800	15 881	18 049	16 914	17 096	30 406	24 125
3 000	17 231	19 544	18 287	18 476	33 012	26 330

Тепловые эффекты реакций горения при абсолютном нуле, согласно тем же авторам, выражаются так:



Расчет теоретических температур горения без учета диссоциации имеет смысл только для смесей, сильно разбавленных воздухом или инертным газом, так как только для таких смесей температуры горения достаточно низки, чтобы диссоциацией можно было пренебречь.

Рассчитаем для примера теоретическую температуру горения смеси, содержащей 5% CO, 10% H<sub>2</sub> и 85% воздуха при постоянном объеме и при постоянном давлении.

Один объем смеси содержит 0,05 объема CO, 0,10 объемов H<sub>2</sub>, 0,178 объемов O<sub>2</sub> и 0,672 объемов N<sub>2</sub> (в воздухе 20,9 объемных процентов кислорода; остальные 79,1 объемных процента можно без ущерба для точности расчета считать за азот, хотя в них и входят аргон и другие благородные газы, составляющие в сумме менее одного процента).



Так как для идеальных газов отношение числа молей равно отношению объемов, то мы можем вести расчет на количество смеси, содержащее:

0,05 моля  $\text{CO}$   
 0,10 моля  $\text{H}_2$   
 0,178 моля  $\text{O}_2$   
 0,672 моля  $\text{N}_2$

При сгорании 0,05 моля  $\text{CO}$  выделится  $0,05 \cdot 66\,760 = 3338$  кал.

При сгорании 0,10 моля  $\text{H}_2$  выделится  $0,10 \cdot 57\,113 = 5711$  кал.

Суммарная теплотворная способность смеси 9049 кал.

Будем считать начальную температуру горючей смеси равной  $300^\circ \text{K}$  (комнатная температура).

Согласно таблице внутренних энергий, внутренняя энергия исходных веществ при начальной температуре составит:

$$0,05 \cdot 1489 + 0,10 \cdot 1440 + 0,178 \cdot 1486 + 0,672 \cdot 1489 = 1482 \text{ кал.}$$

Сумма теплотворной способности смеси и внутренней энергии исходных веществ равна, таким образом,  $9049 + 1482 = 10531$  кал. Эта величина должна быть равна внутренней энергии продуктов горения при теоретической температуре горения при постоянном объеме.

Рассчитаем состав продуктов горения. 0,05 моля  $\text{CO}$  дадут 0,05 молей  $\text{CO}_2$ ; на их сгорание будет израсходовано 0,025 моля кислорода. 0,10 молей  $\text{H}_2$  дадут 0,05 моля  $\text{H}_2\text{O}$ ; на их сгорание будет израсходовано 0,05 моля кислорода. Останется свободным в продуктах горения  $0,178 - 0,025 - 0,05 = 0,103$  моля кислорода.

Состав продуктов горения будет:

0,05 моля  $\text{CO}_2$   
 0,10 моля  $\text{H}_2\text{O}$   
 0,103 моля  $\text{O}_2$   
 0,672 моля  $\text{N}_2$

Уже при беглом взгляде на таблицу внутренних энергий видно, что теоретическая температура горения при постоянном объеме, т. е. температура, при которой внутренняя энергия этих продуктов составит 10 531 кал., должна быть близка к  $1800^\circ \text{K}$ . Для того, чтобы определить ее точно, вычислим внутреннюю энергию продуктов горения при температурах близких к  $1800^\circ \text{K}$ .

При  $1600^\circ \text{K}$  внутренняя энергия продуктов горения равна:

$$0,05 \cdot 15\,246 + 0,10 \cdot 11\,740 + 0,103 \cdot 9476 + 0,672 \cdot 8912 = 8710 \text{ кал.}$$

При  $1800^\circ \text{K}$  она равна:

$$0,05 \cdot 17\,698 + 0,10 \cdot 13\,655 + 0,103 \cdot 10\,852 + 0,672 \cdot 10\,207 = 10\,240 \text{ кал.}$$

При  $2000^\circ \text{K}$  она равна:

$$0,05 \cdot 20\,187 + 0,10 \cdot 15\,650 + 0,103 \cdot 12\,248 + 0,672 \cdot 11\,528 = 11\,586 \text{ кал.}$$

Температуру, при которой внутренняя энергия продуктов горения равна 10 531 кал., мы можем определить посредством интерполяции.

Изменение внутренней энергии при изменении температуры от 1600 до 1800° К равно:  $10\,240 - 8710 = 1530$  кал. Изменению температуры на 1° отвечает в этом интервале изменение внутренней энергии на  $\frac{1530}{200} = 7,65$  кал.

Следовательно, искомая температура будет:

$$1800 + \frac{10\,531 - 10\,240}{7,65} = 1838^\circ \text{ К} = 1565^\circ \text{ С}$$

Это и есть теоретическая температура горения при постоянном объеме.

Как видим, температура получилась достаточно низкая, так что расчет без учета диссоциации является в данном случае допустимым.

Для интерполяции можно было воспользоваться также и графическим методом: построить кривую внутренней энергии продуктов горения в зависимости от температуры и искать точку пересечения этой кривой с прямой, отвечающей внутренней энергии 10 531 кал.

Вычислим теперь теоретическую температуру для горения той же смеси при постоянном давлении.

Вместо внутренней энергии исходных веществ при начальной температуре 300° К, мы должны в этом случае взять их теплосодержание. Так как сумма количеств всех исходных веществ равнялась у нас одному молю, то теплосодержание исходной смеси будет превышать ее внутреннюю энергию на величину  $RT = 1,987 \cdot 300 = 596$  кал.

Следовательно, теплосодержание исходных веществ при начальной температуре будет равно:  $1482 + 596 = 2078$  кал., а сумма теплотворной способности и теплосодержания исходной смеси составит:  $9049 + 2078 = 11127$  кал.

Сумма количеств всех продуктов горения равна:

$$0,05 + 0,10 + 0,103 + 0,672 = 0,925 \text{ моля}$$

Следовательно, теплосодержание их будет превышать их внутреннюю энергию на величину  $0,925 RT$ .

При 1600° К теплосодержание продуктов горения составит:

$$8710 + 0,925 \cdot 1,987 \cdot 1600 = 11\,650 \text{ кал.}$$

При 1800° К оно составит

$$10\,240 + 0,925 \cdot 1,987 \cdot 1800 = 13\,540 \text{ кал.}$$

Очевидно, что нет необходимости вычислять теплосодержание при 2000° К, но нужно вычислить его значение для 1400° К.

При 1400° К теплосодержание продуктов горения составит:  $0,05 \cdot 12\,844 + 0,10 \cdot 9920 + 0,103 \cdot 8123 + 0,672 \cdot 7646 + 0,925 \cdot 1,987 \cdot 1400 = 10\,180$  кал.

Среднее изменение теплосодержания при изменении температуры на 1° в интервале между 1400 и 1600° К равно:

$$\frac{11\,650 - 10\,180}{200} = 8,35 \text{ кал.}$$

Теоретическая температура горения при постоянном давлении равна:

$$1600 - \frac{11\,650 - 11\,127}{8,35} = 1662^{\circ} \text{ К} = 1389^{\circ} \text{ С}$$

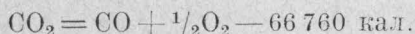
Примененный здесь способ интерполяции годится для грубых подсчетов.

Более точные расчеты можно делать с помощью способов интерполяции, излагаемых в учебниках по приближенным вычислениям, или с помощью графической интерполяции.

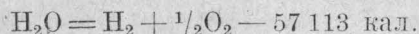
**Диссоциация продуктов горения.** При более высоких температурах чрезвычайно сильное влияние на максимальную температуру горения начинает оказывать диссоциация продуктов горения.

Раньше всего начинают диссоциировать углекислый газ и водяной пар.

Диссоциация углекислого газа происходит согласно уравнению

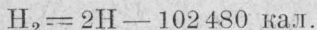
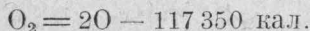


Диссоциация водяного пара происходит по двум реакциям:

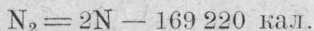


Очевидно, что избыток кислорода способствует второй из этих реакций. Поэтому при избытке кислорода диссоциация воды происходит, главным образом, по второй реакции, при недостатке кислорода, — главным образом, по первой. При избытке кислорода пламя содержит большую концентрацию свободных гидроксильных радикалов OH, что удалось подтвердить и исследованием спектра пламени.

При более высоких температурах наступает распад молекул кислорода и водорода на свободные атомы:



• Диссоциация азота:

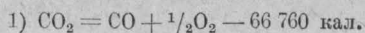


требует еще более высоких температур и в пламени практически не имеет места.

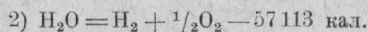
Приведем значения констант равновесия важнейших реакций диссоциации, имеющих место в пламени. Эти значения вычислены из спектроскопических данных методами статистической термодинамики (они взяты нами из книги Льюиса и Эльбе).

Все константы выражены через парциальные давления в атмосферах.

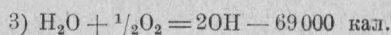
# Значения констант равновесия для некоторых реакций



$T^\circ \text{ K}$	$K = \frac{P_{\text{CO}} \sqrt{P_{\text{O}_2}}}{P_{\text{CO}_2}}$
2000 . . . . .	0,0014
2200 . . . . .	0,0064
2400 . . . . .	0,022
2600 . . . . .	0,062
2800 . . . . .	0,154
3000 . . . . .	0,338



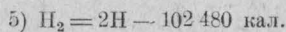
$T^\circ \text{ K}$	$K = \frac{P_{\text{H}_2} \sqrt{P_{\text{O}_2}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$
2000 . . . . .	0,0003
2200 . . . . .	0,0012
2400 . . . . .	0,0039
2600 . . . . .	0,010
2800 . . . . .	0,023
3000 . . . . .	0,049



$T^\circ \text{ K}$	$K = \frac{P_{\text{OH}}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}} \sqrt{P_{\text{O}_2}}}$
2000 . . . . .	0,0005
2200 . . . . .	0,0027
2400 . . . . .	0,0107
2600 . . . . .	0,033
2800 . . . . .	0,089
3000 . . . . .	0,204



$T^\circ \text{ K}$	$K = \frac{P_{\text{O}}^2}{P_{\text{O}_2}}$
2600 . . . . .	0,0006
2800 . . . . .	0,0032
3000 . . . . .	0,014
3200 . . . . .	0,051
3500 . . . . .	0,265



$T^\circ \text{ K}$	$K = \frac{P_{\text{H}}^2}{P_{\text{H}_2}}$
2400 . . . . .	0,0003
2600 . . . . .	0,0017
2800 . . . . .	0,0087
3000 . . . . .	0,028
3200 . . . . .	0,089
3500 . . . . .	0,39

Расчет теоретической температуры горения с учетом диссоциации представляет довольно сложную и трудоемкую операцию. Мы огра-



начимся поэтому только простейшим примером, чтобы пояснить принцип расчета.

Рассчитаем теоретическую температуру горения при постоянном объеме для смеси, содержащей 40% CO и 60% O<sub>2</sub>.

Расчет ведем на количество смеси, содержащее:

$$\begin{array}{l} 0,4 \text{ моля CO} \\ 0,6 \text{ моля O}_2 \end{array}$$

Если бы не было диссоциации, то продукты горения содержали бы:

$$\begin{array}{l} 0,4 \text{ моля CO}_2 \\ 0,6 - \frac{0,4}{2} = 0,4 \text{ моля O}_2 \end{array}$$

Теплотворная способность смеси:

$$0,4 \cdot 66\,760 = 26\,704 \text{ кал.}$$

Принимаем начальную температуру смеси равной 300° К. Внутренняя энергия исходных веществ при этой температуре будет:

$$0,4 \cdot 1489 + 0,6 \cdot 1486 = 1487 \text{ кал.}$$

Сумма теплотворной способности смеси и внутренней энергии исходных веществ равна:

$$26\,704 + 1487 = 28\,191 \text{ кал.}$$

Такова же должна быть полная внутренняя энергия продуктов горения при теоретической температуре.

Легко видеть, что если бы не было диссоциации, то теоретическая температура была бы чрезвычайно высока — во всяком случае выше 3000° К. В самом деле, при отсутствии диссоциации продукты горения содержали бы, как уже сказано, 0,4 моля CO<sub>2</sub> и 0,4 моля O<sub>2</sub>. Внутренняя энергия их при 3000° К равна:

$$0,4 \cdot 33\,012 + 0,4 \cdot 19\,544 = 21\,023 \text{ кал.}$$

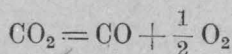
т. е. гораздо меньше, чем 28 191 кал.

Однако, вследствие диссоциации продуктов горения, теоретическая температура в действительности окажется существенно ниже.

Определим теперь истинный состав продуктов горения при разных температурах с учетом диссоциации.

Так как диссоциация кислорода на атомы при температурах ниже 3000° К весьма незначительна, то мы будем учитывать только диссоциацию CO<sub>2</sub>.

Тогда для определения количества продуктов диссоциации можно воспользоваться алгебраическим методом. Обозначим число молей преддиссоциировавшей CO<sub>2</sub> через  $x$ . Из них получится по реакции:



$x$  молей CO и  $\frac{x}{2}$  молей O<sub>2</sub>. Останутся непродиссоциировавшими 0,4 —  $x$  молей CO<sub>2</sub>. Следовательно, состав продуктов горения будет: 0,4 —  $x$  молей CO<sub>2</sub>;  $x$  молей CO; 0,4 +  $\frac{x}{2}$  молей O<sub>2</sub>.

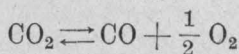
Так как равновесия диссоциации зависят от давления, то и теоретическая температура горения с учетом диссоциации зависит от давления, при котором происходит горение. Так как мы рассматриваем процесс горения при постоянном объеме, то мы должны задаться начальным давлением исходной горючей смеси в атмосферах. Обозначим его через  $P$ . Тогда парциальные давления продуктов горения будут:

$$p_{\text{CO}_2} = P(0,4 - x)$$

$$p_{\text{CO}} = Px$$

$$p_{\text{O}_2} = P\left(0,4 + \frac{x}{2}\right)$$

Подставив эти значения парциальных давлений в уравнение закона действующих масс для реакции:



получим:

$$\frac{Px \sqrt{P\left(0,4 + \frac{x}{2}\right)}}{P(0,4 - x)} = K$$

Это и есть уравнение для определения  $x$ .

Возведем обе части уравнения в квадрат и сократим на  $P^2$ :

$$\frac{Px^2\left(0,4 + \frac{x}{2}\right)}{(0,4 - x)^2} = K$$

Легко видеть, что по раскрытии скобок и приведении подобных членов получится кубическое уравнение.

Это уравнение можно решить обычно применяемыми для этой цели в математике методами. Однако, обычно оказывается более выгодным, с точки зрения затраты труда, решить его графически или методом последовательных приближений. Мы не имеем возможности излагать здесь эти методы.

Задавшись определенным значением  $P$  (например, 1 атм.) и взяв приведенные выше значения  $K$ , мы можем определить значения  $x$  для температур 3000, 2800, 2600° К. Зная значение  $x$ , мы сразу получаем состав продуктов горения с учетом диссоциации, и можем описанным выше способом вычислить их внутреннюю энергию при этих температурах. К этой внутренней энергии нужно еще прибавить энергию, затраченную на диссоциацию. Она равна 66 760  $x$  кал. По полученным таким образом значениям полной внутренней энергии продуктов сгорания с учетом диссоциации, описанным выше способом интерполяции вычисляем теоретическую температуру горения.

В случае горения при постоянном давлении разница будет, во-первых, в том, что вместо внутренних энергий надо будет взять тепло-содержания и, во-вторых, в том, что нужно будет задаться не начальным давлением горючей смеси, но конечным давлением продуктов сгорания.

Парциальные давления продуктов сгорания попрежнему будут пропорциональны количествам молей этих продуктов, но сумма всех этих давлений должна быть равна заданному общему давлению  $P$ . Поэтому для рассмотренного примера парциальные давления продуктов диссоциации в случае горения при постоянном давлении выразятся как:

$$p_{\text{CO}_2} = P \frac{0,4 - x}{0,8 + \frac{x}{2}}$$

$$p_{\text{CO}} = P \frac{x}{0,8 + \frac{x}{2}}$$

$$p_{\text{O}_2} = P \frac{0,4 + \frac{x}{2}}{0,8 + \frac{x}{2}}$$

Здесь через  $P$  обозначено то давление, под которым происходит горение, выраженное в атмосферах. Например, в случае свободного горения на воздухе  $P = 1$  атм.

Как видим, даже в простейшем случае расчет теоретических температур горения с учетом диссоциации приводит к довольно сложным и трудоемким вычислениям, которые мы не будем здесь проводить до конца.

В более сложных случаях, когда приходится одновременно учитывать несколько равновесий диссоциации, алгебраический метод расчета делается вообще неприменимым.

Единственным методом расчета является в таких случаях метод последовательных приближений.

Он сводится, собственно, к тому, что задаются некоторым составом продуктов диссоциации, подставляют принятые величины в уравнения закона действующих масс и в стехиометрические уравнения реакций, и получают таким образом, при удачном выборе начального приближения, результаты все более точно приближающиеся к истинным.

Этот метод требует известного опыта и большой затраты труда, но зато дает сколь угодно точные результаты.

## ГЛАВА VI

## ПЛАМЯ

### 1. ОБРАЗОВАНИЕ ПЛАМЕНИ

При процессе горения в большинстве случаев появляется пламя, испускающее обычно свет. Пламя представляет собой газовую оболочку, в которой происходит процесс горения. Газы пламени обыкновенно имеют высокую температуру, так как они накалины за счет теплоты, выделяющейся при горении. Горение всех жидких и газообразных веществ обычно сопровождается пламенем. Так например, с пламенем горят: керосин, спирт, водород, ацетилен, а также большинство твердых тел, например дерево, стеарин, жиры. Чтобы образовать пламя, твердые тела должны предварительно превратиться

в пар, или же разлагаться с выделением горючих газов. Если при температуре воспламенения твердое тело не дает достаточного количества паров или газов, то горение происходит без пламени — непосредственно на поверхности твердого тела. Идеальным примером такого случая будет горение алмаза, графита, сажи, если она не содержит летучих примесей или разлагающихся при нагревании веществ, как например жиров. Практически беспламенным можно считать также горение антрацита, кокса и древесного угля. Тугоплавкие металлы также сгорают без пламени. Так например, тонко измельченный железный порошок при сгорании только ярко светится, но пламени при этом не образуется. Легкоплавкие же металлы, натрий (температура плавления  $38^{\circ}$ , температура кипения  $883^{\circ}$ ), магний (температура плавления  $650^{\circ}$ , температура кипения  $1380^{\circ}$ ), цинк (температура плавления  $419,4^{\circ}$ , температура кипения  $906,7^{\circ}$ ) дают при горении пламя. В его образовании принимают участие не только пары металлов, но и накаленные продукты горения — окислы этих металлов, получающиеся при горении металла в виде тончайшего дыма (аэрозоль). Легкоплавкий металл — олово (температура плавления  $231,8^{\circ}$ ) сгорает, однако, без пламени. Это объясняется тем, что горение происходит не энергично и выделяющегося тепла оказывается недостаточно, чтобы превращать олово в пар (температура кипения  $1800^{\circ}$ ).

## 2. СВЕЧЕНИЕ ПЛАМЕНИ

Появившееся при горении пламя всегда испускает свет. Свечение это может иметь самую различную интенсивность от ослепительно яркого пламени ацетилена до едва заметного, голубоватого пламени окиси углерода или водорода.

В настоящее время является общепризнанным, что всякое лучеиспускание получается в результате перескока электронов в возбужденных атомах с высших уровней энергии на низшие, причем атом перестает быть возбужденным и переходит в нормальное состояние. Возбужденный атом обладает запасом потенциальной энергии, который и расходует при лучеиспускании. Потенциальная энергия возбужденного атома может иметь различное происхождение. В нее может перейти энергия поглощенного излучения, химическая энергия, выделяющаяся при химической реакции, кинетическая энергия движущихся частиц, иными словами, тепловая энергия, и др.

Если возбуждение атомов происходит за счет тепловой энергии, то излучение называется термическим. Если же возбуждение происходит за счет поглощения другого вида энергии, то получающееся излучение называется «люминесценция». Излучение, образующееся при поглощении химической энергии, получило, в частности, особое название — «хемилюминесценция». При хемилюминесценции часть энергии, выделяющейся при химической реакции, остается в виде потенциальной энергии у электронов тех атомов, которые вошли в состав продуктов реакции. Спустя некоторое время, в течение которого атом может находиться в возбужденном состоянии, поглощенная энергия непосредственно переходит в энергию излучения. При термическом излучении энергия, выделяющаяся при реакции, сначала пере-



ходит в кинетическую энергию молекул — продуктов реакции. Благодаря этому получаются молекулы, обладающие очень большой скоростью и при столкновении их кинетическая энергия переходит в потенциальную энергию возбужденных атомов, которая затем излучается. Следовательно, между моментом реакции и лучеиспускания внедряются одно или несколько промежуточных звеньев.

Вопрос о том, каким из этих перечисленных видов лучеиспускания является свечение, сопровождающее процесс горения, очень тонкий и до сих пор еще окончательно не разрешен.

Закон Кирхгофа, относящийся только к термическому излучению, заключается в следующем: для всех тел при данной температуре отношение интенсивности излучения  $\epsilon_{\lambda T}$  данной длины волны к коэффициенту поглощения для той же волны  $A_{\lambda T}$  равно постоянно му числу

$$\frac{\epsilon_{\lambda T}}{A_{\lambda T}} = \text{const} = \epsilon_{\lambda T_s}$$

Константа является функцией температуры и длины волны и равна интенсивности излучения абсолютно черного тела  $\epsilon_{\lambda T_s}$  той же длины волны при той же температуре.

Следовательно, если в спектре какого-нибудь тела некоторая линия имеет большую интенсивность, чем в спектре абсолютно черного тела, то превышение интенсивности во всяком случае не может произойти за счет термического лучеиспускания, а должно быть приписано переходу энергии другого вида, т. е. люминесценции.

Источник энергии, вызывающий свечение накаливаемых твердых тел, не вызывает сомнения. Излучение твердых тел несомненно термического характера, так как к нему хорошо приложим закон Кирхгофа. Конечно, в некоторых случаях и твердые тела, кроме термического излучения, могут также люминесцировать. Например, если в нагретый до темнокрасного каления тигель бросить кусочек мрамора, то он начинает довольно ярко светиться, причем свет на фоне темнокрасных стенок тигля кажется белым. Через некоторое время это свечение потухает и свечение мрамора не отличается больше от свечения стенок. Это явление следует объяснить люминесценцией, происходящей вследствие трения кристаллов мрамора друг о друга при расширении мрамора от нагревания. Когда мрамор принимает температуру тигля, люминесценция прекращается, у мрамора остается лишь термическое излучение, соответствующее температуре тигля.

Что же касается газов (мы говорим сейчас о газах, обычно участвующих в процессе горения), то они в большинстве почти совершенно прозрачны для видимого света, а поскольку они прозрачны при всяких температурах, следовательно они не поглощают видимого света. В этом случае  $A = 0$  и интенсивность термического излучения  $\epsilon_{\lambda T}$  в видимой области должна также равняться нулю. Таким образом, газы не могут излучать видимого света под влиянием высокой температуры и видимое лучеиспускание свободного от твердых частиц пламени должно быть отнесено за счет химической реакции горения, за счет люминесценции.

Первыми, объяснившими лучеиспускание пламени люминесценцией, были Гельмгольц<sup>(32)</sup> и Прингсгейм.<sup>(33)</sup>

Чисто газовые пламена в видимой области практически бесцветны. Излучение ярких пламен связано с твердыми частицами (сажа).

В инфракрасной области многие газы, содержащиеся в продуктах горения, непрозрачны и потому излучают (тепловое излучение).

Многие металлические пары излучают и поглощают в видимой области (бенгальский огонь).

Если накаленные бесцветные газы почти не дают лучеиспускания, то это не относится к немногим окрашенным газам. Последние дают лучеиспускание термического характера. Например, пары иода окрашены в фиолетовый цвет, следовательно, они поглощают свет в определенном промежутке длины волн. При нагревании до 600—700° они испускают красновато-оранжевый свет и излучение чисто температурное.<sup>(34)</sup>

Пары натрия, нагретые в эвакуированной стальной трубке, концы которой закрыты стеклянными пластинками, дают также температурное излучение в виде полосатого спектра молекул.

Чтобы ближе познакомиться со структурой пламени, рассмотрим пламя свечи (рис. 21).

В нем можно заметить три оболочки. У самой светильни начинается темная внутренняя оболочка. Ее газообразные продукты образовались под влиянием высокой температуры свечи. В этом месте нет горения, потому что воздух не может в достаточном количестве туда проникнуть. За темной оболочкой, обозначенной цифрой 1, находится центральная светящаяся часть пламени 2. Температура здесь выше и в этом месте с одной стороны происходит частичное сгорание образовавшихся газов, с другой стороны их распад. При этом распада углерод выделяется в виде мелких частичек угля. Они накаливаются и светят. Присутствие их можно легко обнаружить, если ввести в эту часть пламени холодную фарфоровую чашку. Она тотчас же покроется копотью (несгоревшие частицы угля). Третью, едва светящуюся, наружную часть пламени 3 трудно заметить. В ней происходит окончательное сгорание окиси углерода в углекислый газ, а водорода в воду. Так как в этой части пламени происходит полное сгорание горючего материала свечи за счет кислорода окружающего ее воздуха, то температура здесь является наиболее высокой. У свечи она достигает 900°.

Из трех оболочек наиболее яркая—средняя, содержащая твердые частицы. Отсюда можно сделать заключение, что яркость пламени зависит от присутствия в нем раскаленных частиц твердого тела. Действительно, несветящееся пламя водорода или окиси углерода можно сделать ярким, если внести в него платиновую сеточку. Ауэровские колпачки, делающие ярким бледное пламя светильного газа,

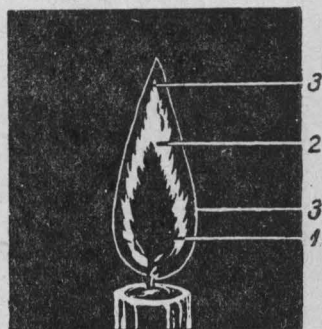


Рис. 21.

содержат тугоплавкие окиси тория (99%  $\text{ThO}_2$ ) и церия (1%  $\text{CeO}_2$ ). Сильно раскаливаясь, они дают яркий свет.

Водород и окись углерода — горят несветящимся пламенем, так как в них нет накалившихся твердых частиц.

Ацетилен, пары бензина, этилен дают при горении светящееся пламя, благодаря присутствию в нем накалившихся твердых частиц углерода, выделившихся под влиянием высокой температуры из этих горючих веществ. Иногда органические соединения, богатые углеродом, горят с выделением копоти. Объясняется это тем, что углерод, обильно выделившийся при их разложении, не успев сгореть и вместе с продуктами неполного сгорания в виде черных частиц копоти выделился в атмосферу.

Следует еще остановиться на так называемом «обращенном пламени». Это явление основано на следующем положении: если одно вещество горит в каком-либо другом, назовем первое вещество *A*, а второе *B*, то вещество *B* в свою очередь горит в веществе *A*.

Мы знаем, что светильный газ горит в кислороде. Если теперь в сосуд со светильным газом пустить струю кислорода и поджечь его, то кислород будет гореть в атмосфере горючего газа. Такое «обращенное пламя» легко получить в следующем простом приборе. Широкую стеклянную трубку или ламповое стекло затыкают снизу пробкой, в которую вставлены две трубки: одна трубка, обозна-

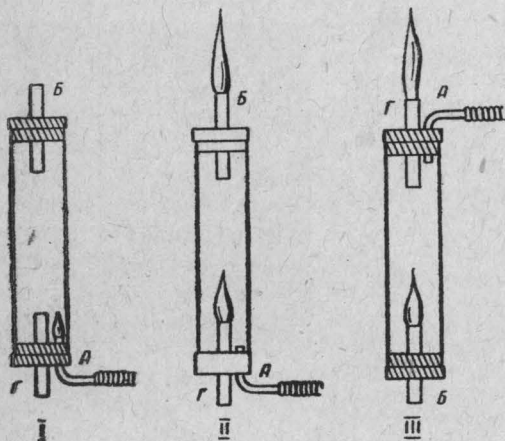


Рис. 22.

ченная на рис. 22 буквой *A*, имеет небольшой диаметр и по этой трубке подается светильный газ; другая трубка более широкого диаметра (*Г*) служит для вхождения в ламповое стекло воздуха.

Сверху прибор также заткнут пробкой, в которую вставлена стеклянная трубка *B*.

Сперва вынимают из прибора нижнюю пробку, пускают светильный газ, поджигают его у верхнего края трубки *A* и вставляют пробку на прежнее место. Газ продолжает гореть в приборе, причем необходимый для горения воздух поступает через трубку *Г* (рис. 22, I). Через трубку *B* уходят продукты горения и, конечно, поджечь их невозможно, так как они негорючи. В нашем приборе получается обычное пламя горящего светильного газа.

Потушим это пламя и, прикрыв пальцем верхнюю часть трубки *B*, пустим в наш прибор светильный газ. Ему будет только один выход — через трубку *Г*. Подожжем газ у нижнего отверстия трубки *Г* и, когда он вспыхнет, отнимем палец от верхнего конца трубки *B*. Тогда пламя поднимется по трубке *Г* и над ее верхним концом получится

бледное пламя. Но ведь в трубку *Г* входит воздух, следовательно у нас получилось интересное явление — горение воздуха в атмосфере светильного газа. Чтобы убедиться в том, что прибор наполнен светильным газом, можно поджечь его у верхнего конца трубки *Б*. Теперь у нас получатся два пламени: внутри прибора будет гореть воздух, а наверху — светильный газ, смешанный с продуктами горения воздуха (рис. 22, *II*).

Горение в «обращенном пламени» происходит по его краям в тех местах, где частицы газа соприкасаются с воздухом. Середина этого пламени представляет собою не что иное, как входящий через трубку *Г* воздух. Это легко доказать следующим опытом. Если взять тонкую свечку, свободно проходящую через трубку *Г*, зажечь эту свечку и осторожно ввести в середину «обращенного пламени», то свечка будет продолжать гореть, ибо необходимый для горения кислород она получит в середине этого пламени.

Если все три трубки имеют соответствующий диаметр, то можно, регулируя скорость притока светильного газа, переводить пламя с верхнего конца трубки *А* (пламя газа) на верхний конец трубки *Г* (пламя воздуха) и обратно. Вместо светильного газа можно взять любой другой горючий газ и получить в атмосфере этого газа «обращенное пламя». Воздух можно заменить чистым кислородом или взять смесь его с какими-либо другими негорючими газами, причем в этой смеси концентрация кислорода, конечно, должна быть достаточной для поддержания горения в нем газов. «Обращенное пламя» применяется в технике синтетического получения аммиака для получения смеси водорода с азотом из воздуха посредством выжигания кислорода. Для этого в особых горелках сжигают в водороде воздух. В настоящее время этот процесс для получения азота из воздуха теряет свое значение, как малорентабельный. Он, однако, находит себе применение при получении азота из различных отработанных технических газов, содержащих азот и небольшое количество кислорода, как например: отработанные газы, образующиеся при получении азотной кислоты из воздуха, газы камерных и контактных печей, образующиеся при получении серной кислоты и др. Процесс представляет всегда опасность взрыва.

### 3. ЦВЕТ ПЛАМЕНИ И ЕГО ЯРКОСТЬ

При горении различных веществ можно отметить три вида пламени:

1. Пламя неяркое (почти бесцветное).
2. Пламя яркое, желтоватого или беловатого цвета.
3. Пламя окрашенное.

Остановимся сперва на неярком пламени. Таким пламенем горит на воздухе сера, окись углерода, водород, циан. Пламя этих горящих веществ окрашено в синий цвет, причем окраска пламени очень слабая и на ярком свете пламя является почти незаметным. При сжигании серы в чистом кислороде интенсивность окраски пламени значительно возрастает. Веществ, горящих бесцветным пламенем, очень мало. Они обычно содержат большое количество водорода, серы и кислорода.

Однако, главную составную часть горючих веществ является углерод. Как только количество его в горючих материалах повышается,



тотчас же пламя делается светящимся, а при избытке углерода оно начинает коптеть.

Метан  $\text{CH}_4$ , в котором 75% углерода и 25% водорода, горит на воздухе уже светящимся пламенем. Ацетилен  $\text{C}_2\text{H}_2$ , содержание углерода в котором значительно больше — 92,3%, а водорода только 7,7%, горит ярким, сильно коптящим пламенем. Приходится пользоваться особыми горелками, подающими в пламя избыток воздуха, чтобы получать горение ацетилена без копоти.

Приведем содержание углерода в керосине, бензоле и скипидаре:

	Процент углерода
Бензол . . . . .	92,3
Скипидар . . . . .	около 88
Керосин . . . . .	85—86

Все эти вещества, содержащие больше 80% углерода, горят сильно коптящим пламенем, причем бензол, содержащий 92% углерода, дает при горении больше всего копоти. Для сжигания керосина применяются специальные керосиновые лампы, в которых керосин подается по фитилю небольшими порциями к месту горения и, чтобы не было копоти, через особые отверстия в горелке (благодаря тяге, образующейся в ламповом стекле) к пламени горящего керосина поступает в большом количестве необходимый для его полного сгорания воздух. Если в состав горючего вещества входит также кислород, то пламя таких веществ является менее коптящим и может быть даже несветящимся.

Приведем состав некоторых горючих веществ и вид пламени при их горении на воздухе. Перечисленные ниже вещества помещались в фарфоровый тигель и поджигались. Твердые вещества нагревались до появления горючих газов, которые и поджигались.

Таблица 24

Наименование вещества	Проц. углерода	Проц. кислорода	Проц. водорода	Характер пламени
Древесный спирт . . . . .	37,5	50	12,5	Пламя синее
Уксусная кислота . . . . .	40	53,3	6,7	» »
Формалин . . . . .	40	53,3	6,7	» »
Глицоль . . . . .	38,7	51,6	9,7	» »
Глицерин . . . . .	38,1	52,2	8,7	» »
Сахар . . . . .	42,1	51,5	6,4	» »
Винный спирт . . . . .	52,2	34,8	13	В синем пламени появляются светя- щие яркие языки
Амиловый спирт . . . . .	68,2	18,2	13,6	Пламя коптящее
Ацетон . . . . .	62	27,6	10,3	» »
Амилacetat . . . . .	64,6	24,6	10,8	» »
Серный эфир . . . . .	64,8	21,7	13,5	» »
Уксусный ангидрид . . . . .	47,6	47,6	5,8	Пламя светящее, копоти нет
Молочная кислота . . . . .	50	53,3	6,7	Пламя синее
Нитробензол . . . . .	79,3	15,1	5,6	Пламя коптящее
Пары стеарина . . . . .	76,1	1,6	11,3	» »
Пары говяжьего сала . . . . .	около 77	11	12	» »

На основании приведенных данных можно сделать следующие выводы:

1. Характер пламени зависит, главным образом, от количества находящегося в горящем веществе кислорода.

Если какой-либо горючий материал, в состав которого входит не менее 50% кислорода, свободно горит на воздухе, то пламя не является светящим. К таким веществам следует отнести: древесный спирт, уксусную кислоту, муравьиную кислоту, гликоль, глицерин, формалин, сахар и окись углерода (в окиси углерода 57% кислорода).

2. Если процентное содержание кислорода менее 50%, то пламя горящего вещества является светящим, а при большом содержании углерода — коптящим. Таким пламенем горят: винный спирт, сивушные масла, амилацетат, серный эфир, клетчатка и др.

3. Если горючий материал содержит более 80% углерода, то он горит светящим пламенем и при горении образуется копоть. Это будут следующие вещества: ацетилен, нефть, мазут, керосин, бензин, смазочные масла, каменноугольная смола, деготь, скипидар, жиры и масла и т. п.

Чтобы сделать светящее пламя бесцветным, надо помешать углероду выделиться в свободном состоянии. Для этого в середину пламени, где происходит выделение углерода, подают избыток кислорода или воздуха, или сжигают смесь горючих газов с воздухом. Об этом мы уже говорили в предыдущей главе.

Если горение происходит в осветительных приборах, то на яркость пламени и на ее неизменяемость при дальнейшем горении влияют не только состав горючего материала и находящиеся в нем примеси, но и его вязкость.

В этом направлении проведены были исследования над различными сортами керосина Вирбянцем и Сенцовым<sup>(40)</sup>. Они определили фотометрические свойства пламени керосинов в лампах железнодорожного образца, а внутреннее трение вискозиметром Оствальда.

Обратимся теперь к окраске пламени.

Светящееся пламя горящих на воздухе органических веществ, богатых углеродом, имеет обычно желтоватый цвет. Объясняется это тем, что накаленные частицы углерода, придающие пламени яркость, не имеют столь высокой температуры, чтобы испускать яркий белый свет.

При горении на воздухе необходимый для горения кислород имеется лишь в небольшом количестве (21% по объему), остальные же 79% составных частей воздуха приходятся на азот и инертные газы, мешающие горению и уносящие с собою тепло происходящей реакции.

Если же горящее вещество поместить в чистый кислород, опустить, например, горящую желтым пламенем свечку в банку с кислородом, то накал сгорающих в пламени частиц углерода столь сильно возрастает, что пламя делается ярким и принимает белый цвет. Если горящую свечку поместить в банку с хлором, то пламя делается тусклым, красным и сильно коптящим. И, наконец, это же пламя свечи может быть несветящимся, прозрачным, синеватого цвета, если в пламя свечи вдвухать воздух при помощи паяльной трубки. Следовательно, характер пламени горящих веществ зависит от условий горения, и цвет све-

тящего пламени в зависимости от температуры накала его твердых частиц переходит от красного цвета через желтый к ярко-белому.

Вспомним цвет сильно раскаленных углей. В вольтовой дуге он ослепительно белый, так как температура вольтовой дуги около  $3500^{\circ}$ . Но как только ток будет выключен, прекратится горение вольтовой дуги и угли станут остывать, цвет их через оранжевый и ярко-вишнево-красный дойдет до темнокрасного и угли погаснут. На этом примере особенно отчетливо видна зависимость цвета раскаленного тела от температуры.

На пожаре накал углей, образовавшихся от горения дерева, большей частью вишневокрасного (температура около  $900^{\circ}$ ) или ярко-вишневокрасного цвета (температура около  $1000^{\circ}$ ). Испускаемые углями лучи красного цвета придают окружающим предметам красный оттенок. Иногда само пламя бывает окрашено в какой-нибудь яркий цвет. Вспомним бенгальские огни, пламя которых, смотря по составу бенгальского огня, имеет различную окраску. Объясняется это тем, что в окрашенном пламени находятся пары какого-нибудь элемента, испускающие лучи определенной длины волны. Они то и придают пламени окраску. При помощи спектроскопа можно определить длину этих волн.

Детальное же изучение спектров дало возможность более подробно изучить пламя и открыть в нем различные нестойкие продукты диссоциации и промежуточные продукты окисления сгораемых веществ, как например:  $(\text{OH})$ ,  $(\text{CH}_2)$ ,  $(\text{CHO})$  и др.

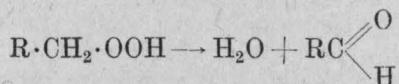
#### 4. О ХОЛОДНОМ ПЛАМЕНИ

В некоторых случаях горение может сопровождаться таким незначительным выделением тепла, что образующееся пламя имеет очень низкую температуру. В этих случаях мы имеем дело с так называемым холодным пламенем. Сюда относится, например, свечение фосфора в темноте, пламя фосфористого водорода — блуждающие огни и др.

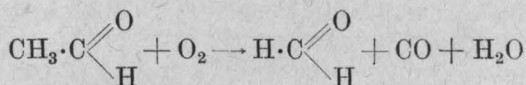
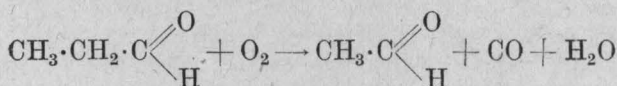
Впервые холодное пламя обнаружено было Деви, а затем довольно подробно исследовано Перкином.<sup>(36)</sup> Он изучал холодное пламя синеватого цвета около нагретой платиновой проволоки при опускании ее в смесь паров этилового эфира с воздухом. Перкин отмечает крайне слабую светимость этого пламени, так как его можно заметить только в темноте. Низкая температура холодного пламени недостаточна для поджигания легковоспламеняемых материалов, и его можно безнаказанно трогать руками. Работами Алилера, Уайта, Прайса<sup>(37)</sup> и ряда других было установлено, что воспламенение паров эфира с образованием холодного пламени происходит, примерно, около  $180$ — $185^{\circ}$ , тогда как самовоспламенение паров этилового эфира с образованием горячего пламени требует температуры обычно выше  $470^{\circ}$ .

Явление холодного пламени можно наблюдать в определенных условиях для всех горючих веществ. Если, например, нагреть плитку примерно до  $400^{\circ}$  и капать на нее эфир, то ничего особенного не будет заметно. Эфир будет испаряться, но в воздухе можно будет обнаружить кроме запаха эфира так же запах формальдегида. Если же мы будем наблюдать это явление в темноте, то заметим над плиткой бледно-

голубое холодное пламя. В этом пламени идут процессы окисления, но не настолько интенсивно, чтобы процесс перешел в полное сгорание, так как температура самовоспламенения не достигнута и окисление останавливается на промежуточных стадиях. Образуются промежуточные продукты окисления — перекиси и альдегиды. Этим и объясняется появление запаха формальдегида при капании эфира на нагретую плитку. Холоднопламенному горению можно подвергнуть многие углеводороды и многие другие органические вещества. По Нейману<sup>(38)</sup> этот процесс заключается в следующем. Сначала образуются органические гидроперекиси типа  $R \cdot CH_2 \cdot O \cdot OH$ , которые при дальнейшем термическом разложении дают альдегиды по уравнению:



Затем высшие альдегиды подвергаются последовательному деструктивному окислению по схеме:



Конечным продуктом является формальдегид, но всегда остается еще некоторое количество высших альдегидов и перекисей. Так как наша быстро развившаяся химическая промышленность нуждается в различных альдегидах, то Нейман<sup>(38)</sup> с сотрудниками, по предложению Главкаучука, разработали метод получения альдегидов путем холоднопламенного сжигания паров мототоплива, остающегося в виде побочного продукта при получении синтетического каучука. В опытной установке при 400—415° С и коэффициенте избытка воздуха  $\alpha = 0,10 - 0,12$  на тонну мототоплива они получали 150—200 кг смеси альдегидов, пригодной без дальнейшей разгонки для получения смол типа новолак, а также для протравливания семян. Таким образом, эта смесь различных альдегидов с успехом заменила дорогой и дефицитный формалин.

Механизм образования холодного пламени изучен в настоящее время довольно хорошо, как это видно было из доклада М. Б. Неймана, сделанного им в конце февраля 1939 г. на Всесоюзной конференции по окислению, распаду и полимеризации углеводородов. Согласно Нейману, в период индукции, предшествующий появлению холодного пламени, происходит медленная цепная реакция с обрывом цепей на стенках реакционного сосуда. Прибавление к реакционной смеси инертных газов препятствует обрыву цепей, сокращает период индукции и расширяет область холодного пламени. Кривые на рис. 23, полученные Айвазовым, Нейманом и Хановой<sup>(38)</sup>, подтверждают сделанный вывод.



На чертеже обозначены области холодного и горячего пламени эквимолекулярной смеси бутана с кислородом, как чистой без примеси, так и в случае добавления к ней других газообразных продуктов. Кривой № 1 очерчена область холодного пламени, а кривой № 2 — область горячего пламени. Кривые, обозначенные №№ 3 и 4, показывают изменения, происходящие при прибавлении к смеси водорода, №№ 5 и 6 — углекислого газа, №№ 7 и 8 — этилового эфира и №№ 9 и 10 — диизопропилового эфира. Как видно на рис. 23, область холодного и горячего пламени в случае прибавления примесей несколько расширяется.

Дальнейшие исследования механизма образования холодного пламени показали, что образующиеся в период индукции перекиси, достигнув определенной концентрации, начинают распадаться, а появляющиеся при этом распада свободные радикалы делаются активными центрами цепной реакции. В конечном итоге появляется холодное пламя, в котором и происходит быстрое окисление углеводорода.

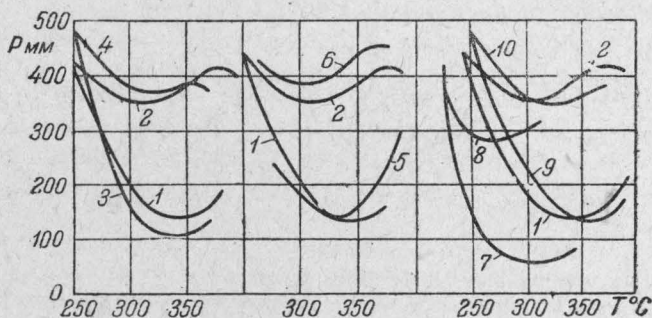


Рис. 23.

При низких температурах и низких давлениях распад перекисей происходит медленно. Однако, при каждой температуре для паров перекиси имеется определенное критическое давление, выше которого перекиси разлагаются со взрывом. Если при взрыве перекиси имеются все условия, необходимые для образования холодного пламени, то происшедший взрыв сопровождается появлением этого пламени, которое при непрерывной подаче горючей смеси не затухает дальше.

Ввиду того, что холодное пламя начинает применяться в промышленности, то интересны те работы, которые характеризуют его с точки зрения его пожарной опасности. В этом отношении определенные выводы можно найти в работе Гибянского (39) «Границы холодного воспламенения этилового эфира».

Исследуя холодное пламя смеси эфира с воздухом, он прежде всего указывает на то, что холодное пламя этой смеси, заметное лишь в темноте в виде синих языков, образуется в интервале температур между 170—400°. Если холодное пламя образуется в сосуде, нагретом до указанной температуры, то, несмотря на происходящий химический процесс, сопровождающийся обильным выделением воды и образованием алдегидов, имеющих резкий неприятный запах, температура

самого пламени остается невысокой и отличается от температуры нагретого сосуда лишь на 1—2°.

Если же температуру реакционного сосуда повысить до 700°, то холодное пламя переходит в пламя горячее. Синий цвет пламени превращается при этом в желтый и начавшееся интенсивное горение, быстро распространяясь по всей массе горючей смеси, заканчивается сильным взрывом. Можно и другими путями превратить холодное пламя в горячее, если, например, поджечь пламенем спички синие языки холодного пламени. Таким образом холодное пламя, возникающее при процессах неполного окисления горючих паров и газов, не является по существу взрывоопасным, если, конечно, исключены те условия, при которых «холодное» пламя легко может перейти в «горячее».

## 5. ТЕМПЕРАТУРА ПЛАМЕНИ

Если к светящемуся пламени увеличить доступ воздуха, вдувая его в середину пламени, то оно делается бесцветным. Происходит это оттого, что воздух, попав в середину пламени, будет сжигать те горючие продукты, из которых выделялся свободный углерод. А так как сгорание в несветящемся пламени будет происходить не только снаружи, но и внутри пламени, то пламя уменьшится, сгорание газов сосредоточится на меньшем пространстве, и температура пламени повысится. Вдувая воздух при помощи паяльной трубки в пламя свечи, можно повысить его температуру. В пламени паяльных горелок сжигание горючих газов происходит во всех частях пламени, поэтому температура его очень высока.

Чтобы получить высокую температуру пламени светильного газа, пользуются бунзеновской горелкой, в которой светильный газ сгорает в смеси с воздухом. Внизу горелки имеются отверстия, в которые входит воздух и перемешивается с поступающим в этом же месте светильным газом. Горелка устроена так, что можно регулировать приток воздуха. Если отверстие для воздуха закрыто, то светильный газ горит светящимся пламенем. Если отверстия слегка приоткрыты, пламя делается меньше, оно бесцветно и имеет более высокую температуру. Если же отверстия открыты полностью, а приток газа уменьшить, то получается взрывчатая смесь газа с воздухом. Произойдет вспышка внутри горелки, пламя проскочит к месту выхода газа и он может иногда загореться внутри горелки, причем наружное пламя часто сохраняется. В этих случаях горелка сильно разогревается, накаливает соприкасающиеся с нею предметы и может вызвать пожар.

Такие же вспышки, но в больших масштабах, в виде взрывов, могут происходить на заводах в тех случаях, когда нагрев печей производится смесью горючего газа с воздухом, истечение газа замедляется, и вместо горючей смеси образуется взрывчатая.

Чтобы видеть различие температур светящегося пламени и бесцветного, приведем данные Левеса <sup>(41)</sup> для пламени бунзеновской горелки (табл. 25).

В горелке Меккера происходит более полное перемешивание светильного газа с воздухом, и смесь горит над решеткой, мешающей проскакиванию пламени внутрь горелки. Температура пламени получается значительно выше. Это можно видеть на рис. 24.

Место определения температуры пламени	Температура пламени бузеновской горелки		
	светящаяся пламя	бесцветное пламя	разница температур
12 мм над горелкой .....	135°	54°	— 81°
36 мм над горелкой .....	421°	175°	— 246°
Верхушка внутреннего конуса .....	913°	1090°	+ 177°
Середина наружного конуса .....	1328°	1533°	+ 205°
Верхушка наружного конуса .....	728°	1175°	+ 447°
Боковая часть наружного конуса .....	1236°	1333°	+ 97°

Температура пламени бензиновых и спиртовых горелок, которыми пользуются наши химические лаборатории, выше 1000°. Ниже, в табл. 26, проведены данные В. Н. Верховского (42).

Таблица 26

Название источника тепла	Место определения температуры	Температура пламени
Обыкновенная спиртовая горелка .....	Внешняя оболочка пламени (середина высоты)	1000°
	Внутренний конус пламени (середина высоты)	900°
Спиртовая лампа с дутьем .....	Середина шумящего пламени	1280°
Спиртовая лампа Бартеля .....	Над отверстием горелки	1340°
Бензиновая горелка Бартеля № 2 .....	» » »	1360°
Бензиновая горелка Бартеля малая .....	» » »	1380°

Согласно исследованиям, произведенным американскими учеными, наивысшая температура пламени, получаемая при горении метана с воздухом, — 1880°, а при горении этилена — 1975° (43).

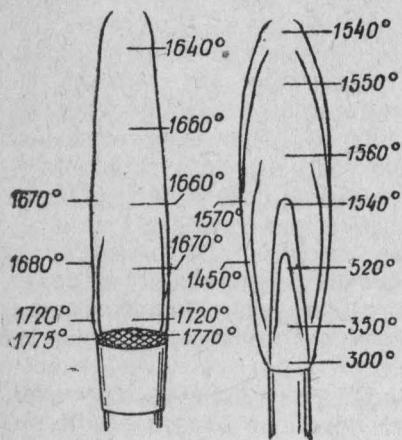


Рис. 24.

Если желательнее с тем же горючим газом получить более высокую температуру, то сжигают его в чистом кислороде, а не в воздухе. Однако, при этом могут получиться очень опасные взрывы. Чтобы их избежать, пользуются особой горелкой (краном Даниэля), в которой горючий газ и кислород идут отдельно друг от друга и смешиваются лишь около самого пламени.

Таким образом, для большинства случаев горения температура пламени уменьшается с увеличением его яркости, и температура большого яркого пламени обычно ниже чем небольшого и бесцветного.

Необходимо еще обратить внимание на скорость сгорания газообразных веществ. Согласно исследованиям, сделанным в институте

Бунте, одни газы сгорают быстрее, другие медленнее. При равных условиях истечения быстро сгорающие газы имеют короткое пламя, медленно сгорающие — более длинное. По скорости сгорания горючие газы можно расположить в следующем порядке:  $H_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $CH_4$  и  $CO$  (водород, ацетилен, метан и окись углерода). Пламя быстро сгорающего водорода погасить гораздо труднее, чем медленно сгорающей окиси углерода. Повышение температуры газа увеличивает скорость его сгорания, примесь же инертных газов (азота, углекислого газа, паров воды) — ее уменьшает.

Чтобы иметь некоторое представление о температуре пламени некоторых горючих веществ, можно привести следующие данные Шварца (41).

#### Температура пламени:

стеариновой свечи . . . . .	640— 940°
керосиновой лампы . . . . .	780—1030°
винного спирта . . . . .	около 1180°
серы . . . . .	1820°
сероуглерода . . . . .	2195°
святильного газа . . . . .	900—1340°

Приведенные цифры не точны и зависят от способов сжигания, устройства горелок, от метода определения и пр.

Как уже было указано, вещества, не дающие при горении горючих газообразных продуктов, сгорают без пламени. Однако, в последнее время стали сжигать газообразные и жидкие горючие продукты также без пламени. Для этого смесь воздуха и горючего газа или же смесь воздуха с парами горючей жидкости под давлением (75—80 см водяного столба) направляют в топку, заполненную кусками огнеупорных веществ. Оказывается, огнеупорные вещества, как карборунд ( $CSi$ ), алунд ( $Al_2O_3$ ), огнеупорная глина и т. п. — являются катализаторами, т. е. ускоряют горение, если сами накалены до определенной температуры. При этих условиях процесс горения происходит на поверхности огнеупорной массы совсем без пламени. По свечению раскаленных огнеупорных веществ можно судить о температуре и соответственно с этим регулировать подачу горючей смеси. При таком беспламенном горении передача тепла происходит посредством излучения всей нагретой поверхности огнеупорных материалов и является более выгодной, чем нагрев топки тем же газом, но при помощи пламени.

## 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАМЕНИ

Чтобы определить температуру пламени, проще всего воспользоваться термоэлектрическим пирометром. Если конец термопары освободить от защитной оболочки и слегка раздвинуть проволоки, чтобы они во время измерения не давали между собой замыканий, то вследствие тонкости проволоки и незначительной величины спая, введение последнего в некоторую точку пламени не нарушает заметно его строения. Однако, этот метод весьма неточен по другой причине. Проволоки термопары являются хорошими проводниками тепла и потому по ним теплота довольно быстро утекает от спая, причем температура его понижается. Насколько эта потеря тепла существенна, можно видеть, если несколько раз поместить спай в одну и ту же точку в глу-



бине пламени, а проволоки располагать так, чтобы в различных опытах были бы нагреты неодинаковые их отрезки. Чем большие отрезки проволок нагреты, тем выше получится температура той же точки пламени и, конечно, тем правильнее. Разницу при этом можно наблюдать до  $50^\circ$  и даже  $100^\circ$ . Конечно, может быть и другой случай. Спай может находиться в более холодной части пламени, а проволоки проходить через более нагретые части и по ним теплота притекает к спая, повышая его температуру. Таким образом, температуры, полученные на основании применения термоспар, следует считать мало точными.

Измерять непосредственно температуру чистого газовых пламен оптическим пирометром принципиально невозможно, так как им можно измерять температуру только твердых тел, лучеиспускание которых подчиняется законам термического лучеиспускания. Теоретически возможен следующий обход. В некоторую точку пламени вносится небольшое твердое тело, например кусочек вольфрамовой проволоки, прикрепленный к плохому проводнику тепла, например к кварцевой нити, и сравнивается накал его с накалом нити оптического пирометра.

Однако, в некоторых случаях, когда лучеиспускание пламени подчиняется закону Кирхгофа, для определения температуры пламени может быть применен оптический пирометр. Такого рода определения возможны при светящемся пламени, т. е., когда пламя содержит частицы твердого тела, например угля (коптящие пламена).

Если какое-нибудь тело поглощает лучи определенных длин волн, то оно нам кажется окрашенным. Спектральный состав излучения такого тела будет значительно отличаться от лучеиспускания абсолютно черного тела, так как если данное тело поглощает какие-либо лучи, то оно их также и испускает интенсивнее, чем другие (конечно, интенсивность лучеиспускания их будет все-таки меньше, чем для абсолютно черного тела) и соотношение между интенсивностью различных длин волн нарушается по сравнению с абсолютно черным телом.

Если же тело не окрашено, то может получиться такой случай: интенсивность излучения любой длины волны меньше, чем для абсолютно черного тела, но соотношения между интенсивностями различных волн те же самые, как для абсолютно черного тела. Иначе говоря, каждая ордината кривой распределения интенсивностей будет в одно и то же число раз меньше, чем для абсолютно черного тела. Излучение таких тел называется не черным, а серым излучением, и тела называются серыми. Это относится ко всем телам, не имеющим своего собственного цвета. Тела в обычном смысле черные, например сажа, платиновая чернь — тоже в сущности серые тела.

Понятно, что излучение всякого светящегося пламени, содержащего углерод, также следует рассматривать как серое излучение. Сюда относится пламя ацетилена и других углеводородов с воздухом. С избытком кислорода эти пламена уже не будут давать серого излучения. Метод Курлябаума, <sup>(45)</sup> который мы сейчас опишем, пригоден для определения температуры только таких светящихся углеродистых пламен и для других пламен не годится.

Он основан на следующих соображениях.

Предположим, что светящееся (серое) пламя расположено перед отверстием абсолютно черного тела температуры  $T$  (рис. 25). Фокусируем

сперва отверстие на пламя, а потом фокусируем оптический монохроматический пирометр на изображение абсолютно черного тела, рассматриваемое сквозь пламя (например, пирометром Гольборна и Курльбаума <sup>(45)</sup> с красным стеклом). Тогда яркость, которую мы будем наблюдать, сложится из собственной яркости пламени плюс яркость абсолютно черного тела, прошедшая сквозь пламя. Пусть температура пламени будет  $T'$ ,  $\epsilon_{\lambda T'}$  — его яркость,  $\alpha_{\lambda T'}$  — коэффициент поглощения. Тогда из всего потока лучей данной волны  $\lambda$ , падающих на пламя, поглотится часть —  $\alpha_{\lambda T'}$  и пройдет сквозь него часть —  $1 - \alpha_{\lambda T'}$ . Если яркость абсолютно черного тела для длины волны  $\lambda$  будет  $E_{\lambda T}^s$ , то сквозь пламя пройдет  $E_{\lambda T}^s (1 - \alpha_{\lambda T'})$ . Эта яркость прибавится к яркости пламени и получится наблюдаемая яркость  $E_{\lambda T'} + E_{\lambda T}^s (1 - \alpha_{\lambda T'})$ . Но по закону Кирхгофа можно написать:

$$\frac{E_{\lambda T'}}{\alpha_{\lambda T'}} = E_{\lambda T}^s \quad \text{или} \quad E_{\lambda T'} = E_{\lambda T}^s \alpha_{\lambda T'}$$

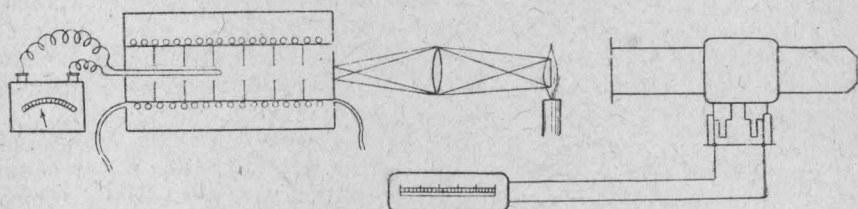


Рис. 25.

Подставляя отсюда в предыдущее выражение вместо  $E_{\lambda T'}$  его новое значение  $E_{\lambda T}^s \alpha_{\lambda T'}$ , получим выражение для наблюдаемой яркости:

$$E_{\lambda T'} \alpha_{\lambda T'} + E_{\lambda T}^s - E_{\lambda T}^s \alpha_{\lambda T'}$$

Очевидно, если температуру абсолютно черного тела  $T$  сделать равной  $T'$ , то от предыдущего выражения останется только член  $E_{\lambda T}^s$ , т. е. яркость абсолютно черного тела, рассматриваемого сквозь пламя, должна равняться его яркости, если его рассматривать без пламени.

Практически поступают так: расположив приборы и пламя, как было выше указано, накаливают абсолютно черное тело до определенной температуры и устанавливают реостат пирометра на исчезновение нити. Затем убирают пламя. Если нить делается ярче или темнее поля, то изменяют накал абсолютно черного тела, и добиваются в конце концов того, что введение и устранение пламени перестает влиять на картину, видимую в пирометре. Тогда, по имеющейся в абсолютно черном теле термопаре, определяют его температуру. Она и будет равняться температуре пламени.

Абсолютно черное тело может быть заменено по предложению Бюресса и Фута тонкой пластинкой никеля ( $17 \text{ см} \times 13 \text{ см} \times 0,015 \text{ см}$ ), накаливаемой на воздухе переменным током. Еще удобнее применять для этих целей лампы с вольфрамовой ленточкой (рис. 26).

Сперва изучается зависимость температуры ленты такой лампы от силы тока накала и тогда лампой можно пользоваться вместо

абсолютно-черного тела. Точность получается высокая, так как разница в силе в 0,1 А сказывается в изменении температуры на  $+5^{\circ}\text{C}$ .

Для пламен несветящихся, как например  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ , смеси углеводородов с чистым кислородом, Фери предложил окрашивать пламя солью какого-нибудь металла и использовать принцип обращения спектральных линий. <sup>(46)</sup>

В этом случае применяется также вспомогательный источник света, обыкновенно лампа с вольфрамовой лентой, перед которой располагают пламя, окрашенное какой-нибудь солью, например хлористым натрием. Вместо того чтобы рассматривать изображение в пирометр, его отбрасывают на щель спектроскопа. В спектроскопе получится непрерывный спектр вольфрамовой ленты, на который будет наложено изображение натриевой линии пламени.

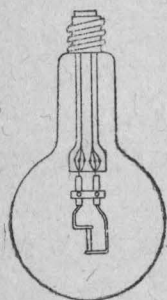


Рис. 26.

Излучение паров натрия имеет термический характер и подчиняется закону Кирхгофа.

Если температура пламени ниже температуры вольфрама, то мы увидим на фоне сплошного спектра темное изображение линии натрия; если температура пламени выше температуры вольфрама, то эта линия будет ярче, чем соседние участки сплошного спектра.

Изменяя накал вольфрамовой лампы, добиваются того, чтобы эта линия не выделялась. Тогда температура лампочки, известная по силе тока накала, равна температуре пламени на основании совершенно таких же рассуждений, как в предыдущем случае.

Метод этот, как показали исследования, дает прекрасные результаты и в настоящее время является общепринятым и как бы стандартным. Кавелер и Льюис <sup>(47)</sup> внесли в него следующие усовершенствования. Предыдущие исследователи вводили хлористый натрий в пламя в виде раствора. Прибавление паров воды, вообще говоря, может изменить режим горения, например, для окиси углерода. Кавелер и Льюис устроили приспособление для электрического распыления хлористого натрия. Для этого они под большим давлением отпрессовывали палочки из слегка увлажненного хлористого натрия и затем высушивали их. Эти палочки должны были служить электродами для вольтовой дуги. Так как сухой хлористый натрий при низких температурах почти не проводит тока, то к палочкам по их длине прикреплялись медные проволоочки, толщина которых подбиралась так, чтобы они успевали сгорать вместе с испарением соли. Все это помещалось в трубку, через которую проходил воздух, который затем смешивался с горючим газом. Между палочками образовывалась вольтова дуга. Другое усовершенствование заключалось в том, что при определении вертикального градиента в пламени было устранено влияние налагающегося всегда на первый горизонтального градиента. Для этого окрашивалась только центральная часть струи газа. Горелка состояла из двух концентрических трубок. Во внутреннюю пускался газ, содержащий хлористый натрий, а в наружную тот же газ, но пропущенный предварительно через ватный фильтр, удерживающий весь хлористый натрий. Таким образом, пламя получилось окрашенным только по оси.

# ВОСПЛАМЕНЕНИЕ

## 1. ВЗРЫВЫ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Химическая реакция, происходящая между веществами, находящимися в газообразном состоянии, протекает обычно с большой скоростью. Если скорость реакции возрастает достаточно быстро, то при определенной ее величине реакция горения может перейти во взрыв.

Понятие «взрыв» акад. Н. Н. Семенов определяет следующим образом: первым и основным свойством взрывных реакций является наличие резкого перехода от медленной (часто ничтожно медленной) реакции к весьма быстрой при очень малом изменении каких-либо внешних параметров. Иначе говоря, для взрывной реакции характерно наличие резко очерченной области в плоскости любых двух параметров. Такими параметрами могут быть, например, процентный состав и давление; процентный состав и процент примеси; температура и давление, мощность искры и давление; время задержки и давление и т. д. Согласно этому определению такая сильно экзотермическая реакция, быстро протекающая с выделением тепла и света, как реакция между парами Na и Cl, не будет взрывной, так как при изменении температуры, давления и пр. скорость меняется плавно, а реакция окисления фосфора, которая при некоторых условиях вовсе не идет, но при ничтожном изменении давления идет с большой скоростью, будет взрывом. <sup>(89)</sup>

Акад. Н. Н. Семенов разделяет взрывы на два класса: I — тепловой взрыв и II — цепной взрыв. Могут, конечно, быть случаи, принадлежащие и к тому и к другому классу одновременно. В книге «Цепные реакции» акад. Н. Н. Семенов <sup>(3)</sup> дает элементарную теорию теплового взрыва. Более полное обоснование дали ей Тодес <sup>(90)</sup> и Франк-Каменецкий <sup>(90-a)</sup>.

Сущность теплового взрыва заключается в следующем. Всякая смесь, которая в известных условиях дает взрыв, в других условиях может реагировать и без взрыва. В смеси может протекать тихая реакция. В некоторых условиях, связанных прежде всего с величиной и материалом сосуда, потеря теплоты (теплоотвод), получающаяся вследствие реакции, может протекать столь быстро, что температура смеси будет лишь весьма мало отличаться от температуры внешней среды. Наоборот, если теплота отводится недостаточно быстро, то температура смеси будет все время повышаться, скорость реакции все время будет возрастать и в конечном итоге произойдет взрыв. Возьмем случай бимолекулярной реакции, не образующей цепей, между молекулами A и B. Начальные концентрации этих веществ обозначим через [A] и [B]. Тогда скорость реакции W по закону Аррениуса будет:

$$W = K[A][B]e^{-\frac{E}{RT}} \dots \dots \dots (1)$$

где E — энергия активации;  
K — константа скорости.



Обозначив теплоту реакции через  $Q$ , мы можем количество теплоты, выделяющейся в 1 сек., вычислить по следующей формуле:

$$QW = QK[A][B]e^{-\frac{E}{RT}} \dots \dots \dots (2)$$

где  $QW$  — количество тепла, выделяющегося в 1 сек.

Ту же самую величину можно выразить иначе.

Обозначим процентное содержание одного вещества через  $\gamma$ , процентное содержание другого будет  $1 - \gamma$ , а давление смеси через  $p$ . Тогда парциальное давление вещества  $A$  будет  $— p\gamma$ , а вещества  $B$  будет  $p(1 - \gamma)$ .

При выражении скорости реакции можно вместо концентраций воспользоваться пропорциональными им парциальными давлениями; тогда равенство (2) примет вид:

$$QW = Dp^2\gamma(1 - \gamma)e^{-\frac{E}{RT}} \dots \dots \dots (3)$$

где  $D$  — некоторая константа.

На рис. 27 нанесены кривые 1, 2, 3, показывающие зависимость  $QW$ , т. е. теплоты, выделяющейся в 1 сек., от температуры. Каждая кривая

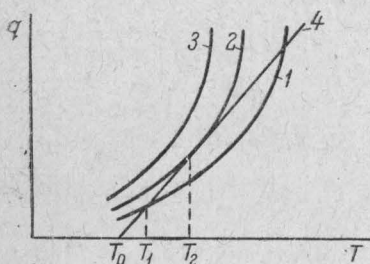


Рис. 27.

характеризует зависимость  $QW$  от  $T$  при некотором давлении. Чем давление выше, тем кривая выше, так как  $QW$  пропорционально  $p^2$ . Потеря тепла смесью обуславливается большей или меньшей теплоотдачей стенкам сосуда. Если обозначить коэффициент теплоотдачи стенкам через  $k$ , температуру газа через  $T$ , а температуру стенок —  $T_0$ , то, считая количество тепла, передаваемого стенкам в 1 сек. пропорциональным раз-

ности температур, можно написать следующее простое уравнение:

$$q = k(T - T_0)$$

где  $q$  — количество тепла, отдаваемое стенкам в 1 сек. Так как это уравнение первой степени по отношению к  $q$  и  $T$ , то на чертеже оно изобразится прямой 4. Пусть, как это изображено на рисунке, кривая 2 будет кривой, касающейся прямой 4 и точка касания соответствует температуре  $T_2$ .

Очевидно для части кривой 1, которая лежит правее прямой 4, теплоотдача превышает теплоприход, следовательно, реакция не будет ускоряться и будет протекать медленно. Для кривой 3 наоборот: реакция будет ускоряться, так как температура все время будет повышаться за счет выделяющегося тепла. В точке же кривой 2, соответствующей  $T_2$ , будет равновесие между теплоприходом и теплоотдачей. Если давление немного повысить, то кривая сдвинется вверх и при температуре  $T_2$  получится автоускоряющаяся реакция. Если давление немного понизить, получится медленная реакция.

Таким образом, мы можем найти условие перехода реакции в тепловой взрыв, написав условия касания кривой 2 и прямой 4. Они

закljučаются в том, чтобы в точке с абсциссой  $T_2$  первая производная  $\frac{dQW}{dT}$  равнялась угловому коэффициенту прямой 4, т. е.  $k$  и, кроме того, количество выделившегося тепла  $QW$  должно равняться  $q$ . На основании этого можно написать следующие равенства:

$$QW = q = k(T_2 - T_0) \dots \dots \dots (4)$$

но

$$QW = D[A][B] e^{-\frac{E}{RT}}$$

откуда:

$$\frac{d[QW]}{dT} = \frac{E}{R} \cdot D[A][B] e^{-\frac{E}{RT}} \cdot \frac{1}{T^2} \dots \dots \dots (5)$$

При  $T = T_2$  получим:

$$\frac{E}{R} \cdot D[A][B] e^{-\frac{E}{RT_2}} \cdot \frac{1}{T_2^2} = k \dots \dots \dots (6)$$

Из формулы (4) следует, что:

$$D[A][B] e^{-\frac{E}{RT_2}} = k(T_2 - T_0)$$

и подставляя в формулу (6), получим:

$$\frac{E}{R} \cdot k(T_2 - T_0) \frac{1}{T_2^2} = k, \text{ или } \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_2^2} (T_2 - T_0) = 1 \dots \dots (7)$$

Упростив это выражение, получим квадратное уравнение:

$$\frac{R}{E} T_2^2 - T_2 + T_0 = 0 \dots \dots \dots (8)$$

Меньший корень этого уравнения будет:

$$T_2 = \frac{1 - \sqrt{1 - \frac{4RT_0}{E}}}{2 \frac{R}{E}} \dots \dots \dots (9)$$

Величина энергии активации  $E$  обычно в несколько десятков раз превосходит  $RT_0$ , а поэтому: <sup>1)</sup>

$$\sqrt{1 - \frac{4RT_0}{E}} \cong 1 - \frac{2RT_0}{E}$$

Подставляя в уравнение (9), получим:

$$T_2 \cong \frac{1 - 1 + \frac{2RT_0}{E}}{2 \frac{R}{E}}; T_2 \cong T_0$$

---

<sup>1)</sup> Согласно приближенной формуле  $\sqrt{1 - \alpha} \cong 1 - \frac{\alpha}{2}$ , где  $\alpha$  мала по сравнению с единицей. Формула представляет собой первые два числа разложения в ряд  $\sqrt{1 - \alpha}$  по биному Ньютона.

Тогда у нас остается одно условие — равенство первой производной кривой 2 угловому коэффициенту  $k$ , причем вместо  $T_2$  можно поставить  $T_0$ . В этом случае:

$$D[A][B]e^{-\frac{E}{RT_0}} \cdot \frac{E}{RT_0^2} = k$$

или

$$\frac{Dp^2\gamma(1-\gamma)E}{RT_0^2} \cdot e^{-\frac{E}{RT_0}} = k \dots \dots \dots (10)$$

$$\frac{P^2}{T_0^2} = \frac{kR}{D\gamma(1-\gamma)E} \cdot e^{\frac{E}{RT_0}} \dots \dots \dots (11)$$

$$2 \ln \frac{P}{T_0} = \frac{E}{RT_0} + \ln \frac{kR}{D\gamma(1-\gamma)E} \dots \dots \dots (12)$$

Вводя множитель для перевода десятичных логарифмов в натуральные 2,3, получим:

$$\lg \frac{P}{T_0} = \frac{A}{T_0} + B \dots \dots \dots (13)$$

$$A = \frac{2,3E}{2R} \quad \text{и} \quad B = \frac{2,3}{2} \lg \frac{kR}{D\gamma(1-\gamma)E}$$

Полученным уравнением выражено условие теплового взрыва. Если реакция не бимолекулярная, уравнение получается такого же вида, но с другими коэффициентами. Итак, если имеется тепловой взрыв, то условия, выраженные данным уравнением, соблюдаются.

Однако, нельзя то же самое сказать наоборот, так как при цепном взрыве давление и температура могут удовлетворять тому же уравнению. Рассмотрим теперь условия цепного взрыва.

Для случая разветвленных цепей, не обрывающихся на стенках, была выведена формула для длины цепи следующего вида:

$$v' = \frac{1}{\beta - \delta} \dots \dots \dots (14)$$

Очевидно, длина цепей, а вместе с нею и скорость реакции при приближении  $\delta$  к  $\beta$  будет стремиться к бесконечности. Следовательно, условием взрыва будет  $\delta \geq \beta$ .

Так как  $\delta$  и  $\beta$ , а также и связанная с ними средняя длина цепи, зависит от температуры и давления, то существуют некоторые условия, при которых  $\delta$  становится равной или больше  $\beta$  и происходит взрыв.

Для случая цепей, обрывающихся только на стенках:

$$v = \frac{v'}{1 - \delta v} \dots \dots \dots (15)$$

Здесь для взрыва необходимо, чтобы  $\delta v = 1$ . Наконец, для случая обрыва на стенках и в объеме длина цепи выразится:

$$v = \frac{1}{\frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2} - \delta}$$

Здесь появление взрыва связано с условием, что

$$\frac{1}{\nu_1} + \frac{1}{\nu_2} = \delta \text{ или } \left( \delta - \frac{1}{\nu_2} \right) \nu_1 = 1 \dots \dots \dots (16)$$

Разберем подробнее тот случай химической реакции горения, когда  $\delta > \beta$ . Для него было выведено соответствующее уравнение следующего вида:

$$W = \frac{n_0}{\varphi \Delta \tau} \cdot e^{\varphi \tau}, \text{ где } \varphi = \frac{\delta - \beta}{\Delta t} \dots \dots \dots (17)$$

Если это уравнение изобразить на графике, то получится кривая, простирающаяся в бесконечность (рис. 28). Конечно, на самом деле так долго продолжаться не может, несмотря на то, что на большом участке скорость хорошо выражается приведенным уравнением. Дело в том, что при выводе этого уравнения учитывался лишь характер

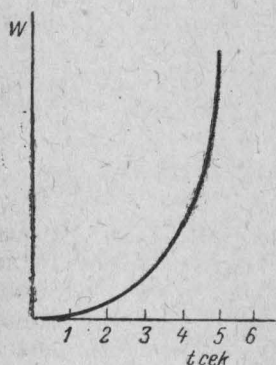


Рис. 28.

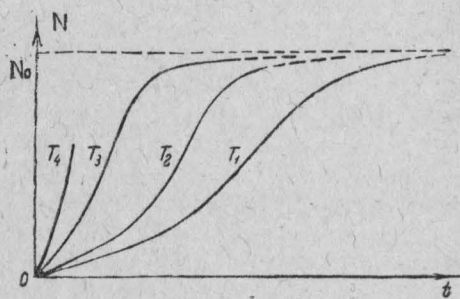


Рис. 29.

развития реакции, но не было принято во внимание количество имеющейся смеси. Однако, по мере сгорания смеси, все меньше и меньше остается горючего материала и все больше и больше накапливаются продукты горения. Если  $N_0$  изображает концентрацию горючего газа, а на оси абсцисс откладывается время, то кривые  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_3$  показывают выгорание смеси при различных температурах (рис. 29).

Из чертежа видно, что реакция идет по закону показательной функции до перегиба, который соответствует приблизительно выгоранию 50%  $N_0$  горючего газа.

Определим по этому чертежу скорости для различных моментов времени методом графического дифференцирования. Для этого строят в различных точках касательные к кривым и измеряют тангенсы их наклона. Затем строят график, откладывая по оси абсцисс время, а по оси ординат скорости. Вид полученного таким образом графика см. на рис. 30.

Изображенные на этом рисунке кривые  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  показывают возрастание скорости до максимума, а затем ее падение. До очень больших скоростей реакции здесь дело не доходит. Вот это то явление Н. Н. Семенов назвал вырожденным взрывом. Как видно из графика, с повышением температуры максимум повышается. Если ско-



рость реакции при некоторой температуре, еще не дойдя до максимума, перейдет некоторое критическое значение  $W_K$ , при котором теплота реакции покрывает теплоотдачу, вырожденный взрыв может перейти в тепловой взрыв — кривая  $T_4$ . Вырожденный взрыв наблюдается в тех случаях, когда индукционный период (время задержки взрыва) большой. Это явление особенно характерно для взрывов смесей углеводородов, дающих длинный индукционный период, в течение которого медленно развиваются сложные цепи. При этом скорость реакции растет, в точности следуя закону показательной функции. Пользуясь многочисленными опытными данными, полученными при исследовании горения углеводородов, Н. Н. Семенов установил зависимость  $\varphi$  от температуры и давления, выражаемую следующим уравнением

$$\varphi = a \left( \frac{P}{T} \right)^n e^{-\frac{E}{RT}} \dots \dots \dots (18)$$

где  $n > 3$ .

Н. Н. Семенов предполагает, что медленное нарастание скорости в этих случаях, несмотря на то, что  $\delta > \beta$ , можно объяснить большой величиной среднего времени жизни реагирующих молекул.

Она может достигнуть порядка 1 сек.

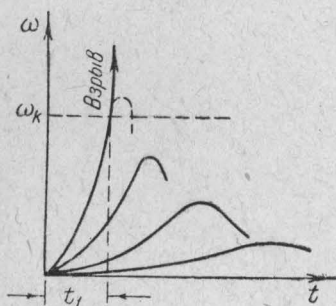


Рис. 30.

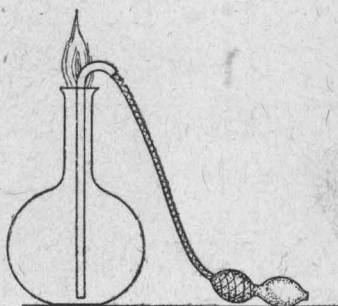


Рис. 31.

Более или менее продолжительный период индукции наблюдается почти во всех газовых взрывах. Иногда он достигает значительной величины, доходящей до часа и более, после того как смесь ввучена в нагретый сосуд.

Очень часто при взрыве не используется полностью все горючее вещество, или же получают продукты неполного сгорания (окись углерода и другие).

В этих случаях продукты взрыва могут иногда дать вторичный взрыв, особенно если после взрыва и последующего за ним охлаждения к продуктам взрыва засосется некоторое количество свежего воздуха. Это можно наблюдать на следующем простом опыте. В колбу емкостью 500 см<sup>3</sup> — 1 л наливают несколько капель бензина и опускают доходящую до дна, изогнутую сверху трубку, соединенную с резиновой грушей (рис. 31).

В колбу равномерно вдувают резиновым баллоном воздух. При этом он насыщается парами бензина. Выходящую из горла колбы горючую смесь зажигают и она спокойно горит. Если продолжать вдувать баллоном воздух, то бензин весь испарится и далее концентрация паров бензина будет все время уменьшаться. Наконец, получится смесь, близкая к верхнему пределу взрыва. Тогда пламя уменьшается, некоторое время колеблется и наконец проскакивает внутрь колбы, причем получается взрыв. Если затем ввести в колбу горящую лучинку, то происходит более слабый второй взрыв.

## Самовоспламенение

Для газовых смесей необходимо различать два явления: самовоспламенение, когда газовая смесь взрывает или воспламеняется от того, что вся смесь доведена до определенной температуры при определенных других условиях опыта, и вынужденное воспламенение, когда воспламенение возникает, вследствие какой-либо причины, только в определенной точке или части смеси и уже потом распространяется на всю смесь.

Это явление мы будем называть просто воспламенением и тут же указывать его источник. Явления самовоспламенения и воспламенения зависят от целого ряда условий, в связи с которыми они и изучаются.

Для определения температуры самовоспламенения существуют различные методы. Опишем пять из них, дающие наиболее надежные результаты.

**I. Впуск холодной смеси в эвакуированный сосуд.** Метод этот был предложен Ле-Шателье.

Он наиболее прост и удобен. А. В. Загулин, пользуясь им, применял аппаратуру, изображенную на рис. 32.

Запас готовой взрывчатой смеси находится в сосуде *C*. Отмеренное в перепускном сосуде *D* количество смеси впускается в реакционный сосуд *E*, который нагревается до желаемой температуры электрической печью. Температура его измеряется термпарой *T*. Сначала кран *c* закрыт, краны *e* и *g* открывают и выкачивают газ масляным насосом до 0,1 мм. Затем краны *e* и *g* закрывают и впускают смесь в перепускной сосуд *D* до желаемого давления, определяемого манометром *M*. Зная это давление и учитывая температуру сосуда, можно рассчитать, какое начальное давление будет в сосуде *E* после впуска смеси. Отверстие у крана *g* делается большое и потому выравнивание давления и заполнение сосуда происходит быстро. Быстрота впуска газа обуславливает турбулентное втекание его в сосуд, а следовательно быстрое его перемешивание с порциями газа, уже нагретыми от стенок, и поэтому газ быстро принимает температуру сосуда.

То обстоятельство, что все-таки на нагревание газа требуется не-

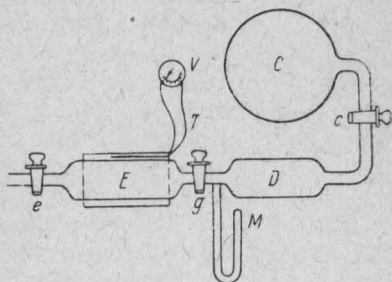


Рис. 32.

которое время, является недостатком этого метода, так как, если смесь имеет индукционный период меньший, чем время, требуемое для ее прогрева, то очевидно, что индукционный период этим методом сколько-нибудь точно определить нельзя. Кроме того, наблюдается следующее явление: если после взрыва повторить тот же опыт, то новый взрыв при той же температуре часто происходит при значительно низшем давлении. Этот недостаток может быть устранен путем откачки сосуда до давления  $10^{-4}$  —  $10^{-5}$  мм, а также промывания сосуда воздухом или реакционной смесью.

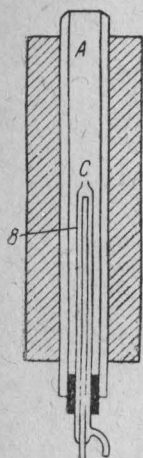


Рис. 33.

**II. Метод Диксона.** Особенность этого метода заключается в том, что газы нагреваются порознь до одинаковой температуры и вдуваются в сосуд через две концентрические трубки (рис. 33). Здесь не требуется времени на нагрев, зато требуется время на смешение и в различных частях сосуда могут быть разные концентрации.

**III. Метод адиабатического сжатия.** Газ вводится в цилиндр с очень хорошо приточенным поршнем, называемый адиабатической бомбой. Затем поршень быстро вдвигается до определенного упора, сжимая газ в определенное число раз. Можно считать, что сжатие газа происходит по адиабатическому закону и это дает возможность вычислить точно температуру, которую принимает газ. Ее вычисляют или определяя манометром максимальное давление перед моментом самовоспламенения или по изменению объема при сжатии.

Теплота развивается равномерно во всем объеме смеси. Недостатком является то обстоятельство, что при большом индукционном периоде смесь быстро остывает, так как цилиндр должен быть массивным и делается из металла.

**IV. Метод Габера двух скрещивающихся струй.** На рис. 34 изображена схема аппарата. В ящик через трубку *a* впускается азот, а через *b* выкачивается газ. Трубка *c* идет к манометру; *d* — смотровое окно; *e* — термопара из металлов не катализирующих реакцию. Через трубку с электрическим обогревом *f* впускается водород. Трубку можно перемещать вверх и вниз. Через трубку *g* с электрическим обогревом впускается кислород. Эта трубка неподвижная и укреплена так, что она глубоко вдается в камеру. Чтобы не происходило нагревания газа, трубка *g* окружена холодильником *h* с проточной водой (тонкая спиральная линия на рисунке). Наблюдают самовоспламенение в месте перекрещивания струй газа.

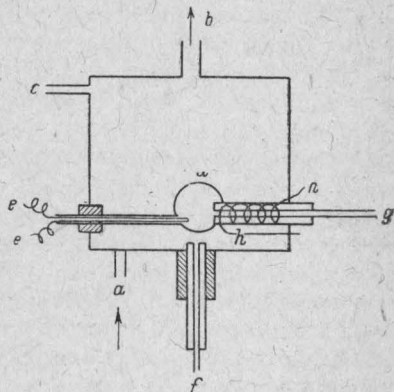


Рис. 34.

**V. Пропускание газовой смеси через трубку, температура которой поддерживается постоянной.** Метод прост и не нуждается в пояснении.

Приведем таблицу температур самовоспламенения, определенных по различным методам для некоторых газовых смесей.

Таблица 27

Температура самовоспламенения газовых смесей

Состав смесей	I	II	III	IV	V
$2H_2 + O_2$ . . . . .	550	625		642	605
$2H_2 + O_2 + 4N_2$ . . . . .	552—553	630	410		
$2H_2 + O_2 + 3CO_2$ . . . . .	562—592				
$2CO + O_2$ . . . . .		665			
$2CO + O_2 + 4N_2$ . . . . .	650—657	725			
$2H_2S + 3O_2$ . . . . .		220—235			
$CH_4 + 2O_2$ . . . . .	600—650	657			
$CH_4 (8\%) + \text{возд.}$ . . . . .	680	728			
$C_2H_6 (4,85\%) + \text{возд.}$ . . . . .	555				
$C_3H_8 + 5O_2$ . . . . .		490—570			
$C_3H_8 (3\%) + \text{возд.}$ . . . . .	544				
$C_4H_{10} (2,6\%) + \text{возд.}$ . . . . .	531				
$C_5H_{12} (2,5\%) + \text{возд.}$ . . . . .	532				
$C_5H_{12} (6,7\%) + \text{возд.}$ . . . . .			320—336		
$C_6H_{14} (6,7\%) + \text{возд.}$ . . . . .			300—306		
$C_7H_{16} (6,7\%) + \text{возд.}$ . . . . .			285		
$C_8H_{16} (6,7\%) + \text{возд.}$ . . . . .			275—280		
$C_2H_4 (4,5—6,5\%) + \text{возд.}$ . . . . .	487				
$C_2H_4 + \text{кислород}$ . . . . .		500—519			
$C_2H_4 + \text{возд.}$ . . . . .		542—547			
$C_2H_2 (45—55\%) + \text{возд.}$ . . . . .	335				
$C_2H_2 (10\%) + \text{возд.}$ . . . . .	500				
$C_2H_2 + \text{кислород}$ . . . . .		400—440			
$C_2H_2 + \text{возд.}$ . . . . .		406—440			
$C_6H_6 (5\%) + \text{возд.}$ . . . . .		587			
$C_2H_5OH (5\%) + \text{возд.}$ . . . . .	480—495				
$(C_2H_5)_2O (48\%) + \text{возд.}$ . . . . .	178—184				190
$(C_2H_5)_2O (6,6\%)$ . . . . .			212		
$CS_2 + 10 O_2$ . . . . .	160	128		236	
$CS_2 + 5O_2 + 5N_2$ . . . . .	155				
$CS_2 + \text{возд.}$ . . . . .		151			
$CS_2 (12,5\%) + \text{возд.}$ . . . . .			253		

*Примечание.* Римские цифры в заголовке таблицы соответствуют цифрам, обозначающим в тексте метод определения температуры самовоспламенения.

### Область самовоспламенения

Загулин<sup>7</sup> (<sup>91</sup>), пользуясь методом впуска газа в нагретый сосуд, определил температуры самовоспламенения для ряда смесей. Результаты его определений прекрасно подтвердили уравнение, выведенное Н. Н. Семеновым:  $\lg \frac{P}{T} = \frac{A}{T} + B$ , где  $P$  — давление, при котором происходит самовоспламенение. В уравнении  $P$  означает наименьшее давление, соответствующее данной температуре



самовоспламенения. Результаты определений Загулина даем в виде четырех графиков. Рис. 35 изображает зависимость между  $\lg \frac{P}{T}$  и  $\frac{1}{T}$ , причем последняя дробь умножена на  $10^4$ . График получен для смеси сероуглерода с кислородом состава  $CS_2 + 3O_2$ , т. е. для стехиометрической смеси, соответствующей полному сгоранию сероуглерода до  $CO_2$  и  $SO_2$ . На графике получились две прямые, из которых *a* относится к опытам в стеклянном сосуде, а *b* в таком же сосуде, но покрытом платиной посредством катодного распыления. При температурах и давлениях близких к предельному, ниже которого смесь вообще не взрывается, наблюдается значительный период индукции 2—3 сек. Сгорание бывает неполным — стенки покрываются серой. Взрыв имеет характер постепенно усиливающегося и потом затухаю-

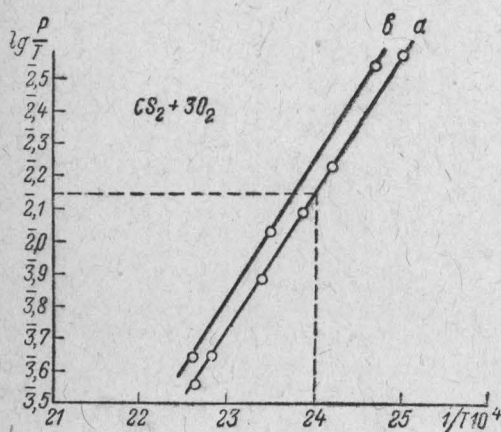


Рис. 35.

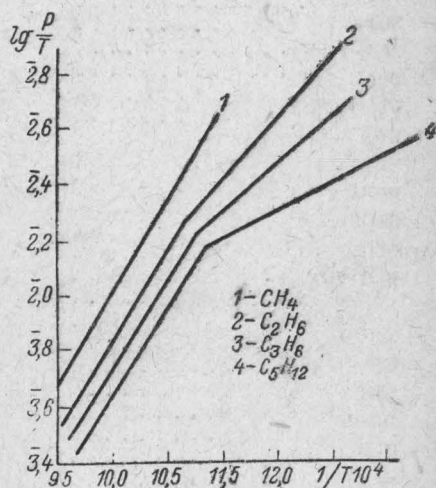


Рис. 36.

щего свечения, длящегося 10—15 сек. При  $132^\circ$  и ниже взрыва вообще не удалось получить.

Получение на графике именно прямых линий в указанных координатах подтверждает правильность уравнения  $\lg \frac{P}{T} = \frac{A}{T} + B$ , так как это уравнение относительно переменных  $\lg \frac{1}{T}$  и  $\frac{1}{T}$  является уравнением первой степени и, следовательно, должно изображать прямую линию. Что  $\frac{1}{T}$  умножена на 10 000 — дела не меняет. Сделано это из масштабных соображений, но уравнение все-таки остается первой степени. При чтении чертежа надо это обстоятельство принимать в соображение. Пусть, например, мы хотим узнать давление, соответствующее точке 24 на абсциссе. Мы должны считать так:

$$24 = \frac{10^4}{T}; \quad T = \frac{10^4}{24} = 417 \text{ абс. или } (417 - 273) = 144^\circ$$

На оси ординат находим точку 2,06

$$2,06 = \lg \frac{P}{417} = \lg P - \lg 417$$

$$\lg P = 2,06 + \lg 417 = 2,06 + 2,62 = 0,68$$

Давление указано в сантиметрах ртутного столба.

Для этой реакции коэффициент  $A = 400$ . Заметим здесь, что на графике масштабы на оси абсцисс и ординат не одинаковые и взяты по-видимому произвольно, так как не находятся даже в простом отношении. Поэтому по графику затруднительно определить коэффициент уравнения  $A$ , который при одинаковых масштабах должен был бы равняться тангенсу угла наклона линии, умноженному на  $10^4$ . Коэффициент  $A$  вычислен по числам, которые, конечно, можно снять и с графика, но ввиду грубости его особой точности здесь ожидать нельзя.

Рис. 36 изображает те же величины для смесей метана с кислородом  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ , этана с кислородом  $2\text{C}_2\text{H}_6 + 7\text{O}_2$ , пропана с кислородом  $\text{C}_3\text{H}_8 + 7\text{O}_2$  и пентана с кислородом  $\text{C}_5\text{H}_{12} + 8\text{O}_2$ .

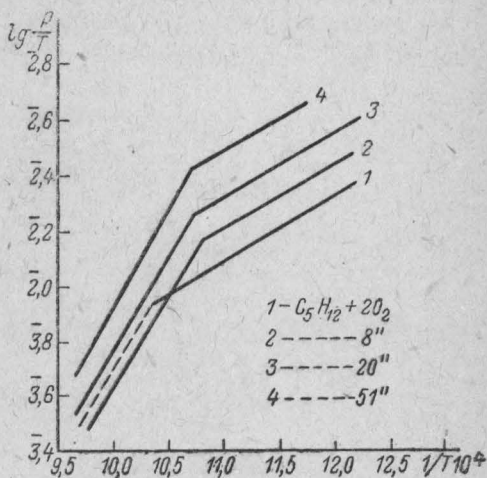
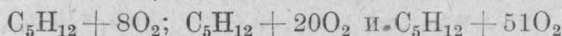


Рис. 37.

График для различных смесей пентана с кислородом изображен на рис. 37. Здесь взяты следующие смеси:  $\text{C}_5\text{H}_{12} + 2\text{O}_2$ ;



На всех этих графиках видно, что, кроме метана, все смеси дают ломаные линии, причем наклон всех линий до излома одинаковый и коэффициент  $A$  будет равен 7000, части же линий за переломом для всех углеводородов имеют разный наклон, а для различных смесей пентана опять-таки одинаковый. Перелом наблюдается для  $\frac{10^4}{T} \approx 10,5$ , что соответствует, приблизительно,  $t = 680^\circ$ .

Следовательно, за переломом прямые будут выражать уравнение того же вида, но с разным коэффициентом.

Коэффициент  $A$  имеет следующие значения:

$\text{CS}_2$ и $\text{O}_2$ . . . . .	$A = 4000$	$\left\{ \begin{array}{l} A_1 = 7000 \\ A_2 = 3800 \\ A_1 = 7000 \\ A_2 = 2200 \end{array} \right.$
$\text{CH}_4$ и $\text{O}_2$ . . . . .	$A = 7000$	
$\text{C}_2\text{H}_6$ и $\text{O}_2$ . . . . .	$\left\{ \begin{array}{l} A_1 = 7000 \\ A_2 = 4200 \end{array} \right.$	
$\text{C}_3\text{H}_8$ и $\text{O}_2$ . . . . .	$\left\{ \begin{array}{l} A_1 = 7000 \\ A_2 = 3800 \end{array} \right.$	

Константа  $A$  не зависит от условий опыта, а константа  $B$  для большинства смесей имеет минимум при 66% углеводорода и возрастает с уменьшением диаметра сосуда.

Рис. 38 изображает для пентана зависимость минимального давления, ниже которого самовоспламенение вообще не происходит, от концентрации.

В начале 30-х годов, когда в различных институтах началась интенсивная работа по изучению взрывов газов, многие ученые: Гиншельвуд, Семенов, Загулин, Ковальский и др. обнаружили интересное явление, именно, существование для данной температуры самовоспламенения пределов давления. Этих пределов бывает два: нижний и верхний, а иногда даже три. Явление это было установлено для само-

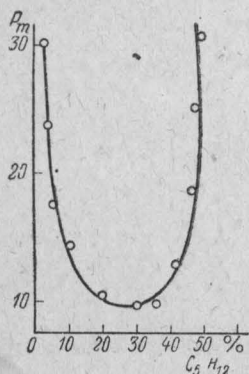


Рис. 38.

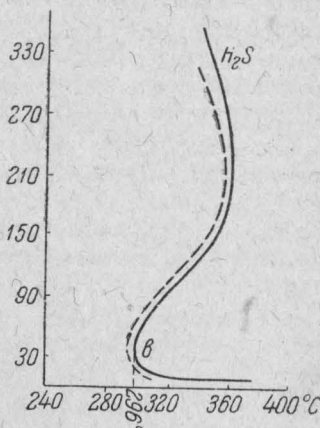


Рис. 39.

воспламенения водорода, окиси углерода, фосфора и целого ряда других веществ. Впоследствии оказалось что это явление не ново. Его уже раньше наблюдали Бертло, Вант-Гофф и др. На рис. 39 изображена область самовоспламенения смеси сероводорода с кислородом.

В области, лежащей направо от кривой, происходит горение, налево от кривой горения нет, хотя между кривой и пунктирной линией протекает реакция с измеримой скоростью.

Очевидно, что если мы проведем для какой-нибудь температуры прямую параллельную оси ординат, то она может совсем не пересечь кривую. При  $296^\circ$  она коснется ее в одной точке  $e$ , т. е. воспламенение будет происходить только при определенном давлении. Выше  $296^\circ$  прямая будет пересекать кривую в двух точках, т. е. будут нижний и верхний пределы давления. Верхний предел растет с температурой по закону  $e^{-\frac{E}{RT}}$ . Самовоспламенение будет происходить только в вытянутом «полуострове». При еще более высоких температурах получается при дальнейшем повышении давления опять самовоспламенение — третий предел.

Существование этих трех пределов может быть объяснено только цепной теорией и потому существование их говорит за цепной характер реакции.

Акад. Н. Н. Семенов объясняет их следующим образом. Величины  $\beta$  и  $\delta$  являются функциями многих параметров: давления, температуры, посторонних примесей, диаметра сосуда и пр.

Предположим, мы будем удерживать все параметры, кроме давления, при определенных значениях. При очень низких давлениях  $\beta - \delta > 0$  и реакция будет иметь стационарный характер. Если при повышении давления до некоторой величины  $\beta - \delta$  перейдет через 0 и получится  $\beta - \delta < 0$ , т. е. уже  $\delta > \beta$ , то реакция начнет самоускоряться и скорость будет увеличиваться, пока не выгорит большая часть смеси. Если после того как  $\delta$  сделалась больше  $\beta$ , мы быстро поднимем давление, то можем получить опять  $\beta - \delta > 0$  и реакция опять сделается стационарной. Это будет верхний предел давления. При

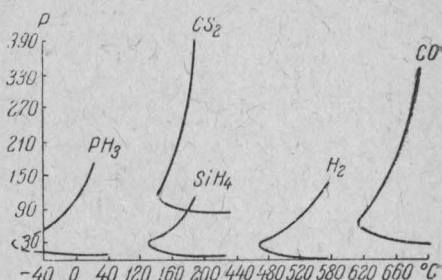


Рис. 40.

очень незначительном количестве начальных центров реакция может сколь угодно долго течь без ускорения если только  $\beta - \delta > 0$ . Если же  $\beta - \delta < 0$ , то, как бы мало ни было первичных центров, реакция всетаки разовьется до больших скоростей. При очень высоких температурах, следовательно при очень большом количестве начальных центров, верхнего предела давления не существует.

Если мы, сохраняя температуру и давление, будем менять другой параметр, например, концентрацию инертного газа, то мы опять-таки найдем, что при малых концентрациях идет стационарная реакция. При повышении концентрации до известного предела реакция принимает характер взрыва. При еще большем увеличении концентрации предел, выше которого протекает стационарная реакция, будет достигнут снова.

На рис. 40 показаны кривые давления — температура самовоспламенения для ряда веществ.

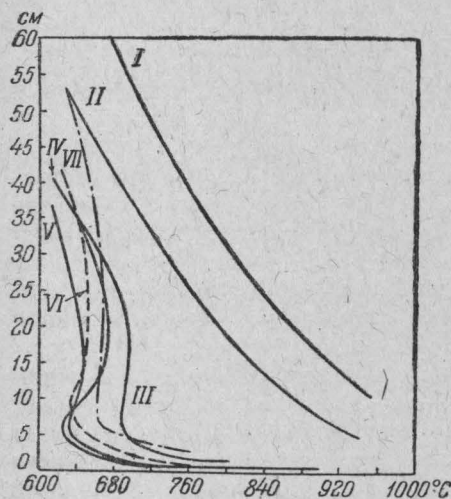


Рис. 41.

Нейман и Сербинов<sup>(92)</sup> изучили кривые давление — температура самовоспламенения для семи различных смесей метана с кислородом (рис. 41).

На рисунке видно, что смесь, содержащая на 1 моль метана 1,8 моль кислорода, имеет явно выраженный полуостров (кривая III).



Для смеси, содержащей 1,7 молей кислорода (на рисунке не показана), полуостров уже исчезает и у более бедных кислородом смесей II, I никаких следов его уже нет. Если нанести верхние и нижние пределы самовоспламенения на график для смесей различных составов, то получается замкнутый контур (рис. 42).

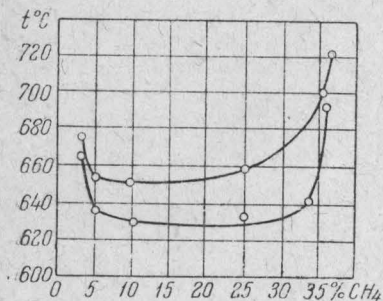


Рис. 42.

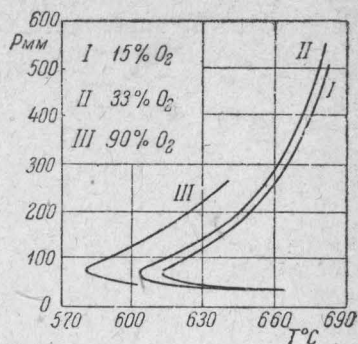


Рис. 43.

Совершенно иначе ведет себя окись углерода. Прибавление избытка кислорода вытягивает полуостров в сторону более низких давлений. Приводим график (<sup>93</sup>) (рис. 43).

## 2. ВЫНУЖДЕННОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ И ПРЕДЕЛЫ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Температура самовоспламенения имеет большое теоретическое и практическое значение, особенно при изучении работы двигателей внутреннего сгорания. Но для определения степени опасности горючих смесей, а следовательно, для пожарного дела, еще большее значение имеет явление вынужденного воспламенения, которое мы будем называть просто воспламенением.

Воспламенением будем называть возникновение горения газовой смеси вследствие какой-нибудь местной причины. Такой причиной может быть внесение в газ пламени, накаливаемого тела, нагрев части газа до высокой температуры, электрическая искра и др.

Если имеется какая-нибудь газовая смесь, способная к воспламенению, то это не значит, что она воспламеняется от любого источника, температура которого выше температуры воспламенения смеси. Для того, чтобы произошло воспламенение, не достаточно еще высокой температуры источника. Надо, чтобы источник обладал некоторой мощностью, которая для данной смеси должна быть выше определенного предела. Тэйлор-Джонс, Морган и Уилер (<sup>94</sup>) показали, что зажигающая способность электрической искры для каждой смеси определяется объемом некоторой сферы, который данная искра может нагреть до температуры воспламенения. Если радиус этой сферы меньше определенной величины, то воспламенения не происходит, так как теплоотдача свежему газу не покрывается теплопритоком.

Следовательно, для каждого газа существует некоторый минимальный объем, который должен быть нагрет до температуры воспламенения и только тогда пламя будет распространяться дальше.

Гольм<sup>(95)</sup> приводит любопытную историческую справку. В начале прошлого столетия, еще до изобретения Дэви предохранительных сеток, было замечено, что рудничный газ не воспламеняется от искр, высекаемых кремнем из стали. Это наблюдение было использовано для своеобразного освещения. Стальной диск приводился в быстрое вращение и к нему прижимался кусок кремня. За кремнем получался пучек искр. Этим мерцающим светом рабочие довольствовались при производстве работ в газовых шахтах. Искры, высекаемые кремнем из стали, представляют собой маленькие кусочки стали, нагретые за счет механической энергии до очень высокой температуры.

Несомненно, что эта температура накалившихся частичек выше температуры воспламенения рудничного газа, однако, мощность их недостаточна для того, чтобы нагреть до температуры воспламенения такой объем газовой смеси, который необходим для дальнейшего распространения пламени.

Воспламенение различных смесей горючего газа с воздухом или кислородом от источника воспламенения определенного рода и мощности, при одинаковых остальных условиях, происходит только в определенном промежутке воспламенения. Пределы воспламенения являются основной величиной для оценки пожарной опасности газов.

Особенно важными являются промежуток воспламенения и нижний предел воспламенения. Верхний предел имеет меньшее значение. Однако, в некоторых случаях надо и его принимать во внимание. Например, если в резервуар с газом проникает воздух, то воспламенение в нем может произойти только тогда, когда концентрация газа станет ниже верхнего предела.

Верхний предел имеет значение также для оценки опасности резервуаров с жидкостями, пары которых образуют с воздухом воспламеняющиеся смеси.

Если упругость насыщенного пара жидкости выше парциального давления, соответствующего верхнему пределу воспламенения, то резервуар с такой жидкостью будет менее опасен, чем с жидкостью, у которой упругость насыщенного пара ниже парциального давления для верхнего предела. В первом случае внутри резервуара не может произойти воспламенения, а во втором случае может. В этом смысле бочка с бензином менее опасна, чем бочка со спиртом.

На основании этого соображения заграждают устраивают бензинохранилища, в которых бензин хранится под защитой своего насыщенного пара<sup>(96)</sup>. Однако, в нашем климате вряд ли такие хранилища оправдают себя, так как зимой, особенно при вливании в них холодного бензина, они вряд ли будут защищены собственной негорючей атмосферой.

Опыты по определению пределов воспламенения должны производиться в строго определенных условиях, так как пределы воспламенения зависят от условий опыта.

В большинстве опытов источником воспламенения является электрическая искра от индукционной катушки. Мощность искры влияет

на пределы воспламенения. Однако, в большинстве работ мощность искры не указывается. Кроме того, пределы воспламенения изменяются от температуры и давления. Однако, если опыт производился при обычном атмосферном давлении и комнатной температуре, то эти факторы можно считать учтенными, так как заметное влияние на пределы воспламенения оказывают только более значительные отклонения давления, чем обычные колебания барометра. Колебания температуры в несколько градусов также большого значения не имеют.

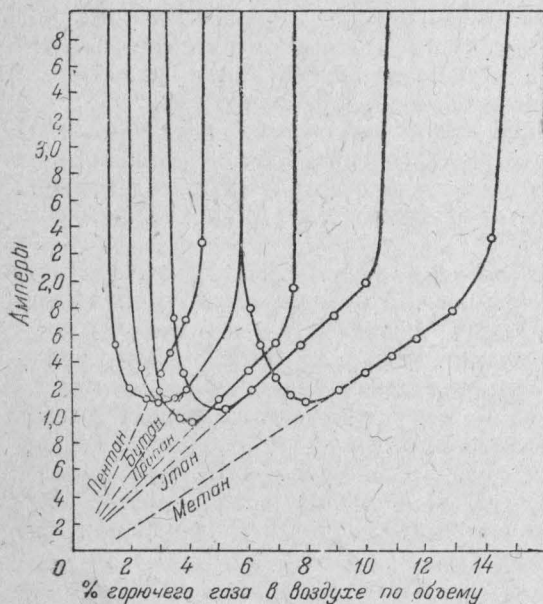


Рис. 44.

производствах, например при электризации ремней или при обрыве проводов под током, часто имеют значительно большую мощность, чем искры индукционных катушек, применяемых в лабораториях при определении пределов воспламенения.

Поэтому значения пределов, которыми приходится пользоваться, нельзя признать вполне надежными для решения практических вопросов. Однако, на них приходится ориентироваться, так как других нет. Поэтому является весьма желательной постановка опытов с большими объемами газовых смесей порядка десяти кубометров при пользовании искрами максимальной мощности. Постановка таких опытов требует больших затрат, но вполне осуществима. Если бы таким образом были найдены пределы для газов, имеющих значение в промышленности, то мы бы имели вполне надежные цифры, на которые смело можно было бы опираться.

С характером зависимости пределов воспламенения от мощности зажигающей искры можно ознакомиться по диаграмме, взятой из работы Торнтон<sup>(97)</sup> (рис. 44). На оси абсцисс отложены проценты

Хуже обстоит дело с объемами и мощностью искры. Большинство лабораторных опытов производится в небольших сосудах емкостью 250—300 см<sup>3</sup>. Однако, изменение объема смеси влияет на пределы воспламенения. Особенно же сильное на них влияние оказывает мощность искры. При ее увеличении не только расширяются пределы, но также может изменяться скорость и характер распространения пламени. Конечно, влияние мощности искры на пределы, как это видно из диаграммы, рис. 44, тоже имеет свой предел. Во всяком случае искры, которые получаются на

горючих газов (пяти первых членов углеводородов жирного ряда) в смеси с воздухом, на оси ординат — силы тока в искре, получающейся при размыкании железных электродов. Приложенная разность потенциалов везде 100 вольт. Следовательно, если число ампер умножим на 100, то получим мощность зажигающей искры в ваттах.

Мы видим, что для каждого газа получаются кривые с минимумом. Ниже минимальной силы тока промежутка воспламенения не существует. Минимальные значения силы тока очень близки для всех пяти газов и лежат в пределах 0,9—1,1 ампера. При токах большей силы промежуток раздвигается и, наконец, все кривые принимают направление, почти параллельное оси ординат. Это указывает на то, что дальнейшее усиление силы тока уже не влияет на пределы воспламенения.

На величину пределов влияет также положение точки зажигания. Пределы несколько изменяются в зависимости от того, проходит ли распространение пламени сверху вниз, снизу вверх или в горизонтальном направлении. При перенесении точки зажигания вниз, пределы расширяются иногда очень значительно.

Конечно, на производстве воспламенение может произойти в любой точке.

В табл. 28 приведены вещества, для которых известны оба предела, расположенные в порядке убывания величин, указывающих промежуток взрыва (четвертый столбец). Границы взрыва, а также величина промежутка взрыва, выражены в объемных процентах от общего объема газовой смеси. Для ряда веществ помещены данные, характеризующие троякого рода условия опыта: 1) распространение пламени снизу вверх, 2) распространение пламени в горизонтальном направлении, 3) распространение пламени сверху вниз. Для некоторых газов указан диаметр сосуда, в котором производился опыт, его форма, и фамилия автора, производившего исследование.

Из приведенной таблицы можно видеть, как положение точки воспламенения, а следовательно и направление распространения пламени влияет на величину промежутка взрыва. Если трубку, в которой зажигание производилось снизу, переместить в горизонтальное положение, то, как этого и следовало ожидать, как верхняя, так и нижняя границы взрыва несколько сближаются. В некоторых случаях (этилен) это сокращение значительно превышает 30%, в других же случаях оно ограничивается десятими процента, а для бутылена почти совсем отсутствует. Если перенесение точки зажигания приводит к сужению промежутка взрыва, то тем самым опасность взрывчатой смеси понижается.

Еще резче сказывается на промежутке взрыва перенесение точки воспламенения наверх. Нижняя граница при этом немного повышается, а верхняя значительно снижается, и промежутки взрыва в этом случае сильно сокращаются. Это легко заметить, если сличать цифры четвертой и восьмой графы таблицы. Поразительную разницу дает этиловый эфир: вместо 46,2—4,55, а также ацеталдегид: вместо 53—9.

Неожиданным исключением является этилнитрат. Верхняя граница у него не только не понижается, но повышается вдвое и промежуток взрыва с 4,49 возрастает до 11,27.



# Пределы взрыва газов и паров

Название вещества	Формула	Граница взрыва	Величина промежутка взрыва	Граница взрыва
		распространение пламени сверху вниз		распространение горизонтально
Ацетилен . . . . .	$C_2H_2$	2,60—80,5	77,9	2,68—78,5
Водород . . . . .	$H_2$	4,15—75,0	70,85	6,50
Оксид углерода . . . . .	$CO$	12,8—75,0	62,2	13,6
Ацетальдегид . . . . .	$C_2H_4O$	3,97—57,0	53,03	—
Сероводород . . . . .	$CS_2$	1,06—50,0	48,94	—
Этиловый эфир . . . . .	$C_4H_{10}O$	1,71—48,0	46,29	—
Сероводород . . . . .	$H_2S$	4,30—45,5	41,20	5,30—35,0
Этилен . . . . .	$C_2H_4$	3,02—34,0	30,98	3,20—23,7
Каменноугольный газ . . . . .	—	7,5—24,5	17,0	—
Циан . . . . .	$C_2N_2$	7,6—38,0	30,4	—
Метиловый спирт . . . . .	$CH_3O$	7,05—36,5	29,45	—
Этиловый спирт . . . . .	$C_2H_6O$	3,56—18,0	14,44	—
Этан . . . . .	$C_2H_6$	3,12—15,0	11,88	3,15—12,9
Ацетон . . . . .	$C_3H_6O$	2,89—13,0	10,11	—
Пиридин . . . . .	$C_5H_5N$	1,81—12,4	10,59	—
Этилацетат . . . . .	$C_4H_8O_2$	2,26—11,4	9,14	—
Аммиак . . . . .	$NH_3$	17,1—26,4	9,3	17,4—26,3
Метилэтилкетон . . . . .	$C_4H_8O$	1,97—10,1	8,13	—
Метан . . . . .	$CH_4$	5,35—14,9	9,55	5,40—14,0
Пропилен . . . . .	$C_3H_6$	2,18—9,7	7,52	2,22—9,3
Бутилен . . . . .	$C_4H_8$	1,70—9,0	7,3	1,75—9,0
Н-пентан . . . . .	$C_5H_{12}$	1,42—8,0	6,58	1,44—7,45
Бензол . . . . .	$C_6H_6$	1,41—7,45	6,04	—
Толуол . . . . .	$C_7H_8$	1,27—6,75	5,48	—
Пропан . . . . .	$C_3H_8$	2,17—7,35	5,18	—
Этинитрат . . . . .	$C_2H_5NO_3$	3,01—7,5	4,49	—
Бутан . . . . .	$C_4H_{10}$	1,55—5,7	4,15	—
Изопентан . . . . .	$C_5H_{12}$	1,30	—	—
Гексан . . . . .	$C_6H_{14}$	1,30	—	—
Октан . . . . .	$C_8H_{18}$	1,0	—	—
Гептан . . . . .	$C_7H_{16}$	1,1	—	—
Аллиловый спирт . . . . .	$C_3H_6O$	3,04	—	—
Н-пропиловый спирт . . . . .	$C_3H_8O$	2,55	—	—
Изопропиловый спирт . . . . .	$C_3H_8O$	2,65	—	—
Изобутиловый спирт . . . . .	$C_4H_{10}O$	1,68	—	—

с воздухом (объемные проценты)

Величина промежутка взрыва	Граница взрыва	Величина промежутка взрыва	Пределы наиболее сильного взрыва	В каком сосуде производился опыт	Автор
в направлении	распространение пламени сверху вниз				
75,82	2,78—71,0	62,22	7—12	Трубка 7,5 см в диам.	Уайт
—	8,8 —74,5	65,7	29		
—	15,3 —70,5	55,2	—		
—	4,27—13,4	9,13	—	Широкая трубка	Уайт
—	4,91—35,0	33,09	—		
—	1,85— 6,4	4,55	—	Трубка 7,5 см в диам.	Бунте и Штединг
29,7	5,85—21,3	15,45	—		
20,5	3,33—15,5	12,17	—	Стеклянная бюретка	Торнтон
—	—	—	—		
—	—	—	—	Широкая трубка	Уайт
—	7,45—26,5	19,05	—		
—	3,74—11,5	7,76	9—10	Трубка 7,5 см в диам.	Уайт
9,75	3,26—10,2	6,94	—		
—	2,93— 8,6	5,67	—	Широкая трубка	Уайт
—	1,88— 7,2	5,32	—		
—	2,33— 7,1	4,77	—	Трубка 7,5 см в диам.	Торнтон
8,9	—	—	—		
—	2,05— 7,6	5,55	—	Широкая трубка	Торнтон
8,6	5,59—13,4	7,81	—		
7,08	2,26— 7,4	5,14	—	Широкая трубка	Уайт
7,25	1,80— 6,3	4,5	—		
6,01	1,48— 4,64	5,16	—	Широкая трубка	Торнтон
—	1,46— 5,55	4,09	—		
—	1,28— 4,60	3,32	—	Широкая трубка	Берджес и Уилер
—	—	—	—		
—	3,83—15,1	11,27	—	Воспламенение в центре шара диам. 16 см	Ле-Шателье и Будауар
—	—	—	—		
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—

Значительная величина промежутка взрыва при нижнем зажигании вполне объясняется возникновением конвекционных токов, способствующих распространению взрыва.



Рис. 45.

Во многих случаях для практики удобнее знать не объемный процент горючего вещества, а вес его в единице объема. Особенно это важно для паров жидкостей, содержание которых обычно определяют по весу.

Хотя в главе об упругости паров мы указываем, как можно сделать пересчет от объемных процентов к весовым количествам,

тем не менее мы считаем целесообразным привести график для некоторых важнейших веществ, в котором границы указаны также в миллиграммах на литр (рис. 45).

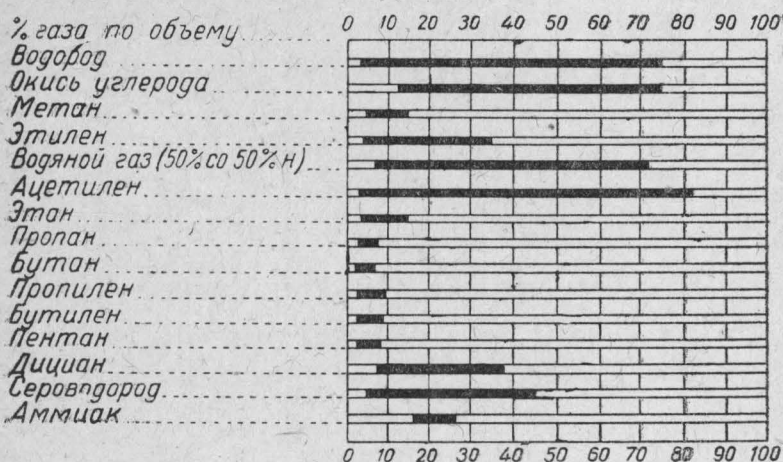


Рис. 46.

Первые семь определений сделаны Ричардсоном и Саттоном, которые пользовались бюреткой, в которой воспламенение горючей смеси производилось посредине. Поэтому их данные несколько отличаются от приведенных в предыдущей таблице. Так, например, для эфира

при поджигании снизу промежутков взрыва равен 46,2%, при поджигании сверху 4,55%. Ричардсон и Саттон получили некоторое среднее число, а именно 8,75%.

Кроме того, для некоторых газов даем столбчатую диаграмму в объемных процентах (рис. 46).

Приведем теперь таблицу, составленную Шлепфером для смесей некоторых газов с кислородом и азотом. <sup>(98)</sup>

Таблица 29

Содержание кислорода в применяемой смеси кислорода с азотом в объемных процентах	Объемный проц. горючего газа в взрывчатой смеси на границах взрыва				Примечание
	нижний предел		высший предел		
	взрыва нет	взрыв	взрыва нет	взрыв	

### Водород

21	9,4	9,5	65,3	65,2	—
40,1	—	—	81,2	81,1	
41,0	9,2	9,3	—	—	
56,2	—	—	86,4	86,3	
59,4	9,2	9,3	—	—	
96,0	9,1	9,2	—	—	
98,3	—	—	91,7	91,6	

### Окись углерода

21	15,55	15,65	71,0	70,9	—
37,8	—	—	83,6	83,4	
40,9	15,85	15,95	—	—	
50,8	—	—	87,7	87,6	
59,2	15,86	15,95	—	—	
95,6	16,63	16,73	—	—	
98,3	—	—	93,60	93,50	

### Водяной газ

21	12,35	12,45	66,2	66,1	—
38,6	—	—	80,3	81,2	
41,0	12,45	12,55	—	—	
52,7	—	—	86,1	86,0	
59,2	12,55	12,65	—	—	
95,7	12,55	12,65	—	—	
98,3	—	—	92,1	92,0	

### Метан

21	6,06	6,26	12,08	11,91	—
45,23	6,26	6,32	29,7	29,5	
62,22	6,30	6,37	38,6	38,3	
89,25	6,44	6,49	47,75	47,6	
98,3	6,39	6,50	—	—	
98,9	—	—	52,1	51,9	

### Этилен

21	3,8	4,0	14,2	14,0	—
40,4	4,0	4,2	35,95	33,75	Выделение сажи
59,5	4,0	4,1	47,65	47,55	То же
74,7	4,0	4,2	56,40	56,2	То же
93,7	4,0	4,1	12,0	61,8	То же и образование ацетилена



Содержание кислорода в применяемой смеси кислорода с азотом в объемных процентах	Объемный проц. горючего газа в взрывчатой смеси на границах взрыва				Примечание
	низший предел		высший предел		
	взрыва нет	взрыв	взрыва нет	взрыв	
Э т а п					
21	3,9	4,2	9,6	9,5	—
37,4	3,8	4,1	21,85	21,7	Появление сажи Незначительное выделение сажи
59,5	3,9	4,2	33,55	33,35	
74,7	3,8	4,2	39,70	39,35	
93,7	3,9	4,1	46,20	45,80	

## Ацетилен

21	3,4	3,5	52,5	52,3	—
40,5	3,4	3,5	74,4	74,0	Копоть
58,0	3,4	3,6	82,4	82,0	То же
78,5	3,4	3,6	87,4	87,0	То же
96,8	3,4	3,5	90	89,4	То же

## Светильный газ

21	9,6	9,8	25,0	24,8	—
40,5	9,8	10,0	45,2	45,4	
58,0	9,8	10,0	57,6	57,4	
96,8	9,8	10,0	73,8	73,6	

## Пары бензина

21	1,8	2,1	5,15	5,0	—
44	1,8	2,1	14,10	18,95	Небольшое выделение сажи
59,5	2,1	2,2	19,20	18,80	
74,7	1,8	2,1	23,60	23,4	
93,7	1,9	2,1	28,80	28,40	

## Пары бензола

21	2,6	2,8	7,2	6,8	—
40,5	—	—	15,5	15,2	Выделение сажи.
58,0	2,6	2,8	21,0	20,5	
78,5	—	—	27,5	27,2	
96,9	2,6	2,8	30,1	29,9	

В первой графе указаны объемные проценты кислорода по отношению к общему объему кислорода и азота (не считая горючего газа). В других графах указаны объемные проценты горючего газа по отношению ко всей смеси. Для каждого газа в первой строчке указан 21% кислорода, следовательно, она относится к смеси горючего газа с воздухом, а последняя относится к смеси почти с чистым кислородом, например, 98,3% или 93,7%.

Из таблицы видно, что пределы сильно возрастают в зависимости от концентрации кислорода в смеси. Нижняя граница взрыва изменяется при этом мало, но верхняя граница значительно возрастает.

Приведем еще таблицу, в которой подобраны опыты определения пределов воспламенения при зажигании электрической искрой для объемов свыше 2 л.

Таблица 30

Пределы воспламенения смесей газов с воздухом

Название горючего газа	Пределы воспламенения	Направление распространения пламени	Объем в л	Автор
H <sub>2</sub> водород . . . . .	4,1—74,2	↑	15	Ковард Карпентер Пайман
CO окись углерода . . . . .	12,5—73,0			
CH <sub>4</sub> метан . . . . .	—15,1			
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ацетилен . . . . .	2,53—	↑↑	28,3	Берель Оберфель
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ацетилен . . . . .	2,87—	↑↓	28,3	
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ацетилен . . . . .	—73	↑	2,8	
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> бензол . . . . .	1,4—47		2,0	Бунтэ
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> толуол . . . . .	1,3—		2,0	
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> гептан . . . . .	1,1—		2,0	Ле-Шателье и Будуар
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> октан . . . . .	1,0—		2,0	
Нефть . . . . .	1,5— 6		2,0	Торнтон

Примечание. Стрелки изображают направление движения пламени.

Влияние различных факторов на границы взрыва

В большинстве случаев присутствие инертных газов сужает промежуток взрыва. Приведем результаты, полученные Берджесом и Уилером, <sup>(114)</sup> исследовавшими влияние изменения соотношения кислорода с азотом на пределы взрыва метана.

Таблица 31

Состав O <sub>2</sub> : N <sub>2</sub>	Пределы взрыва для CH <sub>4</sub>	Состав O <sub>2</sub> : N <sub>2</sub>	Пределы взрыва для CH <sub>4</sub>
20,9 : 79,1	5,60—14,8	14,9 : 85,1	5,15—8,36
19,2 : 80,8	—12,9	13,9 : 86,1	6,35—7,26
18,3 : 81,7	—11,9	13,5 : 86,6	6,50—6,70
17,0 : 83,0	5,80—10,6	13,2 : 86,8	Взрыва нет
15,8 : 84,2	5,83— 8,96	—	—

Как видно из таблицы, при постепенной замене кислорода азотом пределы сходятся и при 13,2 объемных процентах кислорода взрыв уже отсутствует. Влияние прибавки к воздуху различных галогидо-производных на пределы взрыва метана исследовали Иорисен и Велизек. <sup>(115)</sup> Приводим полученные ими результаты.

Таблица 32

Состав воздушной смеси в объемных процентах	Пределы взрыва метана	Название вещества
Воздух без примесей . . . . .	5,4 — 14,1	—
Воздух + 0,8 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> . . . . .	7,35 — 10,2	дихлорэтилен
» + 0,8 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> . . . . .	7,15 — 9,2	тетрахлорэтан
» + 1,0 C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> . . . . .	5,95 — 10,3	пентахлорэтан
» + 2,0 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> . . . . .	взрыва нет	дихлорэтан
» + 5,5 C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> . . . . .	» »	трихлорэтилен
» + 8,5 CCl <sub>4</sub> . . . . .	9,0 — 9,9	четырехлористый углерод
» + 12,2 CCl <sub>4</sub> . . . . .	взрыва нет	» »

Отсюда видно, что уже небольшое количество галоидопроизводных значительно сужает промежуток взрыва. Повидимому, строение галоидопроизводного оказывает более сильное влияние, чем число атомов галоида. Так, например, 0,8 объемных процента тетрахлорэтилена сильнее влияют, чем 1 объемный процент пентахлорэтана. Интересно, что сравнительно небольшое количество (5,5 объемных процента) трихлорэтилена совершенно устраняют возможность взрыва смеси метана с воздухом.

На пределы взрыва влияет, хотя и не особенно значительно, начальная температура газовой смеси. Большой материал по этому вопросу получил Уайт (<sup>116</sup>) (табл. 33).

Таблица 33

T	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Норм. C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
17°	9,40—71,5	16,3—70,0	6,3 — 12,9	3,45—13,7	2,90—55,0	1,53—4,5
50°	9,2 — —	15,7 — —	6,20 — —	3,35 — —	2,83—59,0	1,50 — —
100°	8,8 — 73,5	14,8 — 71,5	5,95—13,7	3,20—14,1	2,68—65,0	1,44—4,75
150°	8,3 — —	14,2 — —	5,75—14,1	3,10 — —	2,52—73,0	1,39—4,90
200°	7,9 — 76,0	13,5—73,0	5,5 — 14,6	2,95—14,9	2,39—81,0	1,34—5,05
250°	7,5 — —	12,9 — —	5,30 — —	2,85—15,7	2,30 — —	1,30 — —
300°	7,1 — 79,0	12,4—75,0	5,10—15,5	2,75—17,9	2,19 — —	1,22—5,35
350°	6,7 — —	12,0 — —	4,95—16,7	2,60 — —	—	—
400°	6,3 — 81,5	11,4—77,5	4,80—16,6	2,50 — —	—	—

Из таблицы видно, что нижний предел с температурой понижается, а верхний повышается, причем изменение верхнего предела значительно, чем нижнего. Таким образом, промежуток взрыва растет с температурой. Приведем еще результаты работы Берля и Фишера, (<sup>66</sup>) выраженные в виде диаграммы (рис. 47). На ней дана зависимость пределов взрыва от температуры в интервале от 0 до 300°. Для всех веществ, кроме бензина, пределы даны в объемных процентах. Объемные проценты нанесены на ординате с левой стороны диаграммы. Пределы взрыва для смесей бензина с воздухом выражены в миллиграммах на 1 л. Соответствующий масштаб дан с правой стороны диаграммы.

На величину пределов взрыва влияет также давление, под которым находится взрывчатая смесь. При увеличении давления нижний и верхний пределы немного повышаются, но верхний несколько больше. Так, например, для метана при 20°, при повышении давления от 1

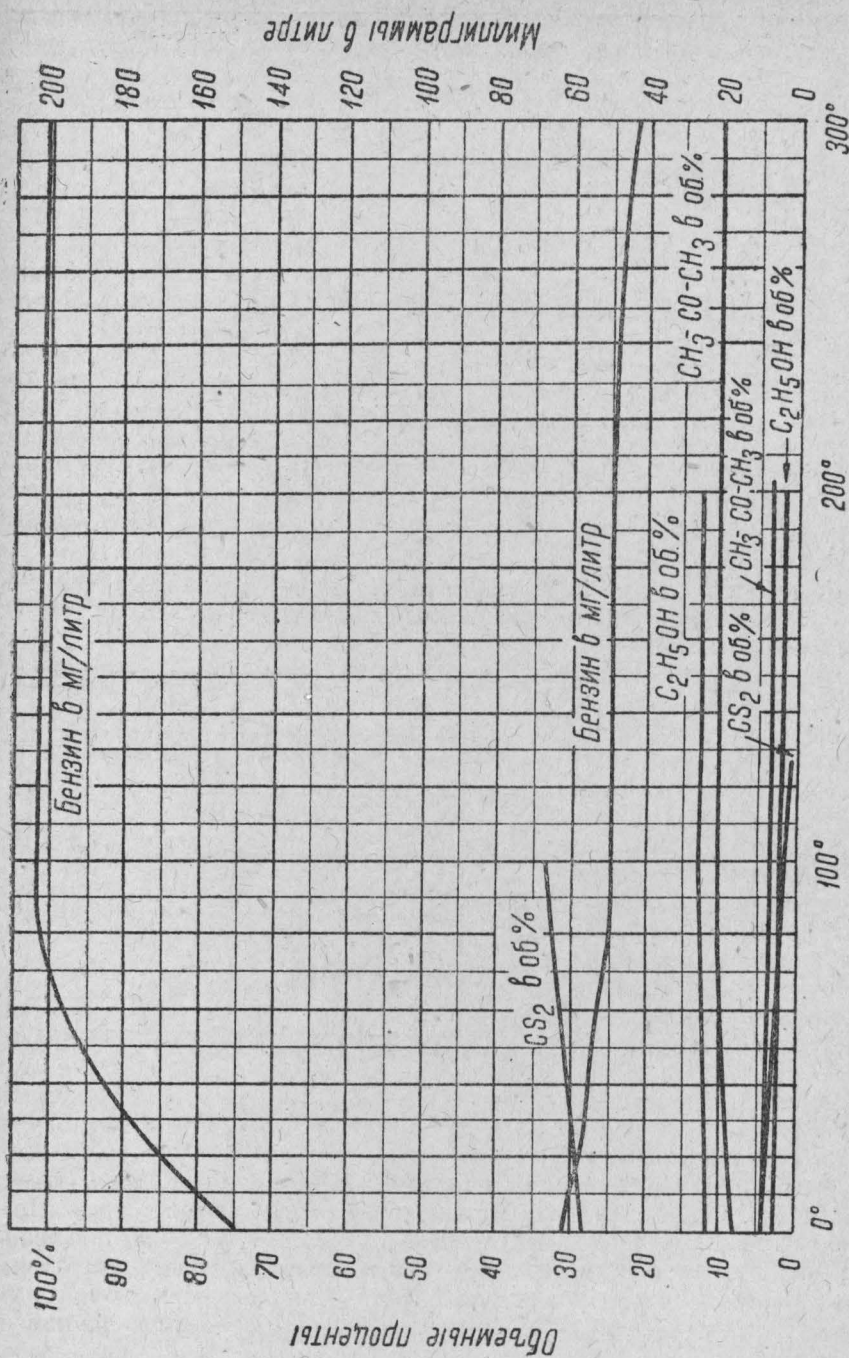


Рис. 47.



До 6 атм. нижний предел повышается с 6 до 6,4%, тогда как верхний с 13 до 14%. При понижении давления ниже атмосферного пределы взрыва довольно быстро сближаются и для метана при 500° уже при

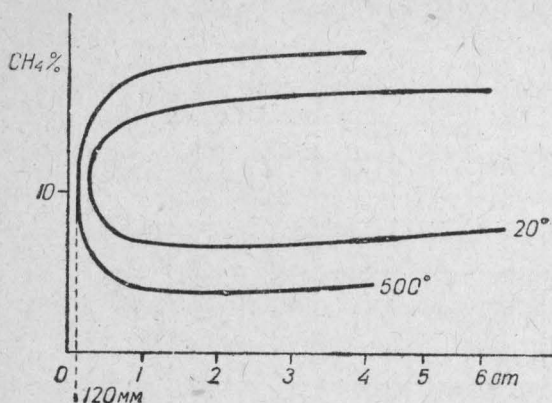


Рис. 48.

давлении в 120 мм они совпадают в одной точке. Промежуток взрыва исчезает. Таким образом, при давлении ниже 120 мм смесь воздуха с метаном не может дать взрыва ни при каких концентрациях, даже при температуре 500°. Зависимость пределов взрыва от давления для смесей метана с воздухом изображена на диаграмме (рис. 48).<sup>1)</sup> На ней имеются две кривые: одна для 20°, другая для 500°. Мы приводим также кривую, полученную Берлем (рис. 49) для смесей окиси углерода с воздухом, из которой видно, что для этих смесей минимальное давление равняется 230 мм. Здесь опять крайне важным является то обстоятельство, что ниже этого давления при комнатной температуре взрыва быть не может.

Ряд исследователей изучали взрывы в закрытых сосудах при начальном давлении выше атмосферного. Для изучения газовых взрывов при высоких давлениях существуют безинерционные манометры, например индикатор Ключнера (рис. 50).

Основные части его заключаются в мембране, к которой приделан поршень, упирающийся в толстую заостренную упругую балку (пружину). От поршня в верхнюю часть прибора идет проволока, прикрепленная к зеркальцу, вращающемуся вокруг горизонтальной оси. Проволока стремится повернуть верхнюю половину зеркала назад, а прикрепленная к нижней части зеркала спиральная пружина (см. разрез в профиль) стремится повернуть нижнюю часть зер-

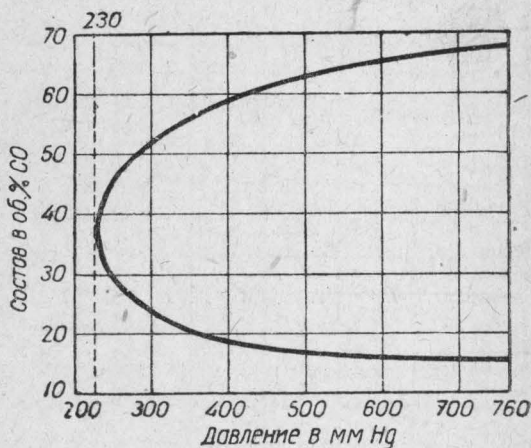


Рис. 49.

<sup>1)</sup> Исследования Терреса и Плейца. (184)

кальца назад. При движении мембраны вверх, верхняя часть зеркала движется вперед, при движении же вниз — назад. Зеркальце отражает луч, записывающий на вращающемся барабане, покрытом фотографической бумагой, кривую давления.

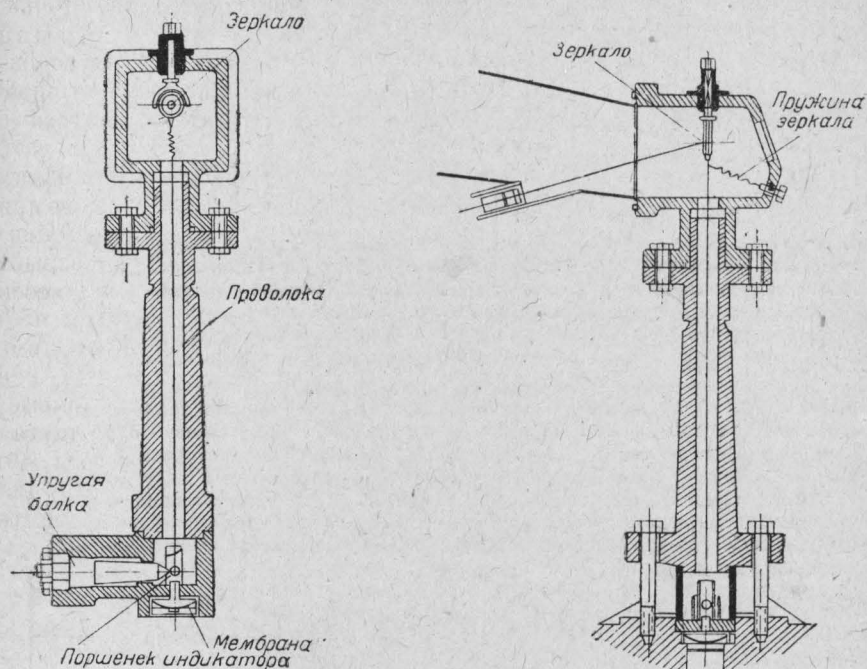


Рис. 50.

Интересным является отношение максимального давления к начальному  $\frac{P_{\max}}{P_i}$ . В большинстве случаев, считая и такие высокие давления, как в опытах Бона (см. табл. 34), оно для смесей с воздухом равно от 7 до 10. Значительно выше это отношение в некоторых смесях газов с кислородом (см. табл. 35).

Таблица 34

Смесь: $2H_2 + O_2 + 4N_2$	Давление в атм.				
Начальное давление $P_i$ . . . . .	3	10	25	50	75
Время в секундах от начала до момента максимального давления . . . . .	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
Максимальное давление $P_{\max}$ . . . . .	23	78	200	403	635
Давление через 1 сек. после $t_m$ . . . . .	5	23	76	178	315
Падение давления за 1 сек. после $t_m$ . . . . .	18	55	124	225	320
Отношение $P_{\max}/P_i$ . . . . .	7,7	7,8	8,0	8,1	8,5
Максимальная температура, абсолютная . . . .	2620°	2665°	2720°	2740°	2820°

Бон (185) с сотрудниками изучали взрывы при высоких давлениях смесей водорода с воздухом, а также окиси углерода с воздухом. Исследуя графики давления, он обратил внимание на то обстоятельство, что при взрывах окиси углерода с воздухом гораздо медленнее идет нарастание давления и гораздо позднее наступает максимум, чем при

Таблица 35

Название вещества	Состав смеси	$P_{\max}/P_i$
Метан . . . . .	$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2$	15,44
Этилен . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_4 + 3 \text{O}_2$	15,73
Ацетилен . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_2 + 2,5 \text{O}_2$	14,45
Метиловый эфир . . .	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 3 \text{O}_2$	18,82
Этиловый эфир . . . .	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} + 6 \text{O}_2$	15,42

взрывах других газов. Кривая не имеет такого резкого подъема и кажется растянутой. Эта задержка максимума мало выражена при небольших начальных давлениях, например 3 атм., и увеличивается с повышением давления. Так, например, для смеси водорода с воздухом промежуток времени от начала до достижения максимума  $t_m = 0,005$  сек. Для смеси окиси углерода с воздухом при  $P_i = 100$  атм. он достигает 0,45 сек. Падение давления после  $P_{\max}$  для смесей окиси углерода с воздухом гораздо медленнее, чем для смесей воздуха с водородом. Если заменить часть или весь азот воздуха кислородом или окисью углерода, или каким-нибудь инертным газом, например аргоном, то характер кривых приближается к кривым для смеси водорода с воздухом. Бон объясняет это следующим образом. Как известно, азот  $\text{N}_2$  имеет все физические константы очень близкие к константам  $\text{CO}$ ; так, например, молекулярный вес у обоих 28, следовательно и плотности равные; очень близки также температуры кипения, плавления и пр. На основании этого Лангмюр приписывает их молекулам близкое строение. Поэтому радиация, испускаемая во время взрыва окисью углерода, довольно полно поглощается молекулами азота, которые при этом активируются.

Приведем таблицу для смесей паров бензина с воздухом, в которой указаны отношения максимального давления к начальному (табл. 36).

Таблица 36

Отношение воздуха к бензину по весу	$P_i$	$\frac{P_{\max}}{P_i}$	Время от на- чала взрыва до достиже- ния максимума в сек.
19,2	6,48	7,74	0,175
16,9	6,50	8,58	0,110
16,9	9,70	8,52	0,111
14,8	6,50	9,33	0,078
13,0	6,51	9,71	0,067

Из 2-го и 3-го опыта видно, что отношение  $\frac{P_{\max}}{P_i}$  обуславливается не столько первоначальным сжатием (опыт 2:  $P_i = 6,5$ , опыт 3:  $P_i = 9,7$ ), сколько составом смеси, которая в этих опытах одинакова.

Максимальную температуру взрыва можно вычислить из максимального давления, пользуясь законом Гей-Люссака, только необходимо принять во внимание изменение при взрыве числа молекул вследствие диссоциации.

Если  $P_0$  и  $T_0$  — начальные давление и температура, а  $P_{\max}$  и  $T_{\max}$  — максимальные,  $n$  — число молекул до взрыва, а  $m$  — после взрыва, то

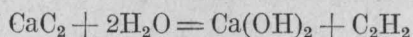
$$T_{\max} = \frac{P_{\max}}{P_0} \cdot T_0 \cdot \frac{m}{n}$$

При вычислении давлений газовых смесей можно пользоваться уравнением для идеальных газов, так как давления получаются небольшие. При расчетах давлений взрывчатых веществ приходится применять уравнения с поправками.

Однако, вернемся к взрывчатым газообразным смесям и посмотрим, какая часть помещения должна быть заполнена такой смесью, чтобы опасность взрыва была в достаточной мере реальной.

Не надо думать, что опасность взрыва возможна лишь в том случае, когда все помещение заполнено гремучей смесью в пределах, указанных в таблице. Если не во всем помещении, а лишь в одном месте образовалась взрывчатая смесь, то и тогда опасность может быть очень большой.

Эгли<sup>(186)</sup> приводит случай, когда в ванной комнате в воду упало небольшое количество карбида кальция. Как известно, при действии на карбид кальция воды выделяется ацетилен:



Однако, судя по упавшему куску карбида кальция, выделившегося ацетилена было недостаточно для заполнения всей ванной комнаты гремучей смесью ацетилена и воздуха. Для этого нужно было карбида в 16 раз больше. Несмотря на это, образовавшаяся в части комнаты гремучая смесь воспламенилась от пламени горевшей в этом помещении газовой лампы, произошел очень сильный взрыв, вызвавший значительные разрушения, вплоть до выдавливания одной из стен комнаты.

Когда взрыв газовой смеси происходит в закрытом помещении, то наблюдается иногда странное на первый взгляд явление: после взрыва стены здания, внутри которого произошел взрыв, падают не наружу, а внутрь. Такого рода разрушения происходят в тех случаях, когда помещение с одной стороны открыто. Дело в том, что вслед за прохождением взрывной волны получается разреженное пространство. По этому направлению устремляются образовавшиеся в момент взрыва газы и вызывают внутри помещения пониженное давление. Стены, потрясенные ударом взрывной волны, падают вследствие разрежения под давлением атмосферы внутри.

Взрывы газов или паров иногда происходят в местах, закрытых со всех сторон при полном отсутствии огня или каких бы то ни было средств, могущих вызвать их воспламенение. Такие загадочные взрывы объясняются странствованием газов. Дело заключается в следующем: газы и пары, значительно большей или меньшей плотности, чем воздух, свободно соприкасаясь с воздухом, могут очень долго не смешиваться с ним, если воздух находится в покое, отсутствуют конвекционные токи или какие-либо другие причины, способствующие быстрому перемешиванию газов.

Как пример особенно тяжелых паров можно привести пары сероуглерода, плотность которых 2,56, эфира с плотностью 2,77, бензина 2,64, т. е. они почти в два с половиной раза тяжелее воздуха. Они трудно смешиваются с воздухом и склонны оседать, заполняя углубления и образуя в низких местах горючие слои. Наоборот, более легкие чем воздух газы — водород, светильный газ — поднимаются вверх и скопляются у потолка. Далее, газовый поток может выйти из помещения. Для этого достаточно небольшой тяги из окна, щели в дверях или полу. Распространяясь по лестницам и коридорам, он может проникнуть в другие помещения. Здесь его движение обуславливается собственной тяжестью (или легкостью) и господствующими



в этом помещении воздушными течениями. Если он попадает в воздушное течение, вызванное топкой, то втягивается в топку и воспламеняется. Пламя, следуя в обратном направлении по пути газового потока, в конце концов попадет в помещение, откуда поток вышел. Там, вследствие движения воздуха может образоваться взрывчатая смесь, и подошедшее пламя ее взорвет.

Конечно, воспламенение может произойти не только от топки, но и от всякого открытого пламени, брошенной тлеющей спички, окурка и пр. Опыты показали, что котельная печь с сильной тягой может

зажечь такой поток на расстоянии 12 м от его начала.

Для определения границ взрыва предложено большое количество приборов. Мы дадим описание прибора, сконструированного Ричардсоном и Саттоном. <sup>(189)</sup> Он может служить для определения границ взрыва как газов, так и паров.

Аппарат этот состоит из газовой бюретки *А* (рис. 51), снабженной трехходовым краном. Бюретка помещается внутри широкой трубки с водой, чтобы защитить находящийся в ней газ от колебаний температуры воздуха.

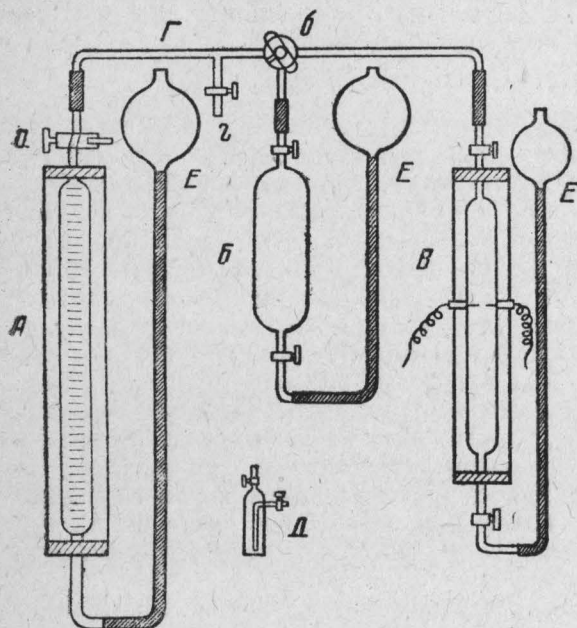


Рис. 51.

При помощи капилляра бюретка соединена с двумя сосудами *Б* и *В*. Сосуд *Б* до метки имеет объем в 250 см<sup>3</sup> и служит для приготовления взрывчатой смеси паров с воздухом. Трехходовой кран *б* позволяет устанавливать сообщение бюретки с сосудом *Б* или *В*. Последний представляет собой взрывную пипетку, состоящую из трубки 25 см длины и 2,5 см в диаметре. Посредине трубки впаяны электроды, служащие для зажигания газовой смеси. Для этого через электроды пропускают электрическую искру. Снаружи пипетка окружена цилиндром из медной сетки, чтобы защитить экспериментатора от поранений в случае раздробления пипетки. Все сосуды соединены резиновыми трубками с резервуарами *Е*.

Сперва весь аппарат заполняют ртутью. В сосудике *Д* отвешивают испытуемую жидкость и присоединяют его посредством резиновой трубки к крану *г*. Выпуская ртуть из сосуда *Б*, заставляют воздух проходить пузырьками через сосудик *Д* и собираться в сосуде *Б*.

Проходящий через жидкость воздух насыщается ее парами. Взвесив вторично сосудик  $D$ , узнают вес испарившейся жидкости. Зная объем  $B$  и вес находящихся в нем паров, можно вычислить концентрацию пара. Переводя по частям полученную смесь в бюретку  $A$  и разбавляя ее воздухом, который засасывают через трехходовой кран, готовят таким образом ряд смесей, которые переводятся затем для испытания в пипетку  $B$ , где и производят взрывы.

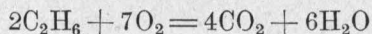
Иногда газовые смеси составляют не пользуясь резервуаром  $B$ .

Пользоваться сосудом  $D$  имеет смысл только тогда, когда определения производятся для чистых жидкостей. Для смесей, как например бензина, так готовить смеси нельзя, так как струя воздуха будет уносить с собой преимущественно фракции с наибольшей упругостью пара, и состав горючего вещества в смеси будет отличаться от состава исходного вещества.

В таких случаях нужно опыт ставить так, чтобы вещество отвешивалось в ампулке и затем целиком испарялось. Можно, конечно, для этого пользоваться и сосудом  $D$ , но тогда надо в него наливать только столько вещества, чтобы оно целиком испарилось при медленном просасывании 250 см<sup>3</sup> воздуха. Для этого сосудик можно даже слегка нагреть.

### Расчетное определение границ взрыва

Зная состав вещества, границы взрыва во многих случаях можно вычислить с достаточной точностью. Эмпирическая формула для индивидуальных химических веществ дана была Торнтоном. Если согласно уравнению полного сгорания вещества для  $M$  молекул этого вещества требуется  $N$  атомов кислорода, то для верхнего предела взрыва отношение числа молекул горючего вещества к числу атомов кислорода будет  $2M : N$ , а для нижнего  $M : 2(N-1)$ . Поясним это примером. Положим, что нам надо вычислить границы взрыва для смеси этана с воздухом. Напишем прежде всего уравнение его полного сгорания:



На 2 молекулы этана требуется 14 атомов кислорода или на 1 молекулу 7 атомов. Следовательно,  $M=1$ ;  $N=7$ . Верхней границе будет отвечать таким образом смесь  $2M : N$ , т. е. 2 молекулы этана и 7 атомов кислорода или 2 молекулы этана и 3,5 молекулы кислорода. Нижней же границе  $M : 2(N-1)$  отвечает смесь: 1 молекула этана на 12 атомов или 6 молекул кислорода. Считая, что в воздухе содержится  $\frac{1}{5}$  по объему кислорода, найдем: для верхней границы 2 объема этана на  $3,5 \cdot 5 = 17,5$  объемов воздуха или 2 объема этана на  $17,5 + 2 = 19,5$  объемов смеси, т. е. 10,2%. Для нижней границы: 1 объем этана на  $6 \cdot 5 = 30$  объемов воздуха или 1 объем этана на  $30 + 1 = 31$  объем смеси, т. е. 3,2%. Если сравнить эти числа с числами таблицы (12,9 и 3,15 для горизонтального распространения и 10,2 и 3,6 для распространения пламени сверху вниз), то действительно результат вычисления является вполне приемлемым.

Чтобы не делать отдельных вычислений сперва для количества кислорода, а потом воздуха, все эти вычисления можно объединить следующими формулами:

Верхний предел:

Отношение между объемами горючего газа и воздуха

$$A = \frac{2}{2,5N} = \frac{4}{5N}$$

Объемная концентрация горючего газа в процентах

$$A\% = \frac{4 \cdot 100}{5N + 4} \%$$

Нижний предел:

Отношение между объемами горючего газа и воздуха

$$B = \frac{1}{5(N-1)}$$

Объемная концентрация горючего газа в процентах

$$B\% = \frac{100}{5(N-1) + 1}$$

$N$  — число атомов кислорода, необходимых для полного сгорания одной молекулы горючего вещества согласно уравнению химической реакции.

Ле-Шателье дал формулу, по которой можно вычислить нижний предел воспламенения для смеси нескольких газов, если известны нижние пределы воспламенения для газов по отдельности. Формула основана на том предположении, что если мы возьмем несколько смесей различных горючих газов с воздухом, находящихся как раз при нижнем пределе воспламенения, и смешаем их вместе, то полученная смесь тоже будет находиться на своем нижнем пределе воспламенения.

Предположим, что для нескольких горючих газов их нижние пределы воспламенения будут:

$$N_1, N_2, N_3, \dots N_n \text{ (в объемных процентах)}$$

Составим теперь из предельных смесей этих газов новую смесь так, чтобы горючая часть этой смеси содержала  $P_1\%$  первого газа,  $P_2\%$  второго,  $P_n\%$  последнего ( $P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n = 100$ ).

Составим такое количество смеси, чтобы горючих газов в ней было 100 л. Тогда первого газа должно быть  $P_1$  л, второго  $P_2$  л,  $n$ -го —  $P_n$  л.

Сколько литров предельной смеси первого газа надо взять, чтобы в ней содержалось его  $P_1$  л? В 100 л содержится  $N_1$  л;  $P_1$  л содержится в  $\frac{100}{N_1} P_1$ .

Точно так же других газов надо взять:

$$2\text{-го} - \frac{100P_2}{N_2}; \quad 3\text{-го} - \frac{100P_3}{N_3}; \quad n\text{-го} = \frac{100P_n}{N_n}$$

Если все эти смеси смешаем вместе, то получится общий объем смеси:

$$\frac{100P_1}{N_1} + \frac{100P_2}{N_2} + \frac{100P_3}{N_3} + \dots + \frac{100P_n}{N_n}$$

и в этой смеси будет содержаться горючих газов:

$$P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n = 100 \text{ л}$$

1 л газовой смеси будет содержать горючих газов:

$$\frac{100}{\frac{100P_1}{N_1} + \frac{100P_2}{N_2} + \dots + \frac{100P_n}{N_n}} = \frac{1}{\frac{P_1}{N_1} + \frac{P_2}{N_2} + \frac{P_3}{N_3} + \dots + \frac{P_n}{N_n}} \text{ л}$$

а 100 л содержат

$$\frac{100}{\frac{P_1}{N_1} + \frac{P_2}{N_2} + \dots + \frac{P_n}{N_n}}$$

горючих газов.

Следовательно, нижний предел самовоспламенения смеси этих газов будет:

$$L = \frac{100}{\frac{P_1}{N_1} + \frac{P_2}{N_2} + \dots + \frac{P_n}{N_n}}$$

Это и будет формула Ле-Шателье. Здесь  $P_1, P_2, \dots, P_n$  — объемные проценты горючих газов в горючей части смеси, а  $N_1, N_2, N_3, \dots, N_n$  их нижние пределы воспламенения. Эту же формулу иногда применяют и для определения верхних пределов воспламенения смеси нескольких газов. В этом случае буквы  $N_1, N_2, N_3$  и т. д. будут обозначать верхние границы воспламенения каждого компонента смеси.

Согласно формуле Ле-Шателье способность веществ образовывать взрывчатые смеси аддитивна. Поэтому несколько веществ с температурой вспышки выше комнатной, т. е. таких, упругость пара которых в отдельности недостаточна для образования взрывчатой смеси, в некоторых случаях могут образовать ее при совместном присутствии.

Вычислим по формуле Ле-Шателье нижний предел взрыва смеси из 55 объемных процентов водорода, 15 объемных процентов окиси углерода и 30 объемных процентов метана. Нижние пределы взрыва для этих газов будут: 4,1 объемных процентов для  $H_2$ ; 12,5 объемных процентов для CO и 5,6 объемных процентов для  $CH_4$ .

$$\frac{100}{\frac{55}{4,1} + \frac{15}{12,5} + \frac{30}{5,6}} = 5 \text{ объемных процентов}$$

В приведенной ниже таблице стоит для этой смеси число 4,7 объемных процентов, найденные из опыта. Оно очень близко к вычисленному нами. Пределы взрыва для чистых газов, входящих в состав этой смеси, мы взяли из той же таблицы. Это весьма существенно, так как результат вычисления мы сравниваем с числом, полученным в тех же условиях опыта, как и взятые для вычисления нижние пределы взрыва. Приведем таблицу, заимствованную из работ Коурда (183). В этой таблице приведены пределы взрыва, полученные для водорода, окиси углерода, метана и различных смесей их друг с другом. Опыты производились в закрытом сосуде емкостью 15 000 см<sup>3</sup> и при распространении пламени снизу вверх. К таблице мы прибавили графу, в которой даны нижние пределы, вычисленные нами по формуле Ле-Шателье.



Таблица 37

Объемные проценты			Пределы		Объемные проценты			Пределы	
H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	найденные из опыта	вычислен- ные	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	найденные из опыта	вычислен- ные
100	0	0	4,1 — 71,5	—	0	40	60	7,2	7,2
75	25	0	4,7	4,9	0	25	75	6,4	6,2
50	50	0	6,05 — 71,8	6,2	0	0	100	5,6 — 15,1	—
25	75	0	8,2	8,3	25	0	75	4,7	5,1
10	90	0	10,8	10,4	50	0	50	4,6	4,7
0	100	0	12,5 — 73,0	—	75	0	25	4,1	4,4
0	90	10	11,0	11,2	90	0	10	4,1	4,2
0	75	25	9,5	9,6	33	33	33	5,7 — 29,9	6,0
0	50	50	7,7 — 22,8	7,6	55	15	30	4,7	5,0
—	—	—	—	—	48,5	0	51,5	— 33,6	4,75

Как видно из таблицы, вычисленные величины достаточно хорошо согласуются с данными опыта. Уайт проверял эту формулу для смесей бензол + толуол + воздух; ацетон + метилэтилкетон + воздух; эфир + воздух. Во всех случаях опытные данные оказались в хорошем согласии с вычисленными. Ричардсон и Саттон<sup>(189)</sup> определяли пределы взрыва для ряда смесей сложных эфиров с углеводородами и спиртами. Полученные ими результаты не согласуются с вычисленными.

Вообще как формула Торнтона, так и формула Ле-Шателье не всегда дают правильные результаты. Этого и следует ожидать, так как обе формулы не вытекают из каких-либо теоретических соображений, а являются чисто эмпирическими.

### Температура вспышки жидких горючих

Для характеристики степени огнеопасности горючих веществ прежде всего определяют их температуру вспышки.

Под этим термином подразумевается та температура, при которой горючие жидкости, испаряясь, образуют с воздухом взрывчатую смесь, воспламеняющуюся при поднесении к ней пламени, причем сама жидкость при этом не воспламеняется.

Если же при определенной, обычно более высокой, температуре вспышка сопровождается загоранием самой жидкости, то эту температуру называют температурой воспламенения.

Указанные явления объясняются следующим образом. Всякий горючий газ или пар образует с воздухом взрывчатую смесь не в любых отношениях, а в определенных границах (пределах). При концентрации газообразного продукта ниже нижней границы — смесь не вспыхивает и не загорается, внутри же этого промежутка получается более или менее сильная вспышка — взрыв, выше верхней границы получается смесь не взрывающая, но спокойно горящая на воздухе.

Ввиду этого температура вспышки имеет два предела.

Нижним пределом вспышки называется та низшая температура, при которой наблюдается первая вспышка.

Верхним пределом вспышки называется та температура, при которой вспышка в закрытом сосуде прекращается.

Так как температура воспламенения также может иметь довольно широкие пределы, то для уточнения этого термина под температурой воспламенения подразумевают ту и з п у ю температуру, при которой вспышка сопровождается загоранием самой горючей жидкости.

Если употребляется термин «температура вспышки» без оговорок; то всегда надо подразумевать нижний предел вспышки. Для оценки опасности жидкости в пожарном отношении имеет значение именно нижний предел.

Температура вспышки связана с границами взрыва паров горючих жидкостей. Границы взрыва паров спирта составляют примерно 3,56 и 18 объемных процентов. Так как упругость паров спирта небольшая, а температура вспышки около  $12^{\circ}$ , то при комнатной температуре концентрация его паров не достигает верхнего предела и смесь паров спирта с воздухом взрывоопасна. Такие взрывы всегда могут произойти при неосторожном обращении с винным спиртом, и описание подобных случаев можно найти в периодической печати. Иначе обстоит дело с бензином. Промежуток между границами взрыва паров легкого бензина небольшой, примерно между 2 и 5 объемными процентами. Температура вспышки низкая — около  $40^{\circ}$ . При комнатной температуре концентрация паров легкого бензина быстро достигнет верхнего предела вспышки и смесь паров бензина с воздухом не будет взрывчата, но может сама гореть. На этом основано устройство бензиновых газогенераторов. Пропущенный через бензин воздух с парами бензина образует не взрывчатую, а горючую смесь и в химических лабораториях ее сжигают в газовых торелках вместо светильного газа.

На основании температуры вспышки можно разделить горючие жидкости по их огнеопасности на различные группы, категории или классы.

В нашем Союзе они распределены на четыре класса.

К первым трем классам с температурой вспышки до  $100^{\circ}$  относятся легко воспламеняющиеся жидкости.

1-й класс	— температура вспышки до $28^{\circ}\text{C}$
2-й	» » » от $28^{\circ}$ до $45^{\circ}\text{C}$
3-й	» » » от $45^{\circ}$ до $100^{\circ}\text{C}$

К 4-му классу отнесены горючие жидкости, температура вспышки которых выше  $100^{\circ}$ .

В других странах дается другая классификация. В Германии (<sup>119</sup>) огнеопасные вещества разделены по температуре вспышки на три класса

1-й класс	— температура вспышки ниже $21^{\circ}\text{C}$
2-й	» » » от $21^{\circ}$ до $55^{\circ}\text{C}$
3-й	» » » от $55^{\circ}$ до $100^{\circ}\text{C}$

Иногда классификацию огнеопасных продуктов усложняют, вводя одно подразделение для веществ, применяемых, главным образом, в виде топлива, а другое — для остальных огнеопасных продуктов. Приведем в качестве примера французскую (<sup>120</sup>) классификацию огнеопасных жидкостей, из которой исключены углеводороды и жидкое топливо. В основу классификации взята не только температура вспышки, но и способность горючих жидкостей растворяться в воде.

## I группа

Вещества не смешивающиеся с водой, температура вспышки которых равна или ниже  $-20^{\circ}\text{C}$  (сероуглерод; этиловый эфир и его смеси; муравьино-этиловый и муравьино-метиловый эфиры).

## II группа.

Подгруппа А: вещества не смешивающиеся с водой, температура вспышки которых между  $-20^{\circ}$  и  $+20^{\circ}\text{C}$  (метилацетат, этилацетат, изопропилацетат, н-пропилацетат, изобутилацетат, хлористый этил, парaldeгид, окись мезитила).

Подгруппа В: вещества, растворимые в воде, температура вспышки которых равна или ниже  $20^{\circ}\text{C}$  (уксусный альдегид и его смеси).

## III группа.

Подгруппа С: вещества не смешивающиеся с водой, температуры вспышки которых между  $20^{\circ}$  и  $40^{\circ}\text{C}$  (спирты: бутиловый, изобутиловый и амиловый; бутилацетат и амилацетат; скипидар, хлористый бензил).

Подгруппа D: вещества, растворимые в воде, температура вспышки которых между  $-20^{\circ}$  и  $15^{\circ}\text{C}$  (ацетон, метил—этилкетон; метиловый спирт и его смеси; коллодий, содержащий не менее 70% растворителя; изопропиловый спирт).

Включение в оценку огнеопасности способности горючих веществ растворяться в воде дает возможность заранее предусмотреть методы тушения, которые, ввиду этих свойств, могут быть различными для каждого класса и каждой подгруппы.

## Приборы для определения температуры вспышки и воспламенения

Так как за основу классификации всегда берется температура вспышки, то для ее определения разработаны были различные приборы.

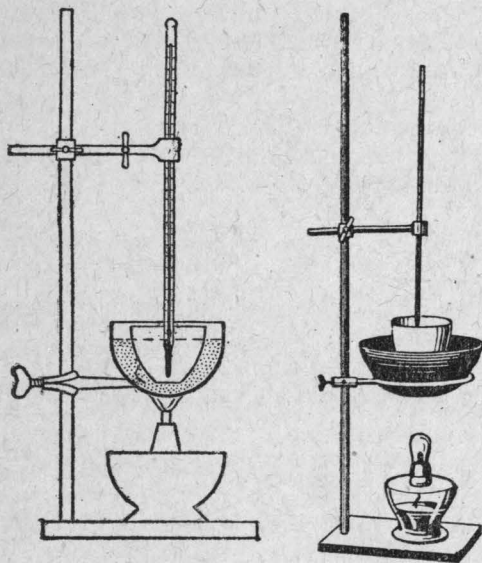


Рис. 52.

Одни из них предназначены для жидкостей с низкой температурой вспышки — до  $50^{\circ}$ , другие — выше  $50^{\circ}$ . Одни приборы более простой конструкции — открытого типа, другие — закрытого типа, имеют более сложное устройство.

**1. Приборы открытого типа.** Эти приборы применяются в том случае, когда испытуемая жидкость имеет высокую температуру вспышки. Наиболее простым из подобного рода приборов является прибор Бренкена (рис. 52).

Определение температуры вспышки проводят в фарфоровом тигле диаметром 6,4 см и высотой 4,7 см. В тигель (лучше при помощи пипетки)

наливают испытуемую жидкость с таким расчетом, чтобы уровень ее отстоял от краев на 1,2 см, если температура вспышки до  $220^{\circ}$ ,

и на 1,8 см, если температура вспышки выше 220°. Затем тигель с жидкостью помещают в песчаную баню. Сделать это надо так, чтобы между дном тигля и дном песчаной бани, на расстоянии примерно 5—8 мм, был бы небольшой слой мелкого прокаленного песка, а уровень жидкости в тигле и уровень песка в бане были бы на одной высоте. В середину жидкости опускают термометр, шарик которого не должен касаться дна и не должен выступать наружу. Нагрев бани сперва ведут с такой скоростью, чтобы температура жидкости поднималась в течение 1 мин. на 10°, а примерно за 40° до ожидаемой температуры вспышки подъем температуры ограничивают 3—4°C в мин. Пробные зажигания начинают делать за 10° до ожидаемой температуры вспышки, медленно проводя каждые 1/2 мин. по краям тигля маленьким пламенем длиной 3—4 мм. Пламя должно находиться у краев тигля не больше 2 сек. Та температура, при которой воспламенятся пары жидкости, будет температурой ее вспышки. Проверку опыта надо повторять несколько раз, всегда с новыми порциями испытуемой жидкости.

Прибор Бренкена принят у нас официально (ОСТ 7872 МИ 12Д — 35) для испытания горючих продуктов с высокой температурой вспышки.

Ввиду того, что прибор Бренкена открытого типа и проведение опыта не механизировано, полученные результаты нельзя считать точными. Значительную погрешность дают показания термометра, большая часть которого находится на воздухе. Для устранения этой ошибки, вводят поправку на выступающий столбик ртути. Для этого рядом с главным термометром вешают второй так, чтобы его резервуар с ртутью приходился по середине шкалы первого термометра.

Поправки делают по следующей формуле:

$$t = t_1 + 0,00016 \, n(t_1 - t_2)$$

где  $t$  — температура вспышки исправленная;

$t_1$  — температура вспышки наблюдаемая;

$n$  — число градусов части термометра, выступающей из жидкости;

$t_2$  — показание второго термометра, определяющее температуру, соответствующую средней части шкалы первого термометра.

Можно указать поправки и не делать, если пользоваться специальными термометрами, при калибровке которых учитывалась эта поправка.

Более усовершенствованным прибором открытого типа является прибор Маркуссона (рис. 53). Он употребляется, главным образом, в Германии для определения температуры вспышки и воспламенения тяжелых нефтепродуктов. Определение производится в открытом тигле как и в приборе Бренкена. Размеры фарфорового тигля несколько иные: высота и ширина его около 4 см. Испытуемым маслом заполняют тигель примерно на 3/4. На внутренней стенке тигля имеются две метки: одна на расстоянии 1 см от верхнего края тигля, и другая, для жидкостей с более высокой температурой вспышки, на расстоянии 1,5 см.

Тигель помещают в песчаную баню на расстоянии 1,5 см от дна бани. Песчаную баню закрывают крышкой, выложенной асбестом. Зажигательное приспособление укреплено на шарнире, а поэтому



приближаемое к стенкам тигля пламя всегда находится на одной и той же высоте от поверхности масла. Благодаря этому условия опыта являются более постоянными, чем при работе с прибором Бренкена. Кроме того, у прибора Маркуссона приделаны к треножнику, на котором смонтирован прибор, два защитных металлических щита. Верхний щит предохраняет от воздействия воздушных потоков пары, выделяющиеся из тигля, а нижний щит защищает от тех же потоков пламя горелки.

Имеются и другие приборы открытого типа, как, например, прибор Кливленда, применяемый в США и в других странах <sup>(64)</sup>, для определения температуры вспышки тяжелых смазочных масел и асфальта. Испытуемую жидкость наливают в латунный сосуд цилиндрической

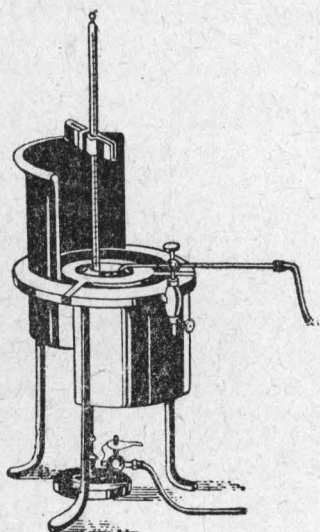


Рис. 53.

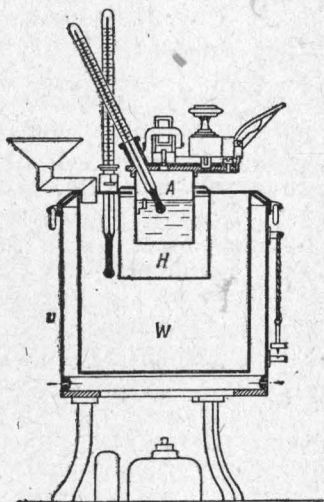


Рис. 54.

формы. У верхнего края имеются фланцы, при помощи которых латунный сосуд помещается в наружный прибор. Определение вспышки производится так же, как и в приборе Бренкена.

Для получения сравнимых результатов необходимо, чтобы все размеры приборов были стандартными, а все исследования проводились по определенной методике. Эту большую и ответственную работу проводит у нас Бюро стандартизации.

Более точные результаты получаются в приборах закрытого типа. Наиболее распространенными являются приборы Абея-Пенского, для определения температуры вспышки ниже  $50^{\circ}$ , и Мартенса-Пенского, если температура выше  $50^{\circ}$ .

**2. Аппарат Абея-Пенского.** Аппарат состоит (рис. 54) из латунной чашки А, в которую до метки, имеющей вид штифта, наливают исследуемый нефтепродукт. Объем чашки до метки примерно равен  $75 \text{ см}^3$ .

Чашка снабжена крышкой с термометром и часовым механизмом. Последний приводит в движение заслонку, открывающую отверстие в крышке, и наклоняет зажигательное пламя фитильной лампочки. Величина пламени определяется величиной белого шарика, прикрепленного рядом с лампочкой. Латунная чашка входит в воздушную камеру *H*, которая окружена водяной баней *W*, снабженной наружным металлическим кожухом *V*. Водяную баню, температура которой определяется вставленным в нее термометром, нагревают спиртовой горелкой. Сперва положение прибора проверяют по имеющемуся от весу. Затем через воронку наполняют баню водой, температура которой предварительно поднята на 20—30° выше предполагаемой температуры вспышки. Воду приливают до тех пор, пока она не начнет выливаться через боковую трубку.

Испытуемое вещество, не содержащее воды и имеющее комнатную температуру, при помощи пипетки осторожно наливают в чашку так, чтобы острый штифта слегка касалось поверхности жидкости. При этом следят за тем, чтобы стенки чашки выше уровня не были запачканы исследуемой жидкостью. Затем чашку закрывают крышкой и начинают нагревать водяную баню.

Проверив величину зажигательного пламени, начинают вблизи температуры вспышки производить ее определение. Для этого заводят часовой механизм вращением кнопки вправо до отказа, а затем приводят его в действие, нажимая собачку.

Испытания производят через каждый 1°, пока не получится вспышка, причем перед каждым испытанием механизм заводят снова.

Когда первое ориентировочное испытание установило температуру вспышки, опыты повторяют с новой порцией той же жидкости, причем определения производят не через 1°, а через каждые 0,5°. Определения температуры вспышки повторяют до тех пор, пока разница между двумя определениями не будет превышать 1/2°. Температуру вспышки приводят к атмосферному давлению в 760 мм.

При испытании нефтепродуктов для этой цели можно пользоваться готовой таблицей, составленной для поправки к температуре вспышки керосина по следующей формуле:

$$t_{\text{исправл.}} = t + 0,0345 (760 - p)$$

Таблица 38

730	735	740	745	750	755	760	765	770	775	780	785	790
26,0	26,1	26,3	26,5	26,7	26,8	27	27,2	27,4	27,5	27,7	27,9	28
26,5	26,6	26,8	27	27,2	27,3	27,5	27,7	27,9	28	28,2	28,4	28,5
27	27,1	27,3	27,5	27,7	27,8	28	28,2	28,4	28,5	28,7	28,9	29
27,5	27,6	27,8	28	28,2	28,3	28,5	28,7	28,9	29	29,2	29,4	29,5
28	28,1	28,3	28,5	28,7	28,8	29	29,2	29,4	29,5	29,7	29,9	30
28,5	28,6	28,8	29	29,2	29,3	29,5	29,7	29,9	30	30,2	30,4	30,5
29	29,1	29,3	29,5	29,7	29,8	30	30,2	30,4	30,5	30,7	30,9	31
29,5	29,6	29,8	30	30,2	30,3	30,5	30,7	30,9	31	31,2	31,4	31,5
30	30,1	30,3	30,5	30,7	30,8	31	31,2	31,4	31,5	31,7	31,9	32

В СССР вспышка керосина не допускается ниже 28°.

Для определения температуры воспламенения снимают крышку и вводят термометр, который укрепляется на штативе.

В тех случаях, когда приходится определять температуру вспышки не только между 0 и 20°, но и ниже 0°, можно воспользоваться для этой цели латунной чашкой прибора Абеля-Пенского. Ее помещают (рис. 55) в специальный резервуар, заполненный снегом с солью или же, для получения еще более низкой температуры, охлаждающей смесью из спирта или ацетона и твердой угольной кислоты. Смесью составляется так, чтобы ее температура была градусов на 10—15 ниже ожидаемой температуры вспышки. Чтобы предохранить сосуд с охлаждающей смесью от быстрого нагревания благодаря теплообмену с окружающим воздухом, его помещают в другой сосуд, тоже наполненный охлаждающей смесью, который для той же цели окружен каким-либо материалом с незначительной теплопроводностью (вата, войлок).

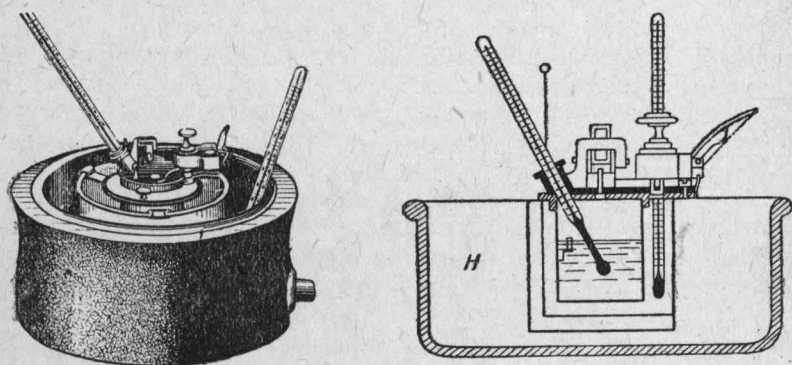


Рис. 55.

Для определения низких температур применяют либо спиртовые, либо толуоловые термометры. Определение делают через каждые 2°.

Этот метод не отличается большой точностью.

В США для определения температуры вспышки керосина применяют прибор Тага (рис. 56). Принцип его устройства примерно такой же, как и прибора Абеля-Пенского. Емкость чашки, в которую наливают испытуемую жидкость, несколько меньше, а именно 50 см<sup>3</sup>. Чашка закрыта крышкой, в которую наклонно вставлен термометр. На крышке приделано приспособление, служащее для поднесения зажигательного пламени к отверстию крышки. Чашка непосредственно вставлена в водяную баню, которая нагревается спиртовкой. Определение температуры вспышки проводят так же, как и на приборе Абеля-Пенского, причем наклон зажигательной лампочки производят через каждые 0,5°. Поправка на давление делается несколько больше чем приведенная нами выше (стр. 185), так как пользуются не коэффициентом 0,0345, а 0,036. Конструкция прибора Тага более простая, чем Абеля-Пенского, и показания этого прибора всегда несколько выше.

В Америке применяется также прибор Эллиотта. Чашка, в которую наливают испытуемую жидкость, сравнительно большого размера. Емкость ее 300 см<sup>3</sup>. Водяная баня в приборе Эллиотта заменена масляной. Конструкция прибора более примитивного устройства. Зажигание производится вручную и получаемые результаты не отличаются точностью.

Температуру вспышки тех жидкостей, у которых она выше 50°, обычно определяют в закрытом приборе Мартенса-Пенского (рис. 57а и 57б). Аппарат состоит из массивной чугунной воздушной бани. Для предохранения ее от излишнего теплоизлучения, на нее надет латун-

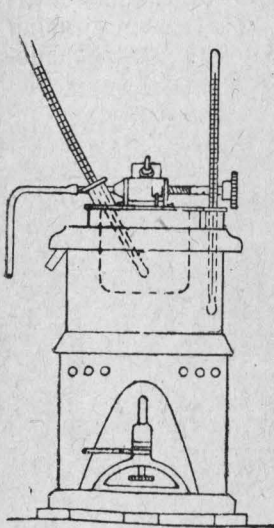


Рис. 56.

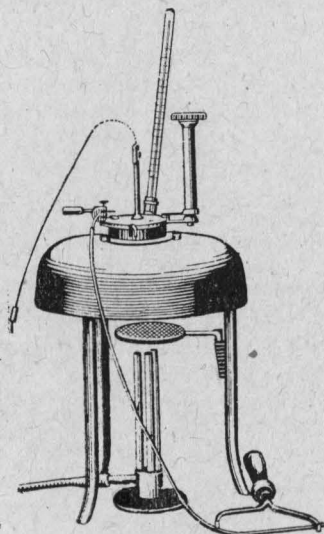


Рис. 57а.

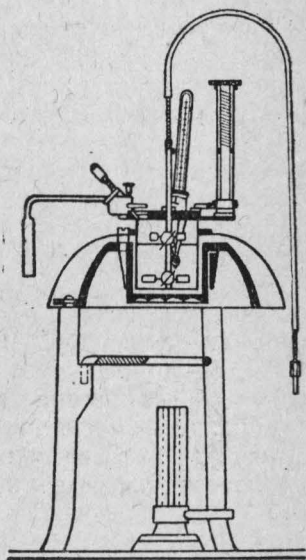


Рис. 57б.

ный кожух, отполированный с наружной стороны и имеющий вид полу-сферы. В чугунную баню вставляют латунную цилиндрическую чашку, причем между баней и чашкой имеется воздушная прослойка. На внутренней стороне чашки сделан выступ, служащий меткой, до которой наливают испытуемую жидкость. Емкость чашки до метки 72 см<sup>3</sup>. Сверху она плотно закрывается крышкой, к которой приделан термометр, мешалка, приводимая в движение особым приспособлением, и механизм, открывающий отверстие в крышке и одновременно наклоняющий к нему масляную лампочку. Опыт производят следующим образом. В сухую и чистую чашку, точно до метки, наливают испытуемую жидкость. Если при наливании жидкости на ее поверхности образуются пузырьки, то их удаляют прикосновением нагретой палочки. После этого чашку закрывают и вставляют в гнездо чугунной бани, которую нагревают обычно тройной газовой горелкой. Нагревание производят сначала со скоростью 10—20° в минуту, а вблизи температуры вспышки медленнее, с таким расчетом, чтобы



в минуту жидкость нагревалась до 4—5°. Жидкость все время перемешивают, но не слишком сильно. Благодаря перемешиванию испытуемая жидкость равномерно прогревается.

Перед началом испытаний зажигают масляную лампочку. Испытание производят через каждые 2°. Повертыванием рукоятки открывают три отверстия в крышке, причем лампочка наклоняется к срединному отверстию. Во время зажигания прекращают перемешивание жидкости. Лампочку у отверстия держат не дольше 1 сек. Отметив температуру, при которой появляется первый раз вспышка, опыт повторяют с новой порцией того же масла.

При повторных определениях нагревание вблизи температуры вспышки ведут со скоростью 1—2° в минуту, причем разница между отдельными определениями не должна превышать 3°. В тех случаях, когда температура вспышки лежит высоко и поверхность жидкости, благодаря термическому расширению, поднимается значительно выше черты, т. е. условия опыта будут нарушены, приходится уменьшить объем испытуемого вещества. Новый объем, по предложению Айзинмана, <sup>(122)</sup> можно вычислить по следующей формуле: если температура жидкости перед опытом была 20°, а коэффициент ее расширения примерно равен 0,05 см<sup>3</sup> на 1°:

$$v = 75 - (t - 20) 0,025 = 76 - \frac{t}{20}$$

где  $t$  — температура вспышки;

$v$  — вычисляемый объем испытуемой жидкости при температуре вспышки  $t$ .

Если, несмотря на тщательность работы, все же не удастся получить близкие между собой результаты, то это указывает на то, что вблизи температуры вспышки масло начинает разлагаться. В этих условиях невозможно точно установить температуру вспышки и она определяется приближенно.

Если температура вспышки низкая, то температура воспламенения или с ней совпадает, или выше на несколько градусов. Если же температура вспышки высокая, то разница между этими температурами доходит до 50—60°. В качестве примера приведем температуры вспышки и воспламенения различных сортов смазочного масла <sup>(121)</sup> (табл. 39).

Таблица 39

Температура вспышки	Температура воспламенения	Разница между темпе- ратурами
185°	212°	27°
162°	193°	31°
150°	186°	36°
152°	195°	43°
215°	265°	50°
285°	344°	59°

Температура вспышки многих горючих веществ не является величиной строго определенной и часто колеблется в широких пределах. Прежде всего, температура вспышки зависит от конструкции прибора. Так, разница в показаниях прибора Мартенса-Пенского и американского прибора Кливеланда доходит до 10%. Определения, сделанные в закрытом приборе, всегда ниже, чем в открытом тигле, иногда на 50%.

Особенно это резко сказывается при определении температуры вспышки веществ, не представляющих собой чистых химических

соединений, но имеющих переменный состав. Несмотря на все эти неточности, температура вспышки, определенная хотя бы приближенно, все же является одним из существенных свойств, дающим возможность судить о степени огнеопасности данной горючей жидкости.

Недостатки методики определения температур вспышки в открытых тиглях были подвергнуты критической проработке в Государственном институте по исследованию материалов в Берлине. <sup>(123)</sup> При этом выяснилось, что одним из существенных недостатков этих приборов является неопределенность положения термометра. При измерении температуры одновременно в 9 местах тигля получены были числа, помеченные на рис. 58. Как видно из этих чисел, а также из кривых, вычерченных на диаграмме (рис. 59), наиболее высокая температура наблюдается в нижнем слое. На основании этого, Шлюттер, производивший это исследование, придал аппарату особое устройство, позволяющее (рис. 60) передвигать термометр в вертикальном и радиальном направлении и закреплять его в определенном положении. Правильность положения шарика термометра проверяется шаблоном (рис. 60, а). Его прикладывают к задней стенке тигля и после установки термометра удаляют. Некоторым изменениям подверглись также и другие детали аппарата.

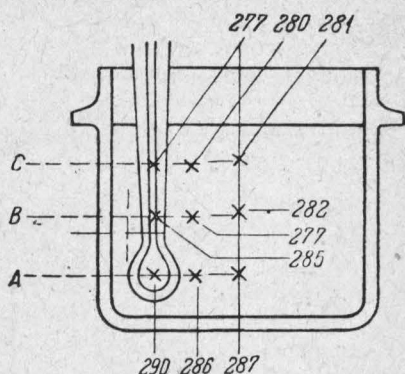


Рис. 58.

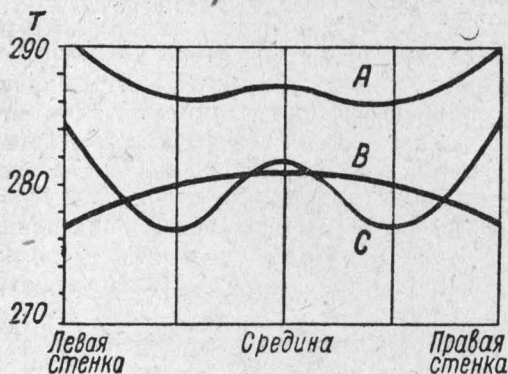


Рис. 59.

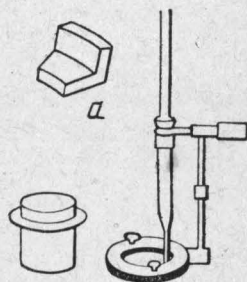


Рис. 60.

При пользовании усовершенствованным аппаратом, предложенным Шлюттером, разница между двумя опытами не превышает 3° и в среднем равна 1,5°.

### 3. РАСЧЕТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ВСПЫШКИ

Неоднократно делались попытки рассчитать температуру вспышки определенных химических соединений, связывая ее с различными физическими константами этих соединений.

Орманди и Грэвен, <sup>(124)</sup> определяя температуру вспышки органических соединений сперва на приборе Мартенса-Пенского, а потом на приборе собственной оригинальной конструкции, пытались найти зависимость между температурами кипения и вспышки, выраженными в градусах Кельвина. Им удалось вывести следующую зависимость:

$$T_{\text{вс.}} = T_{\text{кип.}} \cdot k$$

где  $T_{\text{всп.}}$  — температура вспышки в градусах Кельвина;

$T_{\text{кип.}}$  — температура кипения в градусах Кельвина;

$k$  — постоянная величина  $\approx 0,736$ .

Однако, при пользовании указанной формулой, результаты получаются очень неточные, и сами авторы дают для постоянной  $k$  значения колеблющиеся между 0,720 и 0,782.

Более удачной оказалась формула Торнтона, <sup>(125)</sup> по которой можно вычислить упругость пара горючей жидкости на нижнем пределе взрыва.

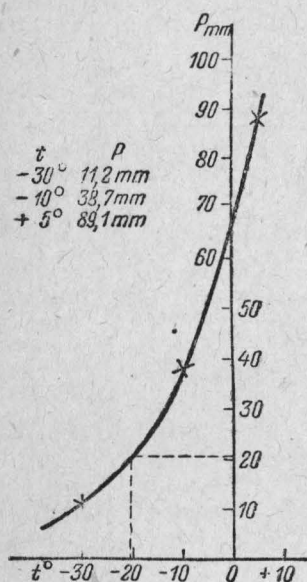


Рис. 61.

Если имеется определенное химическое соединение, то на основании уравнения реакции горения этого вещества, Торнтон дает формулу для определения нижнего и верхнего предела взрыва (см. стр. 177). А так как вспышка происходит в том случае, когда концентрация паров над жидкостью достигнет нижнего предела, то, вычислив по формуле Торнтона концентрацию паров на нижнем пределе взрыва и сделав пересчет на упругость пара, можно по таблицам справочника или построив диаграмму Дюринга определить температуру, соответствующую упругости пара, которая в данном случае будет примерно соответствовать его температуре вспышки. Так как при этих вычислениях приходится иметь дело не с весом или объемом вступающих в реакцию веществ, а с их давлениями, то лучше пользоваться формулой Торнтона, выраженной в парциальных давлениях:

$$P_1 = \frac{P}{5(N-1)+1}$$

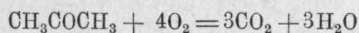
где  $N$  — число атомов кислорода, необходимых для сгорания одной молекулы горючего вещества,

$P_1$  — парциальное давление паров горючего вещества;

$P$  — общее давление паровоздушной смеси.

Определив упругость пара, при которой происходит вспышка, можно в справочниках найти температуру, соответствующую этой упругости пара для данного вещества. Она с некоторым отклонением в ту или иную сторону будет примерно соответствовать температуре вспышки.

Вычислим для примера температуру вспышки ацетона. Прежде всего, написав уравнение горения, определим число атомов кислорода:



Следовательно,  $N = 8$ .

Упругость пара, соответствующая температуре вспышки, должна быть, согласно формуле, равна:  $\frac{760}{5 \cdot 7 + 1} \approx 21 \text{ мм.}$

Из таблицы упругости пара ацетона (см. в конце книги) выбираем несколько значений, между которыми заключается нужное нам значение, равное 21 мм. Выберем три значения:

— 30° — 11,2 мм  
— 10° — 38,7 »  
+ 5° — 89,1 »

Наносим эти значения на миллиметровую бумагу (на графике они отмечены крестиками) и проводим через них кривую (рис. 61). Определяем на ней температуру, соответствующую упругости, равной 21 мм. Находим — 19°. Экспериментально найдено — 18°. Вместо того, чтобы строить график зависимости упругости пара от температуры, можно построить диаграмму Дюринга, как это указано в главе об упругости пара.

Таблица 40

Температура вспышки паров горючих жидкостей

Название	Формула	Число молей O <sub>2</sub> для полного сгорания	Температура вспышки в °C	
			наблюденная	вычисленная
Углеводороды				
Бензол.....	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	7,5	— 12 до 10	— 13
Циклогексан.....	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	9	— 17	— 17
Гексан.....	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	9,5	— 18	— 26
Толуол.....	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	9	6,5 до 30	6,5
Гептан.....	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	11	— 1 до 17	— 5
Этилбензол.....	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	10,5	15,5	23
Ксилол.....	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	10,5	29 до 50	25
Октан.....	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	12,5	17	15
н. пропилбензол.....	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	12	30,5	40,5
Нафталин.....	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	—	86	—
Тетралин.....	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	—	78	—
Втор. бутилбензол.....	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	—	52	—
Декалин.....	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	—	58	—
Галогидопроизвод- ные				
Дихлорэтилен.....	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	—	17	—
о-дихлорбензол.....	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	—	77	—
п-дихлорбензол.....	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	9,5	67 до 78	55
Бромбензол.....	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	8,5	65	42
Хлорбензол.....	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	8,5	27,5 до 39	23,5
Алкоголи и фенолы				
Метиловый алкоголь...	CH <sub>3</sub> O	1,5	— 1 до 32	13
Этиловый ».....	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	3	9,0 до 32,0	14
н-пропиловый алкоголь.	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	4,5	22,5 до 45,5	25
Изопропиловый ».....	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	—	11,75 до 14,5	—
н-бутиловый ».....	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	—	35 до 35,5	—
Изобутиловый ».....	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	6	27,5	28
Изоамиловый ».....	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	7,5	40 до 42	44
Фенол.....	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	—	79	—
Пирокатехин.....	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	—	127	—
Резорцин.....	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	6,5	152	160
Гидрохинон.....	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	6,5	165	167,5
Циклогексаноол.....	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	—	68	—
о-крезол.....	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	8,5	81 до 83	79
м-крезол.....	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	8,5	86	89,5
п-крезол.....	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	8,5	86	90,5
β-нафтол.....	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O	11,5	161	139



Название	Формула	Число молей O <sub>2</sub> для полного сгорания	Температура вспышки в °C	
			наблюденная	вычисленная
Алдегиды, кетоны и эфиры				
Метиловый эфир . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	—	— 41	—
Ацетон . . . . .	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	4	— 18 до 2	— 19
Этиловый эфир . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	6	— 41 до — 20	— 43
Бензальдегид . . . . .	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	8	62,5	63
Кислоты				
Бензойная кислота . . . . .	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	7,5	121 до 131	136
Уксусная кислота . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	2	40	20
Муравьиная кислота . . . . .	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,5	—	60
Сложные эфиры				
Этилформиат . . . . .	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	3,5	— 19,5	— 18
Метилацетат . . . . .	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	3,5	— 15,5 до 4,6	— 15
Хлорэтилацетат . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ClO <sub>2</sub>	—	67	—
Этилхлорацетат . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ClO <sub>2</sub>	—	54	—
Этилацетат . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	5	— 5,0 до 5	— 5
Метилпропионат . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	5	— 2,0	— 3
н-пропилформиат . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	5	— 3,0	— 2
Изопропилформиат . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	—	— 5,5	—
н-бутилформиат . . . . .	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	—	17,5	—
Этилпропионат . . . . .	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	—	12,5	9
Метил-н-бутират . . . . .	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	—	14	11
н-пропилацетат . . . . .	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	—	14,5	10,5
Изопропилацетат . . . . .	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	—	4,5	—
Бутилацетат . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	—	22	—
Бутилпропионат . . . . .	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	—	32	—
Амилацетат . . . . .	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub>	—	25	—
Соединения, со- державшие азот				
Динитрохлорбензол . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	187	—
Нитрохлорбензол . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ClNO <sub>2</sub>	—	127	—
м-динитробензол . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	150	—
Нитробензол . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	7,5	88 до 90	89,5
Анилин . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	9	71	70
Диметиланилин . . . . .	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N	12	61 до 76	70
α-нафтиламин . . . . .	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N	13,5	157	144
Толуидин . . . . .	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	—	85	—
Ксилидин . . . . .	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N	—	97	—

Таблица 41

**Температура вспышки нефтяных продуктов (в град.)**  
(Азнефть и грознефть)

Нефть часто ниже 0° и до 126°	Астралин . . . . .	60 МП
Керосин экспортный . . . . . 27 АП <sup>1)</sup>	Пиронафт . . . . .	100 МП
» обыкновенный . . . . . 28 АП	Вазелиновое масло . . . . .	135—160 Бр.
	Кожевенное не ниже . . . . .	160

<sup>1)</sup> Буквы, помеченные около температур вспышки, означают аппарат, в котором произведено испытание: АП — Абеля-Пенского, Бр — Бренкена, МП — Мартенса-Пенского.

Трансформаторное не ниже 160  
 Соляровое, масло . . . . . 135—145 Бр.  
 Машинное масло . . . . . 170—200 Бр.  
 Турбинное масло . . . . . 170—190 Бр.  
 Авиационное » . . . . . 210—230 МП  
 Цилиндровое » . . . . . 210—230 Бр.  
 Вагонное » . . . . . 140—150 Бр.

Мазут . . . . . 50 Бр. — 100 МП  
 Полугудрон . . . . . 140 Бр.  
 Гудрон . . . . . 200—230 Бр.  
 Моторное топливо:  
 » Л (легкое) . . . . . 30—45 МП  
 » Т (тяжелое) . . . . . 100 МП

Таблица 42

Температура вспышки некоторых веществ (в град.)

Вазелин . . . . . 171—245	Сивушное масло . . . . . 46—54
Парафиновое масло . . . . . 115—125	Скипидар . . . . . 30—60
Водка (40% спирт) около . . . . . 27	Сероуглерод . . . . . — 25,5 до — 20
	Бензин . . . . . — 58 до + 10

Таблица 43

Температура вспышки смол и смоляных масел (в град.)

Смола из бурых углей . . . . . 75	Бензин буроугольный . . (точка кипения
Моторное масло из бурых углей . . 75	100—200°)
Моторное масло из торфяной	25—30
смолы . . . . . 67—69	Соляровое масло из
Масло из древесной смолы . . . . 40—70	бурых углей . . . . . 45—50
	Газовая смола (каменно-
	угольная) . . . . . 65—100
	Каменноугольный пек,
	точка плавления 40° . . . . . 145
	То же, точка плавления 60° . . . . . 211

Более сложным является определение температуры вспышки смеси жидкостей. Наличие в смеси низкокипящего компонента, обладающего большой упругостью пара, резко снижает температуру вспышки. Так, В. Е. Тищенко<sup>(122)</sup> показал, что прибавление даже одного процента бензина к керосину сразу же понижает его температуру вспышки более, чем на 10°.

Исследуя зависимость между температурой вспышки смазочных масел и различным процентным содержанием в них керосина, Борадулин<sup>(126)</sup> заметил, что снижение температуры вспышки примерно одно и то же, если различные смазочные масла содержат одинаковое количество керосина. Однако, более детальной разработки этого интересного вопроса автором сделано не было.

Для расчета температуры вспышки горючих смесей, главным образом нефтепродуктов, предложен был ряд эмпирических формул.

Приведем в качестве примера формулу Кадмера<sup>(127)</sup>, выведенную им для бинарной смеси нефтяных масел:

$$t_{\text{всп.}} = \frac{At_a + Bt_b - k(t_a - t_b)}{100}$$

$t_{\text{всп.}}$  — температура вспышки смеси;

$A$  и  $B$  — процентное содержание масел в смеси;

$t_a$  и  $t_b$  — температуры вспышки этих масел;

$k$  — коэффициент, специально вычисляемый для этой формулы и меняющийся в зависимости от процентного содержания того или иного компонента смеси (табл. 44).

Более сложную формулу для вычисления температуры вспышки смеси нефтяных масел дает Тиле: <sup>(217)</sup>

$$F_{\text{всп.}} = -100 \lg [A(10^{\frac{-F_1}{100}}) + B(10^{\frac{-F_2}{100}}) + C(10^{\frac{-F_3}{100}})]$$

В состав смеси входят три масла.

$F_{\text{всп.}}$  — температура вспышки смеси;

$F_1, F_2$  и  $F_3$  — температуры вспышки каждого компонента смеси в отдельности. Все температуры даны в градусах Фаренгейта;

$A, B$  и  $C$  — процентное содержание компонентов в смеси.

Таблица 44

Значение коэффициента  $k$  для формулы Кадмера

A	B	k	A	B	k
0	100	—	55	45	27,6
5	95	3,3	60	40	29,0
10	90	6,3	65	35	30,0
15	85	9,2	70	30	30,3
20	80	11,9	75	25	30,4
25	75	14,5	80	20	29,2
30	70	17,0	85	15	26,0
35	65	19,4	90	10	20,0
40	60	21,7	95	5	12,0
45	55	23,9	100	0	—
50	50	25,9			

Если температуры вспышки каждого компонента сравнительно близки друг с другом, то температура вспышки всей смеси, вычисленная по этой формуле, близка к данным, полученным опытным путем.

Хотя формула Тиле обычно приводится в справочниках и руководствах, относящихся к нефтяным продуктам, однако ее нельзя считать удачной, так как она составлена в градусах Фаренгейта, и результаты, получаемые по этой формуле, не являются точными.

### Определение степени огнеопасности горючих жидкостей

Если сравнить температуры воспламенения горючих жидкостей с некоторыми их физическими свойствами, то можно между ними найти определенную связь. Приведем зависимость между температурой кипения бензина и температурами его вспышки и воспламенения по данным Гольде <sup>(122)</sup> (табл. 45).

Если повышается температура кипения бензина, то, как видно из табл. 45, повышаются и его температуры вспышки и воспламенения.

Примесь воды к чистым горючим веществам также сказывается на их температуре вспышки. Приведем данные П. Н. Райкова <sup>(41)</sup> для древесного и винного спирта (табл. 46).

Таблица 45

Температура кипения бензина	Температура вспышки	Температура воспламенения
50—60°	ниже —58°	
60—70°	—39°	—34°
70—88°	—45°	—42°
80—100°	—22°	
80—115°	—21°	—19°
100—150°	+10°	+16°

Таблица 46

### Древесный спирт

Процент спирта.....	100	80	60	40	20	10
Температура вспышки..	9,5°	16,75°	22,75°	30°	44,25°	58,75°

### Винный спирт

Процент спирта.....	100	80	60	40	20	10
Температура вспышки..	12°	19°	22,75°	26,25°	36,75°	49°

Из этих данных видно, что 100-процентный винный спирт является очень огнеопасным, тогда как 40-процентная водка (хлебное вино) дает горючие пары лишь при температуре в  $26,25^{\circ}$ . Объясняется это тем, что при одной и той же температуре упругость паров воды гораздо менее, чем упругость паров спирта, поэтому прибавленная к спирту вода понижает его летучесть, делая его таким образом менее огнеопасным. Не надо забывать, что пары воды не горючи, поэтому, примешанные к спирту, они понижают его горючесть.

Чем легче горючее вещество переходит в парообразное состояние, т. е. чем выше упругость его паров, тем оно огнеопаснее, следовательно, температура вспышки такого вещества должна быть ниже.

Приведем для сравнения упругость паров различных горючих веществ при  $0^{\circ}$ , а также их температуры вспышки.

Таблица 47

Название вещества	Формула	Упругость пара при $0^{\circ}$	Температура вспышки
		мм	$^{\circ}\text{C}$
Бензол . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_6$	26,5	$-15^{\circ}$
Серный эфир . . .	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	184,8	$-20^{\circ}$
Сероуглерод . . . .	$\text{CS}_2$	127,9	$-20^{\circ}$
Этиловый спирт (винный) . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	12,2	$+12^{\circ}$

Из таблицы видно, что наименьшая упругость пара у винного спирта (12,2 мм), у него же наиболее высокая температура вспышки,  $+12^{\circ}$ . Действительно, из приведенных жидкостей винный спирт менее опасен, чем все остальные. Наибольшая же упругость паров у сероуглерода и серного эфира, температура вспышки которых наиболее низкая —  $20^{\circ}$  и они являются наиболее огнеопасными. В таблице не приведена упругость пара бензина, так как он не представляет собою химического соединения, а сортов бензина имеется несколько. Но если взять наиболее низкокипящий сорт бензина, то упругость пара его близка к таковой же сероуглерода и серного эфира.

Среди горючих веществ, конечно, наиболее опасным является то, которое, имея наибольшую упругость паров, испаряется на воздухе быстрее других, т. е. в течение небольшого промежутка времени дает наибольшее количество опасных паров.

Если налить на часовые стекла одинаковые количества различных горючих веществ, то скорость испарения будет различная.

Для характеристики скорости испарения ( $^{128}$ ) некоторых горючих жидкостей приведем время, за которое испаряется  $5 \text{ см}^3$ .

Эфир (серный) . . . . .	2 мин.	Бензол (чистый) . . . . .	12,5 мин.
Сероуглерод . . . . .	5 »	Бензол (сырой) . . . . .	26 »
Ацетон . . . . .	5 »	Толуол . . . . .	38 »
Четыреххлористый углерод (не горюч.) . . . . .	11,5 »	Амилацетат (грушевая эссенция) . . . . .	100 »
		Скипидар . . . . .	340 »



Приведенные данные имеют лишь ориентировочное значение и не характеризуют по существу скорость испарения, так как при этом опыте испарение происходит не при постоянной температуре (жидкость охлаждается) и потому на результатах очень сильно сказываются условия теплопередачи.

Быстро испаряющиеся жидкости имеют более низкую температуру вспышки, а у тех жидкостей, которые испаряются медленно, температура вспышки выше. Действительно, быстро испаряющиеся жидкости, эфир и сероуглерод, имеют температуру вспышки ниже  $0^{\circ}$ , а температура вспышки последних жидкостей выше  $0^{\circ}$  и постепенно возрастает (у толуола  $+5^{\circ}$ , у грушевой эссенции  $+25^{\circ}$  и у скипидара  $30-60^{\circ}$ ).

Таким образом, огнеопасность горючих веществ находится в зависимости от их температуры кипения, от их теплоемкости, от упругости их паров (а следовательно — и от быстроты испарения) и от температуры вспышки.

В технике опасность той или иной горючей жидкости определяют обыкновенно на основании только температуры вспышки, ибо при этом получаются достаточно приемлемые результаты, и определение это можно сделать быстро.

Последнее время большое внимание стали уделять м и к р о а н а л и з у. По этому методу целый ряд физико-химических исследований производится с крайне незначительным количеством испытуемого вещества в специально сконструированных для этого приборах. Meyerheim и Frank определили, насколько можно уменьшить количество исследуемого вещества при испытании машинного масла при условии, что точность полученных данных не будет слишком понижена. Они пришли к выводу, что достаточно приемлемые результаты получаются, если определять температуру вспышки в маленьком тигле: высота 2,75 см, диаметр наверху 3,5 см и внизу 1,75 см. (В таком тигле помещается только  $10\text{ см}^3$  масла, т. е. в 4 раза меньше, чем в приборе Маркуссона.) Определения производились обычным методом в «открытом тигле», причем авторы получали отклонения в  $\pm 5^{\circ}$ .

#### 4. ТЕМПЕРАТУРА САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ВЕЩЕСТВ

Для характеристики огнеопасности горючих жидкостей прежде всего определяют температуры вспышки и воспламенения. Оба эти определения производят при помощи небольшого пламени. Термина «вспышка» и «воспламенение» общеприняты и для данного случая имеют определенное значение.

Однако, последний термин — воспламенение — постоянно применяется в литературе для обозначения момента термического загорания вещества без поднесения к нему открытого огня. Чтобы не путать этих понятий и для уточнения других терминов, которые также относятся к явлениям горения, мы в дальнейшем будем пользоваться следующей терминологией.

Вспышка и воспламенение — процессы горения, возникающие под влиянием воздействия открытого пламени или электрической искры.

Температура вспышки, нижний предел вспышки, верхний предел вспышки и температура воспламенения — определение этих терминов дано выше.

Самовоспламенение — процесс горения, возникающий под влиянием термического воздействия.

Температура самовоспламенения — та низшая температура, до которой нужно нагреть горючее вещество, чтобы оно загорелось.

Самовозгорание — процессы горения, возникающие самопроизвольно под влиянием аутооксидации (самовоспламенение углей, колчеданов, растительных масел), под влиянием самопроизвольно происходящих химических процессов (самовозгорание сена, силоса) и др.

Начавшийся процесс самовозгорания заканчивается самовоспламенением, когда термический эффект, сопровождающий это явление, нагреет горючий материал или продукты его разложения до температуры их самовоспламенения. Конечно, предлагаемая нами терминология очень условна (ее нет в научной литературе) и вводится нами главным образом применительно к тем случаям, когда внезапно возникают явления горения. Последнее же особенно важно при определении причин пожара. В одних случаях, а именно при самовозгорании, возбудителем самопроизвольно возникшего явления горения будет термический процесс, связанный с внезапно происходящими химическими реакциями благодаря нестойкости самого вещества, либо склонности его к аутооксидации или связанный с жизнедеятельностью микроорганизмов. В других случаях, а именно при самовоспламенении возбудителем самопроизвольно возникшего явления горения будет термический процесс, возникший или при нарушении технологического процесса и при повышении температуры выше указанной нормы, или при аварии и попадании горючего материала на сильно нагретую поверхность, или при нарушении правил безопасности, при неправильном проведении дымоходов и т. п.

Прежде всего остановимся на явлениях самовоспламенения.

Температура самовоспламенения не является для какого-нибудь горючего вещества точно определенной. У различных авторов температуры самовоспламенения не совпадают для одного и того же вещества. Дело в том, что при определении температуры самовоспламенения большую роль играют размеры сосуда, материал и свойства поверхности, соприкасающейся с воспламеняющейся средой.

Метод впуска и нагрева воспламеняющегося газа, условия его движения, время, протекающее до момента воспламенения и то давление, при котором производится опыт, также влияют на температуру самовоспламенения. Особенно же большую роль играют катализаторы, т. е. те вещества, которые способствуют самовоспламенению и тем самым понижают его температуру.

Так, смесь совершенно сухого водорода и кислорода не взрывается даже при очень высокой температуре. Однако, достаточно минимального количества водяных паров, чтобы взрыв произошел при температуре около  $600^{\circ}$ . Если пары винного спирта, температура воспламенения которых около  $558^{\circ}$ , пропустить над палладием, нагретым

до  $220^{\circ}$ , то пары спирта воспламенятся. Палладий понизил температуру самовоспламенения с  $558^{\circ}$  до  $220^{\circ}$ , т. е. на  $338^{\circ}$ .

Примесь другого вещества иногда резко влияет на температуру самовоспламенения горючего вещества.

Как показали наши с С. В. Знаменской опыты, <sup>(219)</sup> в бинарных смесях температура самовоспламенения не подчиняется обычным законам смешения. Так например, температура самовоспламенения смеси различных спиртов жирного ряда (на рис. 62 смесь бутилового спирта с метиловым) приближается к температуре самовоспламенения того компонента, который имеет более низкую температуру самовоспламенения. Если в исследованных нами смесях горючих жидкостей, взятых из различных классов органических соединений, температура самовоспламенения отклонялась от средней арифметической примерно

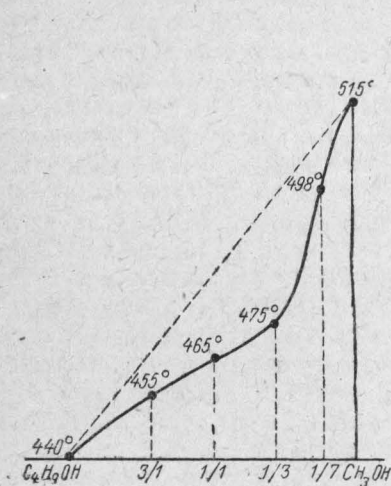


Рис. 62.

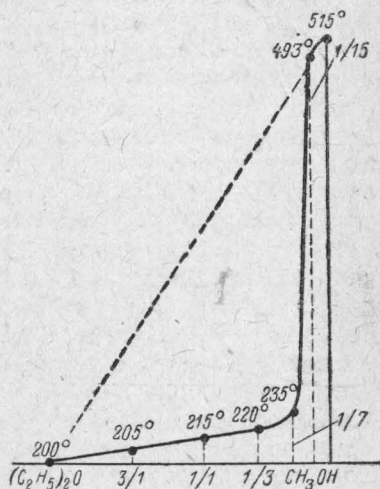


Рис. 63.

на  $10-20^{\circ}$ , то совсем особое место занимают в этом отношении бинарные смеси, содержащие в качестве одного из компонентов этиловый эфир. В этих смесях, несмотря даже на резкое снижение концентрации второго компонента, как это, например, ясно видно на кривой смеси этиловый эфир — метиловый спирт (рис. 63), температура самовоспламенения все время держится близ таковой этилового эфира, отличаясь от средней арифметической иногда на  $150-250^{\circ}$ .

Чтобы проверить влияние второго компонента, были исследованы смеси этилового эфира не только со спиртами, но и с соединениями других классов органической химии. Оказывается, и в других смесях также резко проявляется влияние этилового эфира на температуру самовоспламенения смеси. На рис. 64 приведены результаты исследования смеси этилового эфира с ацетоном, и на рис. 65 этилового эфира с бензолом.

В этих примерах отклонения температуры самовоспламенения от средней арифметической были еще выше, доходя до  $365^{\circ}$ . Замена эти-

лового эфира амиловым дала, примерно, такие же результаты. Такое снижение температуры самовоспламенения смесей, содержащих эфир, связано с его свойствами и весьма вероятно объясняется его склонностью к образованию нестойких перекисных соединений. Наличие в бинарных смесях сероуглерода, тоже имеющего низкую температуру самовоспламенения, не дает, однако, такого резкого снижения, как это показали опыты Мазона и Гамильтона (<sup>129</sup>) (рис. 66) и это подтверждает сделанное нами предположение.

При исследовании температуры самовоспламенения газообразных веществ, минимальная примесь постороннего газа, особенно обладающего каталитическим характером, и не принятая во внимание экспериментатором, может сильно исказить результаты опыта.

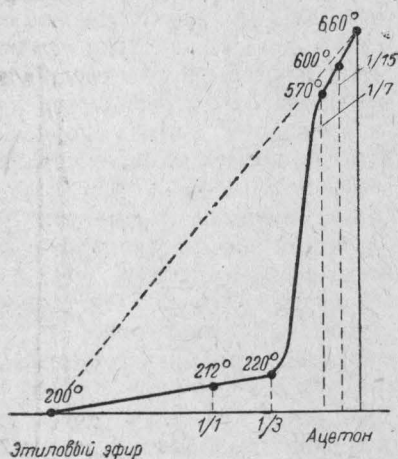


Рис. 64

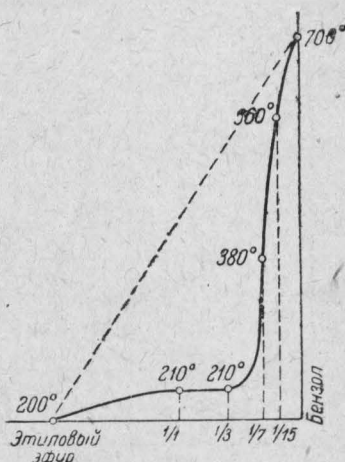


Рис. 65.

Фрейер и Мейер (<sup>130</sup>) определяли температуры самовоспламенения газовых смесей с кислородом в закрытом сосуде.

В табл. 48 приведены числа, полученные авторами для теоретических смесей различных газов с кислородом, а также для смеси водорода с хлором.

Таблица 48

Газ	Формула	Температура самовоспламенения
Водород.....	$H_2$	530—606°
Метан.....	$CH_4$	606—650°
Этан.....	$C_2H_6$	530—606°
Этилен.....	$C_2H_4$	530—606°
Окись углерода.....	$CO$	650—730°
Сероводород.....	$H_2S$	250—270°
Смесь хлора с водородом.....	$H_2 + Cl_2$	240—270°



При других соотношениях между горючим газом и кислородом получаются другие числа. Наиболее низкой температурой самовоспламенения из смесей водорода с кислородом обладает смесь, отвечающая составу:  $2\text{H}_2 + 3\text{O}_2$ . Она взрывает при  $397^\circ$ .

Для некоторых газов температура самовоспламенения, даже в смеси с воздухом, лежит ниже комнатной температуры. Так например, фосфористый водород  $\text{PH}_3$  в присутствии следов жидкого фосфористого водорода  $\text{P}_2\text{H}_4$ , борводороды, водородистый кремний, ди-органические соединения, например, цинк-этил  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  и др., самовоспламеняются на воздухе при комнатной температуре.

Шлепфер и Бруннер<sup>(202)</sup> определяли возможность самовоспламенения нечистого ацетилена при его получении из технического карбида кальция, благодаря присутствию в нем самовоспламеняющихся на воздухе кремнистых и фосфористых соединений водорода. Поставленные в этом направлении опыты показали, что самовоспламенение ацетилена возможно лишь в том случае, когда примесь кремнистых и фосфористых соединений водорода превышает 50%.

Несмотря на то, что температура самовоспламенения для каждого горючего вещества не является точно определенной величиной, все же на основании имеющихся данных можно сделать некоторые выводы для наиболее простых углеводородов.

1. Предельные углеводороды имеют более высокую температура

самовоспламенения, чем соответствующие им непредельные. Температура самовоспламенения этилена и ацетилена ниже, чем этана (табл. 49).

Таблица 49

Температура самовоспламенения горючих газов в смеси с кислородом<sup>(181)</sup>

Название вещества	Формула	Данные Мейера и Мюнга	Данные Диксона
Ацетилен . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_2$	509—512°	428°
Водород . . . . .	$\text{H}_2$	620—680°	585°
Метан . . . . .	$\text{CH}_4$	656—678°	556—570°
Этан . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_6$	605—622°	—
Этилен . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_4$	577—590°	510°

Что касается непредельных соединений, то более непредельный углеводород ацетилен ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) в свою очередь имеет более низкую

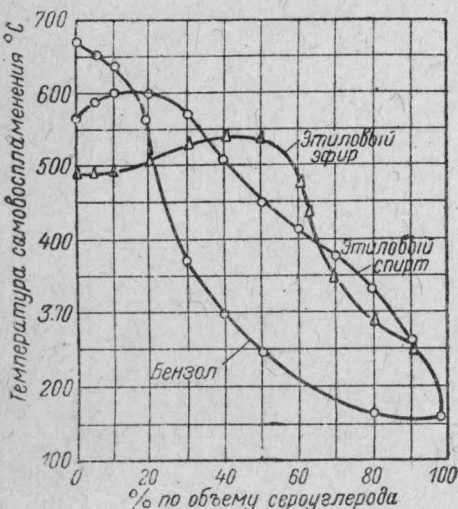


Рис. 66.

температуру самовоспламенения, чем этилен. Это видно из данных табл. 49.

2. Температура самовоспламенения для простейших углеводов бензольного ряда выше, чем для углеводородов жирного ряда, содержащих то же число углеродных атомов в частице (табл. 50).

Таблица 50

Температура самовоспламенения некоторых углеводородов (<sup>61</sup>)

Название вещества	Формула	Данные С. П. Гвоздова				Данные Мура
		опыты в железной трубке		опыты в кварцевой трубке		опыты в платиновом тигле
		с кислородом	с воздухом	с кислородом	с воздухом	
Жирный ряд						
Гексан .....	$C_6H_{14}$	258°	605°	287°	539°	278°
Гептан .....	$C_7H_{16}$	276°	612°	276°	539°	281°
Бензольный ряд						
Бензол .....	$C_6H_6$	703°	753°	713°	723°	566°
Толуол .....	$C_7H_8$	740°	769°	679°	732°	516°

Из опытов С. П. Гвоздова и Мура видно, что разница между температурами самовоспламенения соединений жирного ряда и аналогичных им соединений ароматического ряда довольно значительна. При опытах с воздухом она около 150° и выше, при опытах с кислородом она даже доходит до 464° (740° для толуола и 276° для гептана).

3. Температура самовоспламенения обычно выше, если горючее вещество смешано с воздухом, и ниже, если определения делаются с кислородом. Это видно из той же табл. 50.

Приведем теперь температуры самовоспламенения на воздухе газообразных (табл. 51) и жидких (табл. 52) веществ.

Таблица 51

Температура самовоспламенения горючих газов в смеси с воздухом

Название вещества	Формула	Данные Диксона и Коуарда ( <sup>51</sup> )	Данные различных исследователей
Ацетилен .....	$C_2H_2$	429°	406—440—480°
Водород .....	$H_2$	585°	—
Метан .....	$CH_4$	650—750°	—
Оксид углерода .....	$CO$	651°	—
Светильный газ .....	—	—	600°
Сероводород .....	$H_2S$	364°	—
Этилен .....	$C_2H_4$	543°	—

Температура самовоспламенения горючих жидкостей  
на воздухе

Название вещества	Формула	Данные Гвоздова (51)		Данные Мура	Данные различных исследователей
		опыты в железной трубке	опыты в кварцевой трубке	опыты в платиновом тигле	
Анилин .....	$C_6H_5NH_2$	—	—	—	530°
Ацетон .....	$CH_3CO \cdot CH_3$	—	—	—	570°
Бензин .....	—	685°	585°	390°	415°, 470—530°
Бензол .....	$C_6H_6$	753°	723°	—	730°
Гексан .....	$C_6H_{14}$	605°	539°	—	—
Гептан .....	$C_7H_{16}$	612°	539°	—	—
Керосин, температура вспышки 28,5 .....	—	609°	604°	432°	380—440°
Машинное масло .....	—	—	—	—	380°
Метилциклогексан .....	$C_7H_{14}$	549°	511°	—	—
Нефть .....	—	531°	590°	420°	380°
Серовуглерод .....	$CS_2$	—	—	—	145°, 149° и 170°
Скипидар .....	—	—	—	275°	—
Соляровое масло .....	—	515°	607°	358°	—
Спирт винный .....	$C_2H_5 \cdot OH$	724°	641°	518°	510°, 558°
Спирт метиловый (древесный) .....	$CH_3OH$	740°	565°	—	—
Толуол .....	$C_6H_5 \cdot CH_3$	769°	732°	—	—
Циклогексан .....	$C_6H_{12}$	567°	542°	—	—
Эфир серный .....	$C_2H_5OC_2H_5$	533°	549°	—	400°

Так как число органических соединений, применяемых в различных производствах, все время возрастает, то мы считаем нелишним привести таблицу, в которой указаны температуры самовоспламенения смеси паров различных органических соединений с воздухом. Опыты произведены были американскими учеными Массоном и Гамильтоном (132) с парами чистых органических соединений в платиновых сосудах (табл. 54).

Таблица 53

Емкость сосуда в см <sup>3</sup>	Температура самовоспламенения
15	730°
81	695°
225	675°

Из всех приведенных данных видно, что температуры самовоспламенения, полученные для одного и того же горючего вещества, расходятся между собой иногда довольно значительно.

Это объясняется прежде всего различием той аппаратуры, которой пользовались исследователи. Чем меньше сосуд, в котором производится опыт, тем выше температура самовоспламенения. Приведем в качестве примера данные Уилера (133) для 6% смеси метана с воздухом (табл. 53).

## Температура самовоспламенения паров органических соединений с воздухом

Название вещества	Его формула	Температура самовоспламенения
Нормальный пентан . . . . .	$C_5H_{12}$	579°
» гексан . . . . .	$C_6H_{14}$	520°
» гептан . . . . .	$C_7H_{16}$	451°
» октан . . . . .	$C_8H_{18}$	458°
Бензол . . . . .	$C_6H_6$	659°
Толуол . . . . .	$C_6H_5CH_3$	633°
Пара-ксилол . . . . .	$p-C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$	618°
Этил-бензол . . . . .	$C_6H_5 \cdot C_2H_5$	553°
Мезитилен . . . . .	$C_6H_3 \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$	621°
Цимол . . . . .	$pCH_3-C_6H_3-CH \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$	466°
Метиловый спирт . . . . .	$CH_3OH$	574°
Этиловый » . . . . .	$C_2H_5OH (95\%)$	568°
» » . . . . .	$C_2H_5OH (100\%)$	557°
Нормальный пропиловый спирт . . . . .	$nC_3H_7OH$	540°
» бутиловый » . . . . .	$C_4H_9OH$	503°
Изо-пропиловый спирт . . . . .	$i-C_3H_7OH$	620°
Изо-бутиловый » . . . . .	$i-C_4H_9OH$	542°
Изо-амиловый » . . . . .	$i-C_5H_{11}OH$	518°
Этиленгликоль . . . . .	$C_2H_4(OH)_2$	522°
Глицерин . . . . .	$C_3H_5(OH)_3$	523°
Параaldeгид . . . . .	$H \cdot HCO$	541°
Пропионовый альдегид . . . . .	$C_2H_5C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}$	419°
Нормальный масляный альдегид . . . . .	$C_3H_7 \cdot HCO$	409°
Ацетон . . . . .	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$	727°
Диэтилкетон . . . . .	$(C_2H_5)_2CO$	608°
Этил-пропилкетон . . . . .	$C_2H_5 \cdot CO \cdot C_3H_7$	557°
Циклогексанон . . . . .	$CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2-CH_2 \\ \diagdown CH_2-CH_2 \end{matrix} CO$	557°
Муравьиная кислота . . . . .	$H \cdot COOH$	504°
Уксусная кислота . . . . .	$CH_3 \cdot COOH$	599°
Пропионовая кислота . . . . .	$C_2H_5 \cdot COOH$	596°
Масляная кислота . . . . .	$C_3H_7 \cdot COOH$	552°
Муравьино-этиловый эфир . . . . .	$H \cdot COO \cdot C_2H_5$	577°
Уксусно-этиловый эфир . . . . .	$CH_3 \cdot COO \cdot C_2H_5$	610°
Пропионово-этиловый эфир . . . . .	$C_2H_5 \cdot COO \cdot C_2H_5$	602°
Масляно-этиловый эфир . . . . .	$C_3H_7 \cdot COO \cdot C_2H_5$	612°
Пальметиново-этиловый эфир . . . . .	$C_{15}H_{31} \cdot COO \cdot C_2H_5$	388°
Малоново-этиловый эфир . . . . .	$COO-CH_2$	541°
Уксусно-метиловый эфир . . . . .	$COO-CH_3$	654°
Нормальный уксусно-пропиловый эфир . . . . .	$CH_3 \cdot COO-CH_2$ $nCH_3COOC_3H_7$	662°



Название вещества	Его формула	Температура самовоспламенения
Грушевая эссенция (техническая) . . . . .	$\text{CH}_3\text{COO} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$	563°
Серный эфир (с 10% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	487°
Серный эфир (хим. чистый) . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	491°
Изо-амиловый эфир . . . . .	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$	428°
Анилин . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	620°
Этиламин . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	479°
Орто-толуидин . . . . .	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	537°
Пара-толуидин . . . . .	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{p}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	580°
Нитробензол . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	556°
Орто-крезол . . . . .	$\text{O}-\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$	599°
Мета-крезол . . . . .	$\text{m}-\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$	626°
Хлороформ . . . . .	$\text{CHCl}_3$	1500°
Сероуглерод . . . . .	$\text{CS}_2$	149°

Согласно данным того же Уилера, а также Преттра и Лафитта температура самовоспламенения зависит также от самого состава исследуемой смеси. Приведем пример (134).

Объемный процент водорода . . . . .	10,1	19,9	42,9	58,8
Температура само воспламенения . . . . .	456°	462°	475°	482°

Кроме того, посторонние примеси также оказывают свое влияние. Если, например, в смеси воздуха с окисью углерода присутствуют пары воды в количестве 3,3%, то температура самовоспламенения в данном случае снижается с 656 до 630°. При других смесях и другие примеси не снижают, а наоборот — повышают температуру самовоспламенения.

Грубо можно принять, что температура самовоспламенения паров горючих жидкостей находится обычно между 500 и 700°. Самой же огнеопасной жидкостью, обладающей наиболее низкой температурой самовоспламенения, является сероуглерод.

### Температура самовоспламенения твердых тел

Что касается температуры самовоспламенения твердых тел, то она не высока у тех веществ, которые дают при нагревании легко воспламеняющиеся горючие газы. Это хорошо видно из приводимых в табл. 55 температур самовоспламенения обычных видов топлива.

Вещества в таблице расположены в порядке убывания количества летучих продуктов, образующихся при их нагревании; температуры же их самовоспламенения (как видно из цифровых данных) постепенно возрастают, и у кокса, представляющего собой прокаленный каменный уголь, она является наивысшей.

Цифры взяты от различных авторов и имеют исключительно ориентировочный характер.

К. Бунте <sup>(135)</sup>, определяя зависимость между температурой самовоспламенения различных сортов кокса и их способностью к химическим реакциям и явлениям адсорбции, пришел к очень важным выводам.

Опыты производились им в особом приборе, в котором через постепенно нагреваемый кокс пропускался ток воздуха.

При помощи термометра, помещенного над слоем кокса, отмечался момент внезапного повышения температуры, который и показывал начало самовоспламенения нагреваемого тела.

На основании полученных данных выяснилось, что температура самовоспламенения зависит не только от сорта кокса, но и от степени его измельчения, скорости прохождения тока воздуха и от содержания в нем кислорода.

Приведем данные Бунте <sup>(135)</sup> (табл. 56).

Таблица 55

Название вещества	Температура самовоспламенения
Торф (сухой) . . . . .	225—280°
Дерево . . . . .	250—300°
Бурый уголь . . . . .	250—450°
Древесный уголь . . . . .	около 350°
Каменный уголь . . . . .	400—500°
Кокс . . . . .	640—740°

Температура начала самонагрева

Таблица 56

Испытуемый материал	Диаметр кусочков в мм			Количество воздуха, пропущенного в 1 час				Проц. кислорода		
	0,5—1	1—3	3—5	10	15	20	40	21	45	100
Древесн. уголь	215°	—	252°	—	—	—	—	—	—	—
Полукокс . . . .	327°	350°	395°	—	—	—	—	—	—	—
Газовый кокс .	477°	492°	505°	515°	505°	483°	457°	505°	428°	390°

Таким образом, исследования Бунте показали, что температура самовоспламенения тем ниже, а следовательно и огнеопасность тем больше, чем меньше частицы кокса, чем быстрее проходит через него воздух и чем богаче воздух кислородом.

Таблица 57

Название вещества	Температура самовоспламенения
Парафин . . . . .	около 310°
Сера . . . . .	260—290°
Фосфор желтый (белый) . . . . .	45—60°
Фосфор красный . . . . .	240—260°
Сернистый фосфор . . . . .	около 92°

Большую роль играет также пористость углей. Она — наибольшая у древесного угля, поэтому температура самовоспламенения его наиболее низкая.

Приведем еще температуры самовоспламенения твердых веществ, употребляемых в спичечном производстве (табл. 57).

Из перечисленных веществ наиболее огнеопасным является желтый фосфор. Он очень ядовит, легко воспламеняется на воздухе и, попадая

на тело, дает опасные ожоги. Хранить желтый фосфор можно только под водой и в помещении, температура которого не опускается ниже  $0^{\circ}$ . Если же температура опустится ниже  $0^{\circ}$ , и вода в сосуде замерзнет, то образовавшийся лед может разорвать сосуд. А когда при потеплении лед растает и вода вытечет, то высохший фосфор, воспламенившись, легко вызовет пожар.

При нагревании без доступа воздуха до  $250^{\circ}$  желтый фосфор переходит в красный, менее огнеопасный и не ядовитый. Он идет на приготовление безопасных, так называемых «шведских» спичек. Головки безопасных спичек содержат обыкновенно смесь бертолетовой соли с сернистой сурьмой, красный же фосфор наносят на коробок.

Чтобы облегчить зажигание дерева, спички пропитывают иногда около зажигательной массы серою или парафином. Спички, зажигающиеся при трении о любую шероховатую поверхность, либо содержат в головках желтый фосфор, либо сернистый фосфор. Такие спички крайне огнеопасны. Некоторые сорта таких спичек столь чувствительны к трению, что воспламенение может возникнуть во время их пересылки и тем самым вызвать пожар всего транспорта.

Некоторые органические соединения, обычно не являющиеся огнеопасными, могут воспламениться при сравнительно невысокой температуре в  $120-140^{\circ}$ , если этот нагрев продолжается долгое время. Они делаются огнеопасными в том случае, когда совершенно высыхают, или потому, что соприкасаются с горячими трубами или на них действует горячий сухой воздух. Особенно способствует их воспламенению присутствие смолистых веществ и масел.

### **Прибор Иенча. Низшая и высшая температура самовоспламенения**

Температура самовоспламенения различных видов жидких горючих веществ в настоящее время привлекла внимание многих исследователей, ввиду значения ее при оценке пригодности топлива для моторов внутреннего сгорания. Поэтому методика ее определения подверглась в последнее время подробной разработке. Приводим здесь краткое описание аппарата, построенного для этой цели Иенчем (Ientsch). <sup>(136)</sup> Аппарат состоит из электрической печи *A* (рис. 67), нагрев которой регулируется посредством реостата. В печь помещается цилиндрический тигель из бронзы или, в последних моделях, из нержавеющей хромовой стали *V<sub>2</sub>A* (фау-цвей-а).

В тигле имеются четыре цилиндрические камеры, 15 мм в диаметре и 40 мм глубиной. Одна из камер служит для определения температуры тигля; в нее помещают термометр или пирометр (*C*). Три другие камеры служат для введения испытуемого вещества. На дно их вкладываются специальные металлические тарелочки. По оси тигля проходит канал, сообщающийся с тремя камерами для испытаний и служащий для подведения кислорода. Кислород предварительно высушивается в колонке *E* зерненным хлористым кальцием. Склянка *H* служит для определения скорости тока. Скорость эта определяется числом пузырьков, проходящих в течение одной минуты через жидкость, налитую в склянку. Трубочка, подводящая кислород, снабжена нипелем,

имеющим отверстие определенного диаметра и метку, которая показывает ту высоту, до которой склянка должна быть заполнена водой. Размеры выбраны так, что при 60 пузырьках в минуту проходят 5 см<sup>3</sup> кислорода. Испытываемые горючие жидкости с малой вязкостью вводятся в камеры по каплям при помощи пипетки. Вязкие жидкости заставляют капать со стеклянных палочек. Твердые, сыпучие вещества вводятся посредством ложечки определенного размера. Вещества трудно дробящиеся вводятся на особых тарелочках, снабженных ручкой. Все эти приспособления подогнаны так, чтобы за один раз подвергалось испытанию примерно 0,01 г вещества.

Это устройство прибора позволяет определять температуру самовоспламенения при различной скорости пропускания кислорода.

Как уже было упомянуто, температура самовоспламенения газовых смесей зависит от содержания в смеси кислорода. Это относится не только к газообразным веществам, но также к горючим жидкостям

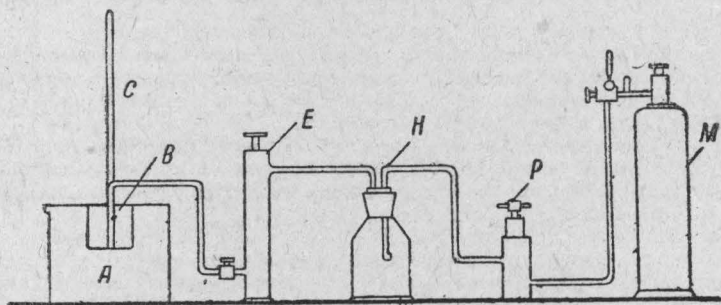


Рис. 67.

и веществам твердым. Дело в том, что они при нагревании либо превращаются в пар, либо разлагаются, образуя горючие газы, которые и самовоспламеняются при соответствующей температуре. Исключения представляют такие вещества, которые, как например чистый уголь, не дают при нагревании газообразных продуктов. В зависимости от стойкости веществ при различных условиях опыта приходится говорить не об одной, а о целом ряде температур, при которых происходит самовоспламенение. Состав смеси, получающейся в камере аппарата Иенча, будет зависеть от температуры, от скорости превращения вещества в газ при данной температуре и от скорости подачи кислорода.

Вторую из этих величин учесть трудно. Температуру же и скорость подачи кислорода определить легко. Последняя измеряется числом пузырьков, проходящих через счетчик в одну минуту.

Если мы будем определять для различных скоростей пропускания кислорода низшие температуры, при которых происходит самовоспламенение, то получим ряд температур.

Откладывая на оси абсцисс температуры, а на оси ординат скорость тока кислорода, выраженную числом пузырьков в минуту, мы получим ряд точек. Если соединить эти точки, то получится график в виде некоторой кривой линии (рис. 68 и 69).



Из полученных температур выделим две: 1) наименьшую температуру, при которой происходит самовоспламенение, причем в камеру пропускается для этого ток кислорода, и назовем ее нижней температурой самовоспламенения (н. т. с.) и 2) ту температуру, при которой происходит самовоспламенение без пропуска кислорода. Вторую температуру назовем верхней температурой самовоспламенения (в. т. с.). Понятно, что в последнем случае мы имеем дело со смесью газов с воздухом, находящимся в камере. Приведем несколько примеров: н. т. с. гептана  $300^{\circ}$ , в. т. с.  $540^{\circ}$ , для изопрена н. т. с.  $440^{\circ}$ , а в. т. с.  $590^{\circ}$  (график рис. 68).

Можно было бы ожидать, что с уменьшением количества кислорода, который необходим для горения, и температура самовоспламенения должна повышаться. Однако, это предположение не всегда является правильным. Для изопрена, например, эта зависимость существует (график рис. 68), но для гептана и многих других веществ ее уже нет.

Так например, гептан не будет давать самовоспламенения до  $300^{\circ}$ . При  $300^{\circ}$  он будет самовоспламеняться при токе кислорода не менее 20 пузырьков в минуту, а также при любой другой большей скорости. Это выразится на диаграмме вертикальной линией, при абсциссе  $300^{\circ}$ , опускающейся до ординаты 20. При более высоких температурах для самовоспламенения гептана потребуются уже большая скорость пузырьков кислорода. Так например, для самовоспламенения при  $320^{\circ}$  скорость пузырьков должна быть не менее 30 в секунду, при  $340^{\circ}$  — 63 пузырька и т. д. Таким образом, зависимость будет совершенно обратной той, которую можно было бы ожидать и которая существует, например, для изопрена. Для более высоких температур требуется еще большее количество кислорода.

Так будет продолжаться до  $420^{\circ}$ , где для самовоспламенения требуется 120 пузырьков в минуту. При дальнейшем повышении температуры нормальная зависимость восстанавливается, кислорода для самовоспламенения требуется все меньше и меньше, и, наконец, при  $560^{\circ}$  самовоспламенение происходит при полном исключении кислорода. Таким образом, для веществ, подобных гептану, кривая имеет минимум и максимум.

Каждая кривая самовоспламенения разделяет все поле диаграммы на две части: вверх и направо лежит область самовоспламенения, вниз и налево — область воспламенения. В последней области горение начинается только при участии какого-нибудь импульса: открытого огня, искры и т. п.

Сделаем такой опыт: установим ток кислорода на определенную скорость, например 100 пузырьков в минуту; равномерно нагревая печь, будем время от времени капать гептан в нагреваемую камеру. Мы сможем наблюдать при данном опыте следующую интересную картину. До  $300^{\circ}$  самовоспламенения происходить не будет. При  $300^{\circ}$  и до  $367^{\circ}$  — самовоспламенение будет. Начиная с температуры  $367^{\circ}$  самовоспламенение опять прекратится, и при дальнейшем повышении температуры его не будет вплоть до  $465^{\circ}$ . При этой и выше температурах самовоспламенение опять возобновится.

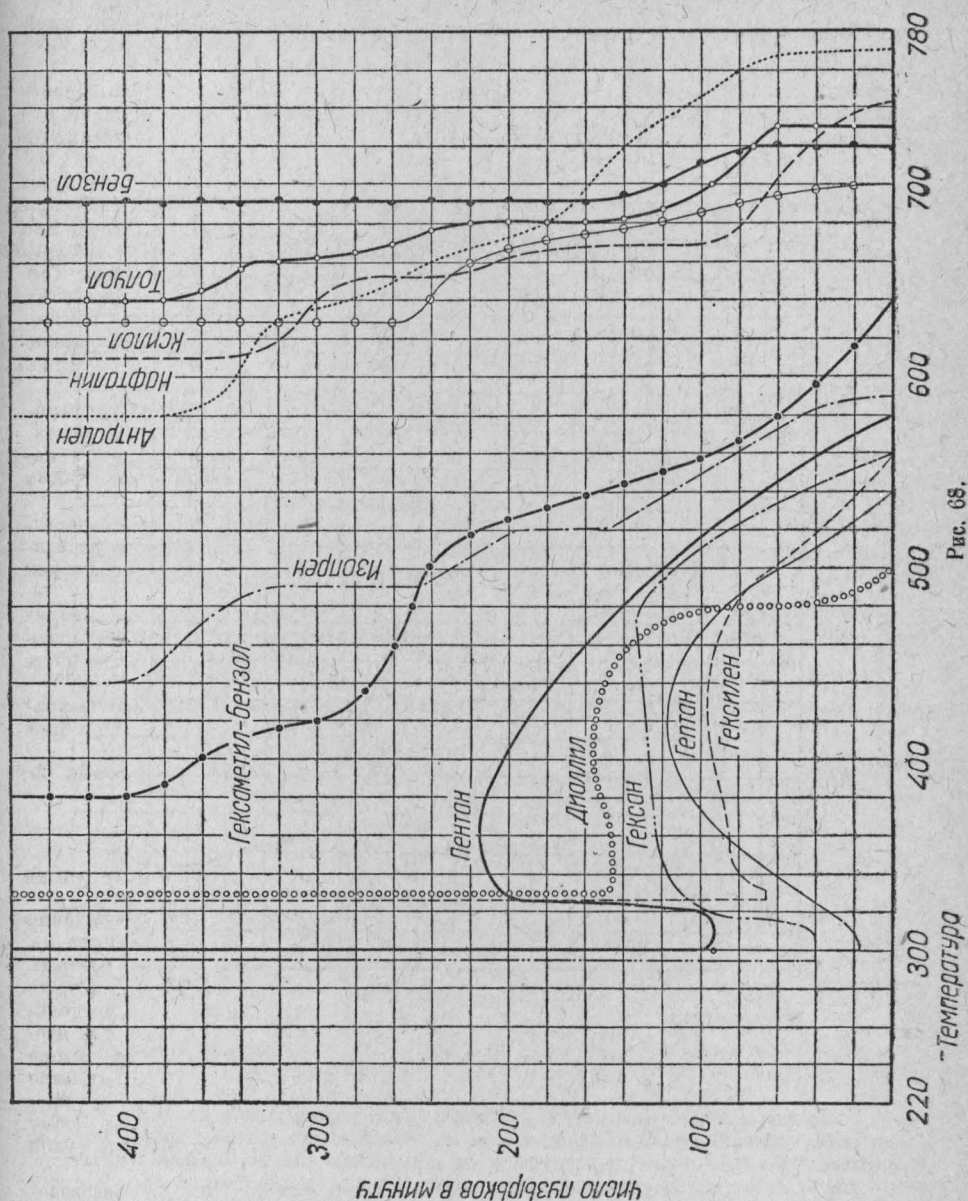
Впадины на кривых самовоспламенения впервые открыты были Иенчем, когда он на своем приборе изучал самовоспламенения различных видов моторного топлива.

## Строение органических веществ и температура самовоспламенения

Аппарат Иенча дал возможность К. Цербе и Ф. Эккерту<sup>(127)</sup> установить чрезвычайно интересную для теории горения связь между строением и составом органических веществ и их способностью к самовоспламенению. Рассмотрим диаграммы (рис. 68), на которых нанесены результаты этих опытов. Прежде всего бросается в глаза разница между н. т. с. для жирных углеводородов и ароматических. Для большинства жирных, как предельных, так и непредельных, н. т. с. очень низка и лежит между  $296$ — $320^{\circ}$  и только для изопрена достигает  $440^{\circ}$ . Для большинства ароматических углеводородов она очень высока и лежит между  $580$  и  $690^{\circ}$  и только для гексаметилбензола снижается до  $460^{\circ}$ . Как было указано выше, Гвоздов получил такую же зависимость. Является несомненным, что ароматическое кольцо придает большую прочность частице при высоких температурах. Этому соответствует также и образование ароматических углеводородов при процессах сухой перегонки. То же самое можно сказать и про в. т. с.

Замечательным является также тот факт, что диаграммы всех жирных углеводородов, кроме изопрена, имеют впадины (минимумы) на кривых для температур самовоспламенения. Впадины эти открыл Иенч. Ни один из ароматических углеводородов не дает их. Сильно отличается от других ароматических углеводородов гексаметилбензол. Очевидно, его низкая н. т. с. обуславливается накоплением 6 метильных групп, что как бы приближает его к жирным углеводородам. Однако, он резко отличается от них коли-

чеством кислорода, потребного для разрушения его частицы (400 пузырьков в мин.) и соответственно с этим высокой в. т. с.:  $640^{\circ}$ , близкой к в. т. с. других ароматических углеводородов. Разница между н. т. с. и в. т. с. для ароматических углеводородов гораздо меньше, чем для жирных (диаграмма рис. 68).



Неожиданным является влияние двойной связи в цепи. По данным Мейера, приведенным в табл. 58, температура самовоспламенения газообразных углеводородов: этана, этилена и ацетилена понижается с возрастанием непредельности. Здесь же мы видим, наоборот, повышение стойкости частицы, что выражается в повышении н. т. с.

Название вещества	Формула	н. т. с.	Наименьшая скорость кислорода в пузырьках в мин.
Гексан . . . . .	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	296°	90
Гексилен . . . . .	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	325°	68
Диаллил . . . . .	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$	330°	145
Изопрен . . . . .	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH} = \text{CH}_2$	440°	455

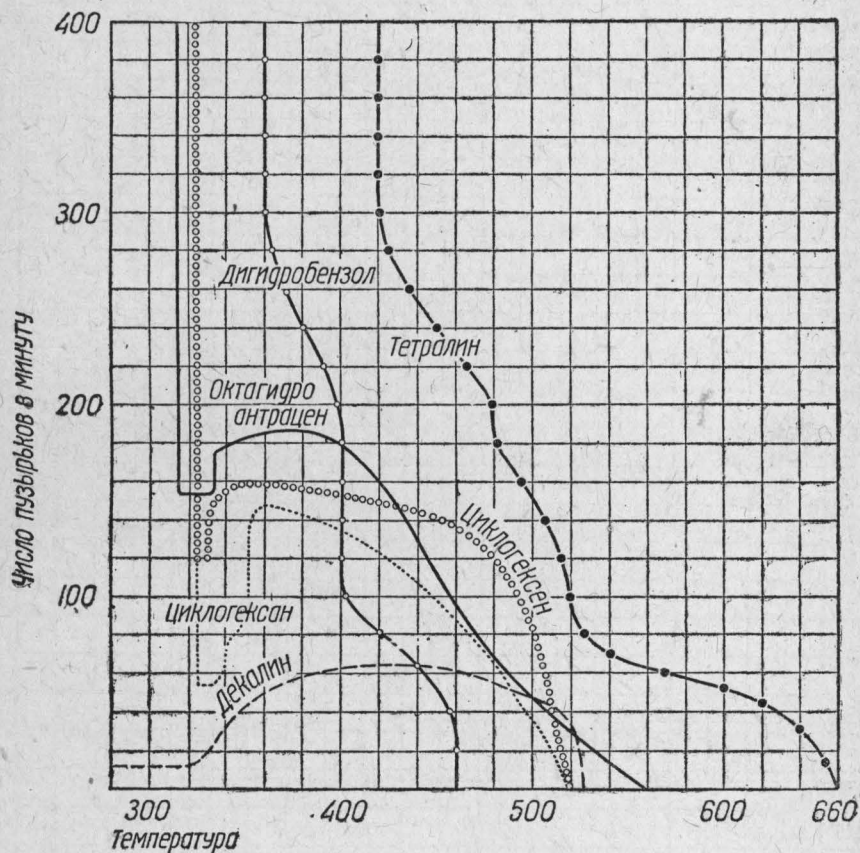


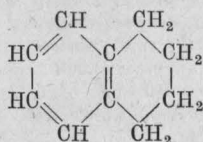
Рис. 69.

Из таблицы видно, что первая двойная связь значительно повышает н. т. с. Вторая двойная связь в диаллиле также повышает н. т. с., хотя и незначительно. Однако, для самовоспламенения этого углеводорода требуется значительно большая скорость кислорода. Это указывает на повышение стойкости частицы. Вторая же двойная связь в изопрене дает грандиозный скачок вверх как в отношении температуры самовоспламенения, так и в отношении минимальной скорости кислорода.

Кривая изопрена вполне имеет характер кривых, относящихся к ароматическим углеводородам. Лежит она все же несколько левее. Такая стойкость изопрена вполне может быть объяснена имеющейся в нем так называемой сопряженной (конъюгированной) системой двойных связей следующего вида:  $\text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{C}$ . Такого рода структура

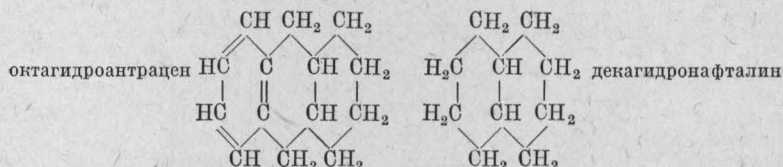
придает частице много других характерных свойств. Однако, заранее предсказать стойкость подобных частиц было все же затруднительно. Опыт в данном случае быстро разрешил этот вопрос.

Кривые для гидрированных ароматических углеводородов вполне похожи на кривые жирных как по величине крайних значений, так и по присутствию минимумов (см. диаграмму рис. 69). Интересно отметить, что тетралин или тетрагидронафталин



т. е. нафталин, в котором одно кольцо прогидрировано, а другое осталось ароматическим, дает кривую ароматического характера. Октагидроантрацен, в котором тоже осталось ароматическое кольцо, но имеется более значительная вполне прогидрированная система, дает кривую жирного характера.

Декагидронафталин — декалин является примером наименее стойкой частицы:



Интересно также проследить, как изменяется температура самовоспламенения при постепенном гидрировании бензола.

Таблица 59

Название	Формула	н. т. с.	Скорость кислорода в пузырьках в мин.
Бензол . . . . .	$  \begin{array}{c}  \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}  \end{array}  $	690°	140
Дигидробензол . . . . .	$  \begin{array}{c}  \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2  \end{array}  $	360°	290
Тетрагидробензол . . . . .	$  \begin{array}{c}  \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2  \end{array}  $	325°	120
Гексагидробензол . . . . .	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2  \end{array}  $	325°	52

Как видно из таблицы, н. т. с. гексагидробензола и тетрагидробензола одинаковы. Здесь на температуре самовоспламенения влияние двойной связи не сказалось. Однако, оно резко отразилось на количестве кислорода (см. последний столбец).

У дигидробензола имеется конъюгированная система двойных связей и она в свою очередь резко отзывается на повышении температуры самовоспламенения и скорости кислорода. Поэтому кривая приобретает ароматический характер. При переходе к бензолу, хотя потребная скорость кислорода и понижается, зато скачок температуры достигает 330° (690—360). Влияние отношения числа атомов водорода к числу атомов углерода, которому многие авторы приписывали особенное значение, нельзя проследить достаточно отчетливо. Несомненно, преобладающее значение имеет не это отношение, а строение молекулы органического соединения. Конечно, если сравнить жирные и ароматические углеводороды, то здесь разница в отношении числа атомов водорода к числу атомов углерода достаточно заметна, так как ароматические углеводороды беднее водо-



родом, чем жирные. Но повидимому здесь, как и в других случаях, результат определяется не богатством водорода, а строением.

Во всяком случае, если сравнить три гомолога: пентап, гексан и гептан, то, несмотря на одинаковость строения, здесь нельзя отметить никакой правильности относительно влияния числа водородов.

Присутствие в частице кислорода сравнительно резко повышает способность такого рода соединений к самовоспламенению. Результаты исследований приведены в табл. 60.

Из табл. 60 видно, что более богатые кислородом спирты имеют более высокую н. т. с. Разница между в. т. с. и н. т. с. для метилового спирта и гликоля очень маленькая, что придает их кривым ароматический характер. У этилового и пропилового спирта н. т. с. ниже и промежутков больше, однако впадин на кривой, как у жирных углеводородов, здесь нет. Циклогексано́л и октадециловый спирт дают кривые характера жирных углеводородов с впадинами.

Таблица 60

### Спирты

Название вещества	Формула	Отношение числа ато- мов О : С	н. т. с.	в. т. с.	Промежу- ток между в. т. с. и н. т. с.	Присут- ствие впадин
Метиловый спирт.....	$\text{CH}_4\text{O}$	1	500°	535°	35°	нет
Гликоль.....	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	1	500°	570°	75°	»
Этиловый спирт.....	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	0,5	375°	670°	295°	»
Пропиловый спирт.....	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	0,33	370°	590°	220°	»
Циклогексано́л.....	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	0,17	350°	640°	290°	есть
Октадециловый спирт.....	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}$	0,056	270°	580°	310°	»

Таблица 61

### Кислоты

Название вещества	Формула	Отношение числа ато- мов О : С	н. т. с.	в. т. с.	Промежу- ток между в. т. с. и н. т. с.	Присут- ствие впадин
Щавелевая кислота.....	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	2	640°	680°	40°	нет
Уксусная ».....	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	1	570°	730°	160°	»
Стеариновая ».....	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	0,011	250°	660°	410°	есть

Те же правильности обнаруживают и жирные кислоты (табл. 61). Богатые кислородом щавелевая и уксусная кислоты дают высокую н. т. с., малый промежуток между в. т. с. и н. т. с., отсутствие впадин, т. е. ароматический характер кривой.

Бедная кислородом стеариновая кислота дает кривую жирного типа с впадинами. Это вполне объясняется длинной цепью в 18 атомов углерода.

Таблица 62

### Ароматические соединения, содержащие кислород

Название вещества	Формула	Отношение числа ато- мов О : С	н. т. с.	в. т. с.	Промежу- ток между в. т. с. и н. т. с.	Присут- ствие впадин
Фенол.....	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	0,17	690°	690°	0°	нет
Гидрохинон.....	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$	0,33	630°	680°	50°	»
Пирогалло́л.....	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$	0,5	510°	570°	190°	»
Бензойная кислота.....	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	0,29	475°	700°	225°	»

Из табл. 62 видно, что в ароматическом ряду присутствие кислорода влияет как раз в обратном направлении. Если взять бензол с н. т. с.  $690^{\circ}$  и вышней  $700^{\circ}$  и далее фенол, гидрохинон и пирогаллол, то ясно заметно понижение температуры самовоспламенения с увеличением числа кислородных атомов. Бензойная кислота, правда, в этот ряд не укладывается, но она имеет особенность в строении — боковую цепь. Любопытна кривая для фенола. Н. т. с. и в. т. с. имеют одну и ту же величину  $690^{\circ}$  и кривая представляет собою отвесную прямую, совпадающую с ординатой. Иными словами, самовоспламенение фенола, независимо от скорости пропускания кислорода, происходит всегда при температуре  $690^{\circ}$  или выше.

## 5. САМОВОЗГОРАНИЕ

### Сельскохозяйственные (кормовые) продукты

Самовозгорание сена, клевера, зерна, сухих овощей и листьев, соломы, отрубей и жмыхов, солода, отбросов от солода, хмеля и т. п. возникает в том случае, если эти продукты лежат в большом количестве (стога сена, большая куча отрубей), причем жизнедеятельность клеточек не прекратилась, вещества достаточно влажны, и под влиянием микроорганизмов в них происходят бродильные и гнилостные процессы, вызывающие в отдельных местах (очаги самовозгорания) повышение температуры.

Чтобы проверить возникновение этих процессов, Кон<sup>(119)</sup> сконструировал прибор — термофор, представляющий собою жестяной цилиндрический сосуд, снабженный термометром. В термофоре проделаны отверстия для доступа в него воздуха, а чтобы теплота не рассеивалась, его окружают ватой. Положенные в такой сосуд солодовые ростки продолжают свою жизнедеятельность и поднимают температуру до  $36^{\circ}$ . Хотя при этой температуре ростки погибали, все же температура в термофоре поднималась до  $70^{\circ}$ . Дальнейшее повышение температуры вызвано было деятельностью микроорганизмов (бациллы коли и кольфактор, головчатые плесени и ряд других).

Уже при  $70^{\circ}$  заметно изменение в цвете положенных растительных веществ: они темнеют и начинают обугливаться.

Очень много поставлено было опытов для выяснения самовозгорания растительных продуктов. Приведем некоторые данные, полученные Коном, Меркером, Ранке и др.<sup>(41)</sup>

Оказывается, в скошенной траве уже через сутки температура поднимается до  $30^{\circ}$ , а через трое суток — до  $57^{\circ}$ . По другим данным она поднимается до  $100^{\circ}$  и даже до  $300^{\circ}$ .

Химическую сторону процесса самонагревания сена особенно подробно описал Лаушпер.<sup>(138)</sup>

Он отмечает следующие стадии: при  $20-35^{\circ}$  повышается дыхательная деятельность растительных клеток<sup>1)</sup> и тем сильнее, чем больше были повреждены части растений. Одновременно образующаяся вода вызывает активирование оксидаз (окислительные ферменты растений) и начало прения сена. При  $35-45^{\circ}$  уже начинается карамелизация

<sup>1)</sup> При жизни растений наблюдаются два противоположных по существу процесса: 1) усвоение углерода, — при этом растение поглощает из воздуха  $\text{CO}_2$  и выделяет  $\text{O}_2$ ; 2) дыхание, которое так же как и у животных заключается в поглощении кислорода воздуха, который идет на различные окислительные процессы, в результате которых выделяется  $\text{CO}_2$ . На свету преобладает первый из этих процессов, в темноте — второй. Эти процессы существуют также и у срезанного, но еще живого растения.

сахара. При 45—70° — выделение аммиака и муравьиной кислоты с постоянным повышением экзотермического разложения. При 60—70° происходит разбухание стеблей, ускорение экзотермических реакций и образование водяного пара. Температуру в 70° следует считать точкой предостережения возможности пожара стогов сена. При 70—90° идет разложение пектиновых веществ<sup>1)</sup> и появляется запах образующихся муравьиной и уксусной кислот. При 90° возможно внезапное повышение температуры. При 90—100° начинается разложение белковых веществ, обугливание и образование комьев. Образуются сероводород и фурфурол. При 110° уже возможны вспышки. При 110—170° происходит высушивание комьев и образование азотной кислоты вследствие окисления аммиака. При 170—250° разлагаются клетчатка и белковые вещества, и вновь образуются фурфурол и сероводород. При 280° явная опасность при доступе воздуха.

Сырое сено при лежании само собою постепенно разогревается до 80°; затем начинается процесс обугливания, и на 40-й день наступает самовозгорание. Особенно подвержено самовозгоранию замокнувшее сено; при этом самовозгорание происходит легче в тех случаях, когда сырость проникает снизу, или когда сухое сено замешивают с сырым, сильно его утрамбовывают или спрессовывают.

Интересен следующий опыт: если нагреть до 250—300° комок сена в химическом стакане на масляной бане до обугливания нижней части сена и всыпать его еще теплым на глиняную пластинку, то через несколько минут масса начинает тлеть и сгорает до золы. На этом основании Ранке заключил, что сенной уголь приобретает при высокой температуре пирофорические свойства. Может быть образованием пирофорического угля можно объяснить возникновение горения в самонагреваемом сене. Повидимому, большую роль при самовозгорании играют незначительные количества вещества, являющегося катализатором. Возможно, что соединения железа, находящиеся в зеленых листьях, распадаются, и происходящие при этом распаде окислительные процессы способствуют самовозгоранию.

Эту точку зрения особенно поддерживает Лауппер<sup>(138)</sup>. Все растения содержат железо, которое при процессе обугливания выделяется в том или другом виде. Низшие окислы железа обладают пирофорическим свойством. Лауппер показал, что пирофорический растительный уголь теряет свои пирофорические свойства при повторном продолжительном кипячении с HCl, промывании дистиллированной водой и высушивании. В соляной кислоте, которой обрабатывался уголь, всегда можно обнаружить присутствие железа.

Наоборот, растительный уголь, который вследствие удаления железа лишился пирофорических свойств, можно сделать самовоспламеняющимся, если опять ввести в него железо, смешивая уголь с тонкоизмельченной окисью железа или щавелевокислым железом и т. п. Сено, собранное осенью, когда особенно энергично образование всяких спор, более легко самовозгорается, нежели сено, собранное летом.

---

<sup>1)</sup> Пектиновыми веществами называются хорошо растворимые в воде безазотистые вещества, содержащиеся в растениях и легко образующие студни (например, ягодное желе).

Однако, по другим данным, самовозгорание может возникнуть даже в отсутствии микроорганизмов.

Легче всего воспламеняется клеверное сено. Начинается обыкновенно самовозгорание сена с того, что под влиянием продолжающихся в нем биологических процессов температура его несколько повышается и выделяются углекислый газ и пары воды. Они вызывают к жизнедеятельности находящиеся в сене микроорганизмы. Начавшийся бро-дильный процесс поднимает температуру до  $60-90^{\circ}$ . При этой тем-пературе деятельность микроорганизмов замирает и возникает обугли-вание. Температура поднимается до  $100-130^{\circ}$ . Если же куча сена достаточно велика и рассеивание образующегося тепла затруднено, то кислород, поглощенный мелкими частичками угля, усиливает окислительный процесс: начинается обугливание более стойких ча-

Таблица 63

Периоды	Возбудители процесса	Физические и химические процессы	Результат этих процессов
I период Биологиче-ские про-цессы	Клеточки ра-стений, се-мена, грибки, микроорга-низмы	Дыхание Прорастание Размножение	Появление тепла. Разогре-вание до $56-60^{\circ}$ . Новые микроорганизмы и продук-ты распада
II период Обугливание при невысо-кой темпера-туре	Теплота ( $56-70^{\circ}$ )  Уголь	Распад и сгорание соеди-нений растительного и животного царства и про-дуктов их распада  Поглощение порами угля и концентрация в нем кис-лорода воздуха	Вещество темнеет, делается коричневым. Появляются горючие газы и выделяется мелкораздробленный уголь.  Вследствие адсорбции кис-лорода температура подни-мается до $100-130^{\circ}$
III период Обугливание при высокой температуре	Теплота ( $100-130^{\circ}$ )  Теплота ( $200^{\circ}$ )	Высыхание вещества, об-разование большей его пористости и вследствие этого — появление нового притока воздуха  Сгорание растительных белков, жира и крахмала	Интенсивное поглощение кислорода воздуха углем и повышение температуры до $130-200^{\circ}$  Усиление обугливания, еще более интенсивное поглоще-ние кислорода, усиление окислительных процессов и повышение температуры выше $200^{\circ}$
IV период Процессы горения и самовозго-рания	Теплота (выше $200^{\circ}$ )	Обугливание клетчатки	Образование и тление легко загорающего (пирофор-ического) угля при темпера-туре в $250-300^{\circ}$ . Самовозгорание.



стей растений — целлюлозы; температура достигает 156—160°, которая является достаточной для самовоспламенения сухого клевера.

Э. Шварц разделяет процесс самовозгорания сельскохозяйственных продуктов (кормовых) на следующие периоды, указанные в табл. 63 (41).

Если необходимо сохранить мокрое сено, то можно сделать его менее способным к самовозгоранию, если прибавить к нему соли (0,4 кг на 2 ц).

Менее подвержены самовоспламенению зерна, солома и сухие овощи. В соломе мало живых клеточек, поэтому биологические процессы протекают слабо. Зерна же и сухие овощи не имеют необходимой для самовозгорания рыхлости, степень измельченности их незначительна. Но и у них под влиянием биологических процессов температура может подняться выше 100° и при дальнейшем развитии процесса получится обугливание.

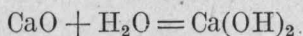
Итак, причиной самовозгорания продуктов является концентрирование тепла, вызываемое биологическими процессами, физическими (поглощение — адсорбция — кислорода воздуха образовавшимся углем) и химическими (процесс окисления).

### Удобрения

Сюда входит сухой навоз и искусственные удобрения (суперфосфаты, селитра и др.).

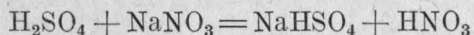
Из этой группы веществ только навоз может дать разогревание под влиянием биологических процессов, подобных тем, которые происходят в сене. Что касается самовозгорания других искусственных удобрений, то оно возникает не само собою, и воспламеняется не удобрение (оно не горюче), а соприкасающиеся с ним горючие вещества.

Так например, если искусственное удобрение содержит негашеную известь, на которую попадает влага, то разогревание всей массы происходит от взаимодействия негашеной извести с водой:



Так как температура при этой реакции достигает 800°, что достаточно для воспламенения почти всех горючих веществ, то они легко загорятся, если во время этого процесса будут случайно находиться в соприкосновении с негашеной известью.

Воспламенения же, вызываемые суперфосфатом, возникают в тех случаях, когда его замешивают с селитрой или насыпают в мешки изпод селитры. Имеющаяся обычно в суперфосфате серная кислота или ее кислые соли выделяют из селитры свободную азотную кислоту



Образовавшаяся свободная азотная кислота так энергично окисляет вещества органического происхождения (дерево, мешки и т. п.), что они легко воспламеняются.

## Дерево

Самовоспламенение дерева (деревянных изделий, опилок, стружек и т. п.), происходит в том случае, когда оно начинает обугливаться. Мелкие пористые частички образовавшегося угля обладают способностью легко поглощать газообразные и парообразные вещества. На этом основано между прочим применение угля в противогазовом деле, обезпечивание углем окрашенных жидкостей и т. п.

Уголь, обладающий большой поглотительной способностью, так называемый **к р а с н ы й у г о л ь**, при соприкосновении с воздухом сгущает в своих порах кислород. Если уголь теплый, то окислительный процесс усиливается, температура повышается, и уголь начинает тлеть. Тление же угля легко может перейти в горение; для этого достаточно, чтобы температура поднялась до  $260^{\circ}$ , т. е. для этого видоизменения угля почти на  $100^{\circ}$  ниже, чем для обыкновенного древесного угля.

Посмотрим, что происходит с деревом при нагревании.

При  $110^{\circ}$  — дерево высыхает. Оно теряет воду и начинает выделять летучие (имеющие запах) вещества.

При  $110-150^{\circ}$  — происходит пожелтение дерева и более сильное выделение летучих составных частей.

При  $150-230^{\circ}$  — у дерева появляется коричневый оттенок, и составные части дерева начинают обугливаться.

При  $230-270^{\circ}$  — образуется легко начинающий тлеть и обладающий большой поглотительной способностью так называемый **пирофорический уголь**.

При  $270-300^{\circ}$  — происходит обугливание и образование обыкновенного черного угля.

При  $300-600^{\circ}$  — образовавшийся уголь воспламеняется, и дерево начинает гореть.

При указанном процессе опасным моментом является температура между  $230$  и  $270^{\circ}$ , момент образования пирофорического угля и возможность его самовозгорания.

Та температура, при которой происходит быстрое окисление горючего вещества, вызывающее его дальнейшее разогревание, называется **и н и ц и а л ь н о й** температурой. Уголь при этой температуре начинает интенсивно соединяться с кислородом, образуя углекислый газ. Инициальная температура для дерева лежит между  $230$  и  $270^{\circ}$ .

Приведем составные части обуглившегося дерева при  $270^{\circ}$  и  $363^{\circ(139)}$ .

Таблица 64

Температура	С	Н	О	Зола
$270^{\circ}$	71%	4,6%	23%	1,4%
$363^{\circ}$	80,1%	3,71%	14,55%	1,64%

Из этой таблицы видно, что увеличение процентного содержания углерода в обуглившемся дереве при  $363^\circ$  произошло за счет удаления из него летучих продуктов — водорода и кислорода.

Те явления, которые происходят в дереве при его нагревании без доступа воздуха, при сухой перегонке, еще яснее выявляются из табл. 65.

Значительное выделение газов происходит при температуре выше  $280^\circ$ . Оказывается, при этой температуре реакция делается экзотермической и бурное разложение дерева с большим выделением газообразных продуктов происходит даже без дальнейшего нагревания.

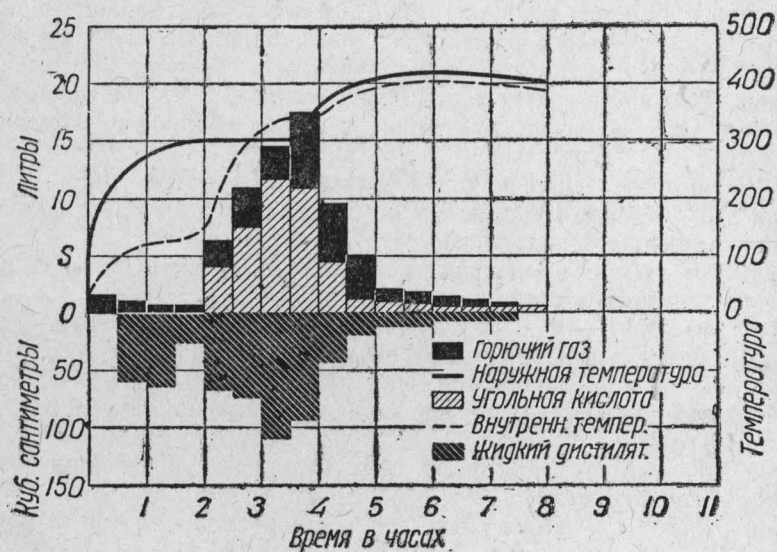


Рис. 70.

Полную картину процесса сухой перегонки дает диаграмма Клазона<sup>(140)</sup>, (рис. 70).

Пунктирная линия на диаграмме показывает температуру внутри реторты, а сплошная линия — снаружи. До  $280^\circ$  наружная температура выше внутренней, и пунктирная линия расположена на диаграмме значительно ниже линии сплошной. Однако, при  $280^\circ$  температура внутри реторты вдруг возрастает, т. е. внутри реторты происходит саморазогревание, сопровождающееся наиболее бурным выделением как жидких продуктов (нижняя зачерченная часть диаграммы), так газообразных (верхняя часть диаграммы). При дальнейшем нагревании, когда температура внутри и снаружи реторты остается неизменной (около  $400^\circ$ ), выделение жидких и газообразных продуктов резко снижается.

Итак, при нагревании дерева наиболее бурный процесс его распада происходит при температуре около  $300^\circ$ . Что же касается самовозгорания, то оно происходит лишь в том случае, когда дерево обугливается и образующийся при этом пирофорный уголь энергично погло-

Фазы процесса	Выделение воды	Выделение СО и СО <sub>2</sub>	Начало выделения углеводо- родов	Выделение углеводо- родов	Период диссоциа- ции	Выделение водорода
	1	2	3	4	5	6
Температура печи . .	150–200°	200–280°	280–350°	350–500°	500–700°	700–900°
Содержание С в про- центах . . . . .	60	68	78	84	89	91
Относи- тельные количе- ства газов в объем- ных про- центах	<div> <div> CO<sub>2</sub> . . . CO . . . . H<sub>2</sub> . . . . Углево- дороды . </div> <div> 68 30,5 0,0 2 </div> </div>	<div> 66,5 30 0,2 3,3 </div>	<div> 35,5 20,5 5,5 36,6 </div>	<div> 31,5 12,3 7,5 48,7 </div>	<div> 12,2 24,5 42,7 20,4 </div>	<div> 0,4 9,6 80,7 8,7 </div>
Количество газа . . .	очень мало	немного	значительно		немного	очень мало
Теплотворная способ- ность 1 м <sup>3</sup> газа в кал. . . . .	1100	1210	3920	4780	3630	3160

щает (адсорбирует) кислород, который, окисляя его, поднимает температуру столь высоко, что уголь воспламеняется и дерево начинает гореть.

Самовозгорание же самого угля вызывается аутоксидационными процессами или, проще говоря, его самоокислением.

В этих случаях различают два рода веществ, вступающих друг с другом в химическое взаимодействие: 1) аутоксидаторы — вещества, легко поглощающие кислород и способные каталитически отдавать его и 2) акценторы — такие вещества, которые легко воспринимают кислород, т. е. легко окисляются сами. И аутоксидаторы и акценторы присутствуют в тех сортах угля, которые способны воспламеняться. Свежеприготовленный уголь имеет особенно большую склонность к аутоксидации, которая, сопровождаемая значительным выделением тепла, приводит к самовозгоранию. Часто процесс этот возникает сразу в нескольких местах. Так как при нагревании угля выделяются горючие газообразные продукты, дающие с воздухом взрывчатые смеси, которые, воспламеняясь, разбрасывают горящий уголь, то тем самым увеличивается опасность пожара. При продолжительном стоянии уголь делается менее способным к самовозгоранию, так как в этом случае аутоксидационный процесс теряет свою интенсивность. Для определения той температуры, при которой происходит аутоксидация, пользуются прибором Денштедта, который подробно будет описан ниже (см. «Ископаемое топливо»).

Приведем те результаты, которые при помощи этого прибора получены были Мелау (<sup>141</sup>) при испытании букового угля на его способность к аутоксидации и самовозгоранию. При температуре 140° уголь высушивался в приборе Денштедта в струе углекислого газа, пропускаемого через трубку со скоростью 4 л в час.



После этого углекислый газ заменялся кислородом, пропускаемым с той же скоростью.

Температура, при которой начинается аутооксидация угля, а также температура его воспламенения определяется в этом приборе следующим образом. При равномерном повышении температуры масляной бани все время следят за показаниями двух термометров — одного, помещенного в патрон с углем, и другого — находящегося в том резервуаре, в котором производится нагревание угля. При отсутствии аутооксидации показания обоих термометров почти совпадают и разнятся на 1—2°. Как только начинается аутооксидация, тотчас же температура в патроне с углем начинает повышаться. Это и будет начальной температурой аутооксидации. Затем отмечают ту температуру, при которой начинается раскалывание угля, т. е. его воспламенение. При исследовании букового угля получились результаты, приведенные в табл. 66.

Таблица 66

Степень измельчения	Температура начала аутооксидации	Температура самовоспламенения	Время в минутах до самовоспламенения	
			от 120°	от 130°
Грубый помол.....	110—120°	186°	30	22
Очень тонкий помол.....	95—100°	170°	30	16
Среднее.....	103—110°	178°	30	19

Из приведенных данных видно, что более измельченный уголь имеет более низкую температуру самовоспламенения и начало аутооксидации также происходит при более низкой температуре, чем у крупнозернистого угля. Следует отметить, что по способности к самовозгоранию буковый уголь может быть приравнен бурому углю, так как у последнего температура самовоспламенения лежит примерно между 150 и 200°. Автор данного исследования предлагает для подобного сорта горючего материала, аутооксидационный процесс которого начинается около 100°, считать уже опасной температуру в 50° и на основании этого требовать, чтобы при хранении этого топлива температура внутри угольных куч не повышалась выше 50°.

### Ископаемое топливо

Самовозгорание углей (древесный уголь, бурый уголь, каменный уголь, антрацит, торф) вызывается окислительными процессами, происходящими между углем, а также находящимися в некоторых его сортах неопределенными соединениями и кислородом воздуха. Если образующаяся при этом теплота не рассеивается, то угли могут так сильно разогреться, что начинают тлеть и воспламеняться.

На легкую окисляемость неопределенных соединений, вызывающую самовозгорание, будет указано в группе жиров и масел.

Уголь, особенно свежепрокаленный и пористый, обладает способностью поглощать как твердые, так и жидкие и газообразные тела.

Такое явление называется *адсорбцией*. Адсорбционной способностью часто пользуются в технике и, так как поглощение производится свободной поверхностью угля, то чтобы ее увеличить, нарочно стараются сделать уголь более пористым. Приготовленный таким образом уголь называется *активированным* и его адсорбционная способность очень высока. Из газообразных тел уголь легче поглощает те, температура кипения которых выше, т. е. которые легче сжижаются (см. табл. 67).

Таблица 67

Один объем животного угля поглощает при 20° следующие объемы газов					
Название газа	формула	объемы	Название газа	формула	объемы
Сернистый газ .	SO <sub>2</sub>	337,8	Закись азота . . .	N <sub>2</sub> O	109,4
Хлор . . . . .	Cl <sub>2</sub>	304,5	Окись азота . . .	NO	103,6
Сероводород . . .	H <sub>2</sub> S	213	Углекислый газ . .	CO <sub>2</sub>	83,8
Аммиак . . . . .	NH <sub>3</sub>	197	Окись углерода . .	CO	26,8
Этилен . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	139,2	Кислород . . . . .	O <sub>2</sub>	25,4
Ацетилен . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	135,8	Азот . . . . .	N <sub>2</sub>	21
Этан . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	119,1	Водород . . . . .	H <sub>2</sub>	7,3

С понижением температуры и с повышением давления адсорбционная способность угля возрастает. Так, при 0° один объем угля поглощает 21 объем окиси углерода, а при — 185° поглощает 190 объемов.

Только что приготовленный и еще не успевший остыть древесный уголь легко воспламеняется, если выставить его на воздух. Сильное поглощение кислорода воздуха порами горячего угля повышает его температуру столь сильно, что вызывает его воспламенение. Поэтому свежепрокаленный уголь следует охлаждать без доступа воздуха. Но опасность свежепрокаленного и уже остывшего угля тоже очень велика, вследствие уже указанной способности его энергично поглощать кислород воздуха, а это всегда сопровождается большим выделением тепла.

Если измерять температуру плотно запакованного свежепрокаленного угля, поместив термометр в его середину, то уже через 5 часов температура повышается до 75°, а через 10 часов наступает самовозгорание угля. Чтобы избежать этого, следует сперва поддержать свежепрокаленный уголь дня два-три на воздухе, а потом уже его запаковывать. Однако, поглощение кислорода углем не заканчивается через два-три дня. В это время адсорбция углем особенно энергична. Полное же поглощение (до 15%) заканчивается приблизительно через год.

Мелко раздробленный уголь, имеющий большую поверхность соприкосновения с воздухом, более склонен к самовозгоранию, чем уголь крупный. Хранение угля в больших кучах также способствует его самовозгоранию.

По данным Э. Шварца<sup>(41)</sup>, куча древесного угля высотой в 2 м, занимающая площадь в 3 м<sup>2</sup> воспламенилась на 13-й день. Уже через три дня температура внутри угольной кучи достигла 32°, а через неделю 65°.

Обратимся теперь к каменному углю.

Исхопаемые угли при хранении прежде всего подвергаются выветриванию. При этом процессе изменяется их наружный вид, способность коксоваться, уменьшается вес, теплотворная способность и количество выделяющегося газа.

Иногда эти потери бывают громадны. Так, некоторые угли Подмосковского бассейна за 4½ мес. хранения потеряли 40% своей массы.

Цейтлин<sup>(143)</sup> подсчитал, что СССР от неправильного хранения угля теряет в год около 5% всей угледобычи.

Большая доля этих потерь приходится на выветривание, причиной которого является ряд окислительных процессов, происходящих за счет поглощения кислорода воздуха.

Так же как и при самонагревании сена, эти процессы приводят к самонагреванию угля, которое может закончиться самовозгоранием. Особенно часты случаи самовозгорания бурых углей и полукоксов, длинно-пламенных углей, газовых углей и торфа, особенно же фрезерного. Наиболее способны к самовозгоранию те угли, которые выделяют при накаливании много газообразных веществ и содержат много непредельных соединений. Из наших углей особенно неустойчивыми в этом смысле оказались по данным НКПС следующие угли: челябинский, усьевский, тквибульский и др.

Механизм процесса окисления углей очень сложный. Опыты В. Крыма и С. Семенихина<sup>(208)</sup>, в течение 16 дней пропускавших воздух через нагретый до 150° уголь, показали, что уже при 150° при окислении угля образуются перекисные соединения (главным образом, в начале окисления) и другие продукты окисления, содержащие как группы OH, так и CO.

### Теории самовозгорания каменных углей

Многие исследователи приписывали способность углей к самовозгоранию присутствию в них серного колчедана (FeS<sub>2</sub>). Действительно, часто уголь бывает насквозь пронизан мельчайшими кристалликами серного колчедана.

По поводу присутствия серного колчедана в углях существуют разные теории.

Согласно одной из них (Потонье) серный колчедан получается из железа растений, из которых образовался уголь, и из сероводорода, который также выделяется при гниении и разложении растений. Вспомним наблюдения Лауппера над самонагреванием сена. Лауппер действительно получил мелкие кристаллики серного колчедана при слабом нагревании пирофорного угля в течение 30 мин. в токе сероводорода.

Другие ученые полагают, что серный колчедан образовался в углях от поглощения из воды сернокислых солей, которые путем восстановления превратились в сернистые.

Серный колчедан в углях встречается в двух видах: пирит FeS<sub>2</sub> кубической системы и марказит FeS<sub>2</sub> — ромбической системы. И тому и другому виду приписывается роль в самовозгорании углей. Однако, Мук считает, что это свойство принадлежит только марказиту, но не пириту. Уже давно известно, что серный колчедан способен само-

окисляться на воздухе и что при этом выделяется тепло, хотя количество тепла сравнительно невелико. Отмечены даже случаи самовозгорания самого пирита, лежащего в кучах.

Первым выдвинул пиритную теорию Либих. Благодаря его авторитету, эта теория держалась долгое время без критики, но уже в 60-х годах Рихтерс выступил против этой теории. Действительно, известен ряд углей с малым содержанием пирита, все же склонных к самовозгоранию. С другой стороны, существуют стойкие сорта, содержащие большое количество пирита, например, богхеды Подмосковского бассейна. Древесный уголь не содержит серы, тем не менее наблюдались случаи самовозгорания и его мелочи.

Как уже было указано, теплота, выделяющаяся при окислении серного колчедана, незначительна. Это также говорит против пиритной теории самовозгорания углей.

В настоящее время ее все же поддерживает американский ученый С. В. Парр. Согласно его опытам <sup>(144)</sup>, мелко истертые каменные угли, содержащие от 3 до 5 % пирита и нагретые до 80°, загорались при пропускании через них струи воздуха. Когда тот же опыт произведен был с углями, содержащими лишь 1,65 % пирита, то воспламенения не последовало, но все же температура угольной пыли поднялась на 50°.

В противоположность пиритной теории были выдвинуты теории, в которых самовозгорание угля приписывается его органической части, именно — непредельным соединениям, содержащимся в углях. На это указывает возрастание способности углей к самовозгоранию параллельно способности присоединять галоиды и окисляться окислителями вроде перманганата, т. е. как раз тем свойствам, которые характерны для непредельных соединений. Стадников считает, что скорость окисления углей обратно пропорциональна процентному содержанию углерода. Очень стройную теорию самовозгорания углей дает Пентегов <sup>(145)</sup>. Он ставит в связь способность к самовозгоранию углей со способностью их к адсорбции.

Способность к адсорбции он выражает «числом адсорбции», которое он определяет числом миллиграмм хлорного железа, или метиленовой синьки, или щавелевой кислоты, которые адсорбируются 1 граммом (по расчету на сухое вещество) измельченного угля из 50 см<sup>3</sup> 0,1 % водного раствора этих веществ.

Это число адсорбции определяет по Пентегову не только способность углей к самовозгоранию, но является общей характеристикой угля, так как определяет его «зрелость».

При образовании угля идет процесс превращения лигнина по такой схеме:

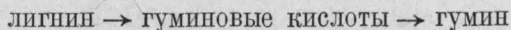


Таблица 68

Название углей	Содержание воды в углях в проц.
Бурые угли . . . . .	10—20
Молодые каменные . . . . .	6
Газовые, пламенные . . . . .	4
Газовые . . . . .	3
Коксовые . . . . .	2
Тощие . . . . .	1



Гумин составляет основу бурого и каменного угля. При созревании угля происходит уменьшение его коллоидной фазы. Действительно, чем моложе уголь, тем он больше содержит гигроскопической воды, которая именно и входит в состав его коллоидной фазы (см. табл. 68).

Раз это так, то в незрелых углях должны проявляться более резко характерные свойства коллоидов, из них важнейшее — адсорбция.

Связь числа адсорбции с процентом влажности и летучих веществ видна из табл. 69.

Таблица 69

Название углей	Влажность в проц.	Процент летучих в безводной и беззольной массе	Число адсорбции по:		
			хлорному железу	метилено- вой синьке	щавелевой кислоте
Антрацит батаньянский . . . . .	1,03	4,76	1,3	3,5	4,4
» сучанский . . . . .	1,91	23,72	4,0	7,0	10,0
» тавричанский . . . . .	12,48	47,12	13,2	17,5	16,0
» кивдинский . . . . .	24,58	34,12	25,8	34,5	27,7
» артемовский . . . . .	27,56	49,37	27,2	45,1	40,3

Коллоидная фаза молодых углей содержит неопредельные соединения и потому молодые угли способны особенно хорошо поглощать кислород и самоокисляться. Отсюда видна связь между числом адсорбции, которое является мерой зрелости угля, и способностью его к самовозгоранию.

Содержание в самовозгорающихся углях большого количества серного колчедана с этой точки зрения также хорошо объясняется. Коллоид угля адсорбирует из почвенных вод сульфаты, которые затем восстанавливаются в сернистые соединения. Таким образом, наличие серного колчедана не является условием, определяющим самовозгорание угля, но сопутствующим.

Льюис считает, что роль колчедана заключается в том, что, окисляясь, он разрыхляет массу, а это облегчает аутооксидацию угля.

По мнению Лаушера, при самовозгорании углей, так же как и при самовозгорании сена, может играть роль пиррофорическое железо совместно с окислительными процессами, протекающими в углях.

Пиррофорическое железо может получаться при разложении угля, содержащего железо. Действительно, при нагревании щавелевокислой соли закиси железа при 300° получается остаток, обладающий пиррофорическими свойствами. Муассан при восстановлении окиси железа током водорода при 300° получал  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  без пиррофорических свойств; при 500° получалась  $\text{FeO}$  пиррофорическая; при 700—800° — чистое железо.

Опыт Лаушера показал, что «пиррофорическое железо» может получиться при 300°, если брать не окись, а органическое соединение железа, т. е. то, что имеется в каменном угле.

По расчетам, максимальные температуры угольных залежей во время их образования также достигают 300°.

Вообще надо сказать, что самовозгорание углей — явление очень сложное и в нем принимают участие не один, а много факторов.

Таким образом, во всех предложенных теориях может быть своя доля истины.

Разбирая самовозгорание прокопьевских углей, Д. И. Яковлев<sup>(146)</sup>, подчеркивая значение физико-химических свойств самих углей, влияющих на возникновение и развитие этого процесса, отмечает также значение следующих факторов: мощность пластов, давление в них, качество почвы пласта и его кровли, скорость продвижения выработок, характер вентиляции, нарушения в залегании пластов и система их разработок, открывание ранее изолированного пожарного участка, в котором оставшийся уголь после ликвидации пожара является особенно активным, колебания температуры воздуха и атмосферного давления и др.

Ввиду большого количества крайне разнообразных факторов, влияющих на самовозгорание ископаемых углей, лабораторные исследования не могут в достаточной мере охватить этот процесс и дать ему научные критерии, на основе которых можно было бы выработать профилактические меры борьбы с подземными пожарами. Чтобы ближе подойти к пониманию этого процесса, необходимо поставить широкие исследования в естественных условиях залегания угля на самом руднике. Д. И. Яковлев провел ряд опытов с прокопьевскими углями, поместив их в большие деревянные ящики кубической формы, вложенные один в другой с внутренним ребром в 1,3 м и 1,5 м. Ящики были тщательно изолированы при помощи шерсти и смеси сухого шлака с опилками. Результаты исследования и сопоставление их с аналогичными работами других исследователей дали возможность Д. И. Яковлеву сделать ряд выводов.

На первом месте он совершенно правильно ставит зависимость самовозгорания углей от аккумуляции тепла. Более защищенные от потерь тепла слои способны к более интенсивному самовозгоранию.

Большое значение аккумуляции тепла видно на другом, очень характерном случае, правда не с углями, а с изоляционным материалом, пропитанным горючей массой. При поджигании небольших кусков этого материала он не горел. Когда же большой кусок был нагрет до 160—180°, то при доступе воздуха начавшиеся окислительные процессы внутри нагретой массы, благодаря крайне затрудненной теплоотдаче, подняли температуру в центре куска до 1000°. Поэтому горючую изоляционную массу, которая считалась безопасной в пожарном отношении, пришлось признать огнеопасной, способной к самовозгоранию при сравнительно невысокой температуре.

Изучение самовозгорания ископаемых углей показало, что этот процесс связан с адсорбционной способностью поверхности угля и это приходится учитывать при тушении подземных пожаров угольных пластов.

При тушении водой и при дальнейшем ее испарении после ликвидации пожара адсорбционная способность поверхности углей меняется мало и поэтому всегда имеется возможность повторного самовозгорания того же самого угля. Во избежание этого рекомендуется тушить пожары ископаемых углей не просто водой, а водой, замешанной с илом (заилровка). После испарения воды тонкий слой ила, осевшего на поверхность угля, изолирует его от воздуха, и по окончании пожара

вскрытие тех мест, в которых происходило горение, не вызывает возобновления пожаров. А такие случаи отмечены были как при пожарах углей, так особенно колчеданов.

Мощность пластов угля, конечно, играет большую роль при процессах самовозгорания. Все они начинаются не на периферии, а внутри пласта, причем горение распространяется во все стороны. Ввиду небольшой теплопроводности угля, аккумуляция тепла будет тем больше, чем дальше от периферии началось самовозгорание, т. е. чем больше мощность пласта. Дальнейшие исследования, поставленные в широком масштабе на месте залегания углей в условиях, близких к естественным, должны будут помочь разобраться в этом крайне сложном процессе.

### Определение способности углей к самовозгоранию

Для определения склонности углей к самовозгоранию могут служить опыты в штабелях, а также ряд лабораторных испытаний. Прибегают и к комбинациям того и другого.

Процесс окисления в штабелях усложняется участием многих факторов: почвенные условия, температура, влажность воздуха, сила ветра, крупность и неоднородность материала.

Кроме того, лабораторная методика настолько проста, что испытания легко могут быть произведены для каждого сорта, марки, пласта, так как заранее нельзя сказать, как будет вести себя при хранении уголь из нового пласта даже известного рудника.

Заграницей в настоящее время применяются исключительно лабораторные испытания. Лабораторные методы выработаны для следующих определений:

1. Окисляемость углей кислородом при повышенной температуре.
2. Окисляемость перманганатом ( $\text{KMnO}_4$ ).
3. Определение изменений, происходящих в окисленных углях:  
а) гигроскопичность, б) выход летучих продуктов, в) образование гуминовых кислот.
4. Поглотительная способность по отношению к кислороду.
5. Поглотительная способность по отношению к водяным парам.
6. Поглощение углем галоидов.
7. Измерение количества тепла, выделяющегося при обработке угля  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$ .
8. Измерение адсорбционной способности по отношению к растворенным в воде веществам.
9. Определение содержания влаги в угле при высушивании навески в струе водорода при  $100^\circ$ .
10. Определение содержания кислорода в угле методами элементарного органического анализа.

Наиболее важное и характерное определение — это окисляемость углей кислородом при повышенной температуре.

Для этой цели существует ряд аппаратов.

В СССР получили распространение два аппарата: 1) аппарат Денштедта и 2) аппарат Эрмана. Кроме того, применяется еще аппарат Эрмана, упрощенный Кузнецовым. Цель этих методов — воспроиз-

вести в короткий промежуток времени, в лабораторной обстановке, процессе, протекающий довольно медленно в штабелях.

Это достигается: 1) проведением процесса при высоких температурах, 2) применением кислорода вместо воздуха, 3) применением измельченного угля. Последнее необходимо также для того, чтобы все части исследуемого угля находились в однородных условиях, чего не было бы, если проводить опыт с крупно раздробленным материалом. Останемся сперва на аппарате Денштедта.

Он состоит из широкой латунной трубки *A* (рис. 71), к которой привинчен патрон *B* для помещения угля. Трубка *a* служит для ввода газа, кроме того *A* сообщается с *B* посредством патрубка *в*.

Трубка *A* служит для подогревания газа до желаемой температуры.

Она помещается в цилиндрический канал бани *C*, наполненной вазелиновым маслом. В баню опущено три термометра *t*.

В патрон трубки загружается уголь, измельченный и просеянный через сито с определенным количеством отверстий (Денштедт — 144 отверстия на 1 см<sup>2</sup>). Угольный порошок перед загрузкой смачивают горячей водой, которую отсасывают на бюхнеровской воронке.

Отверстие трубочки во время загрузки затыкается шариком термометра *t*<sub>1</sub>, который потом вытягивается настолько, чтобы между шариком и краем трубочки *в* было около 1 см (Денштедт), 2 мм (Шахно) <sup>(143)</sup>.

Термометр продевается сквозь отверстие пробки, закрывающей патрон. В пробке делаются каналцы по окружности для выхода газов.

Опыт начинают с пропускания через прибор углекислого газа (Денштедт) или азота (Шахно) со скоростью 3 л/час.

Супку производят, поднимая постепенно температуру бани до 150°. Когда температура по термометру, находящемуся в патроне, дойдет до 110°, сушат еще 15 мин. и затем устанавливают температуру на желаемой высоте.

Когда температура установлена, вытесняют инертный газ быстрым током кислорода и затем устанавливают ток кислорода со скоростью 3 л/час.

Затем поддерживают температуру бани на желаемом уровне и производят отсчеты по термометру в патроне через каждые 5 мин. или даже чаще.

По полученным отсчетам строят кривую. Для получения характерной кривой приходится продолжать наблюдения в течение часа, в отдельных случаях в течение 2 часов.

По виду кривой можно судить об опасности угля. Для опасных углей

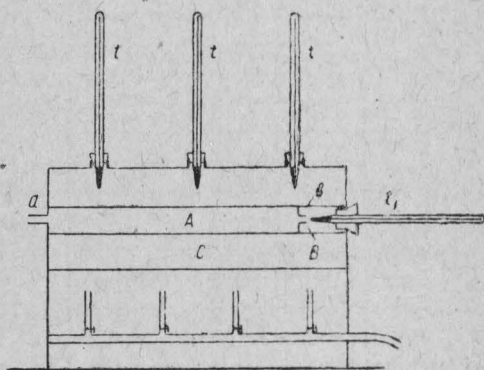


Рис. 71.



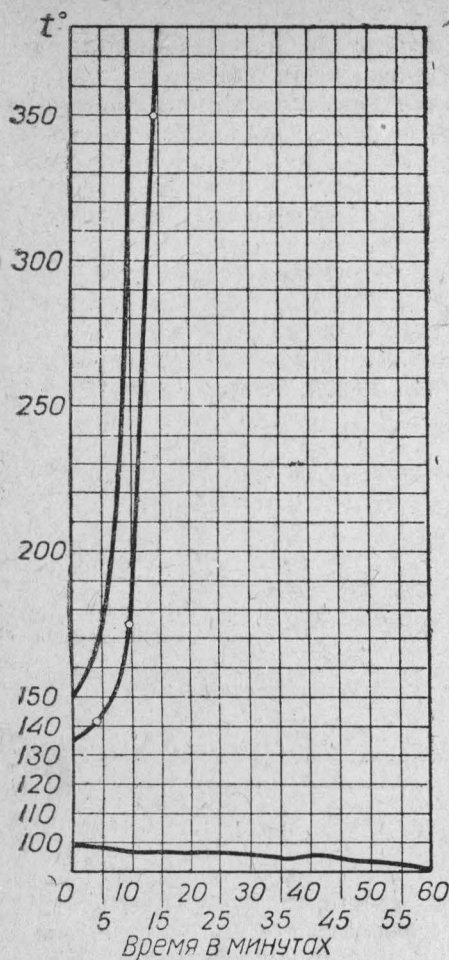
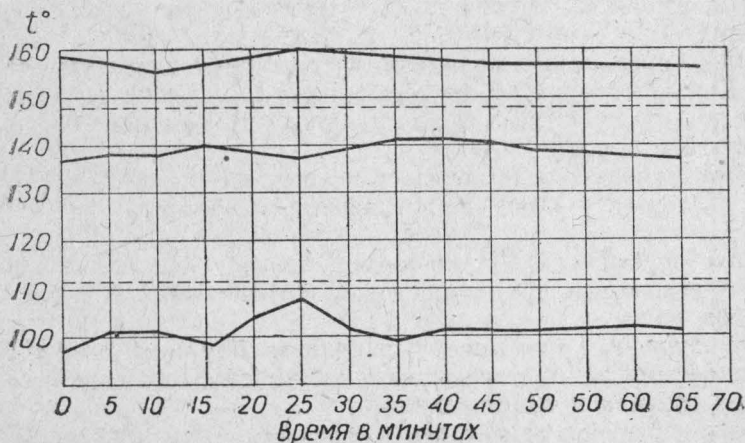


Рис. 72.



кривая поднимается быстро вверх (рис. 72). Угли, неспособные к самонагреванию, дают ровный ход (рис. 73).

Опыт проводят при 100, 135, 150°.

Денштедт проводит опыт несколько иначе. В позднейших работах, он во время окисления поднимал температуру бани так, чтобы она следовала за температурой угля. Кроме того, его опыт сводился не к построению кривых, а к отысканию инициальной (начальной) температуры. Так названа та температура, при которой в течение 1 часа уголь загорается.

Приведем инициальные температуры для некоторых сортов ископаемых углей, заимствовав данные из статьи проф. А. Кузнецова (табл. 70).

Таблица 70

Сорт угля	Инициальная температура
Шотландский уголь . . .	109°
Богемский бурый уголь .	130°
Кардиф . . . . .	156°
Старый торф . . . . .	190°
Молодой торф . . . . .	205°
Кеннельский уголь . . . .	205°

Если инициальную температуру определять не в токе кислорода, а в токе воздуха, то она поднимется на 25—30° выше.

Денштедт предлагает все ископаемые угли разделить на три класса (табл. 71).

Таблица 71

Классификация углей (по Денштедту)

Классы	Инициальная температура	Огнеопасность угля (способность к самовозгоранию)
I	до 100°	Угли очень огнеопасны
II	около 130°	» огнеопасны
III	около 150° и выше	» безопасны

У нас в настоящее время принята другая классификация углей (табл. 72).

Таблица 72

Классификация углей (по данным Теплотехнического института СССР, 1932 г.)

Классы	Прибор Денштедта			Прибор Эрдмана			Степень опасности
	100°	133°	150°	100°	133°	150°	
I	—	—	Не показывает подъема температуры	—	—	Не показывает подъема температуры	Безопасный
II	—	—	Подъем температуры	—	—	—	Почти безопасный
III	—	Подъем температуры	Быстрый подъем температуры	—	Подъем температуры	Подъем температуры	Сравнительно опасный
IV	Подъем	Быстрый подъем температуры	—	Подъем температуры	Подъем температуры	—	Опасный
V	Быстрый подъем температуры	—	—	Подъем температуры	Быстрый подъем температуры	—	Очень опасный

Так как у нас в СССР классификация углей дается также по данным; полученным прибором Эрдмана, то мы дадим описание и этого прибора. В нем подъемы температуры получаются слабее. Однако, пользуясь им, можно дать почти такую же характеристику как прибором Денштедта, зато обращение с ним проще. Так как в него загружается меньше угля, то, конечно, больше шансов, что проба может отклониться от средней.

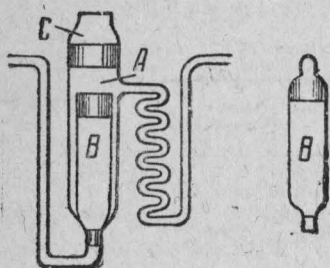


Рис. 74.

Прибор состоит из стеклянного сосуда А (рис. 74), в который вставляется латунный патрон В. Нижняя часть патрона пришлифована к стеклу. В патроне отвешивают 5—6 г измельченного просеянного угля; патрон вставляется в аппарат; через отверстие пришлифованной крышки аппарата С вводится на пробке термометр. Прибор погру-

жают в масляную баню и затем проводят опыт точно так же, как в аппарате Денштедта.

При опытах в аппарате Эрдмана для некоторых углей можно наблюдать характерное явление. В верхней части прибора образуется облако,

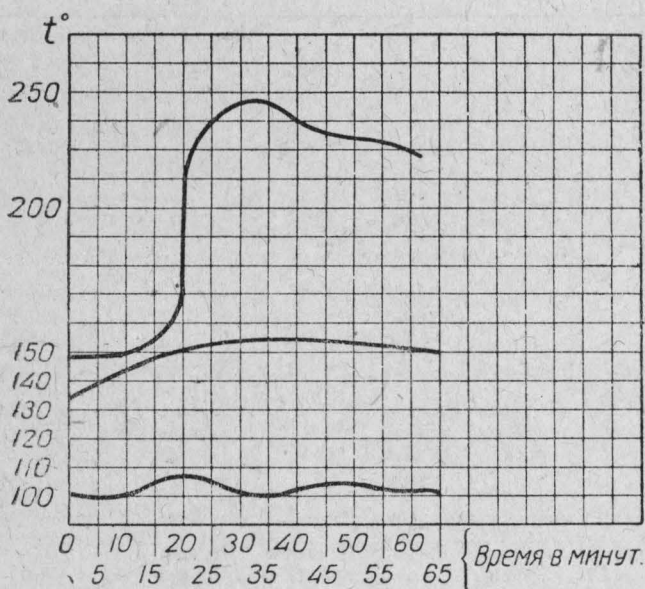


Рис. 75.

которое можно видеть сквозь стеклянную крышку аппарата. Облако держится несколько времени и потом исчезает. До сих пор не выяснена причина его образования и не установлена связь с каким-нибудь свойством угля. Кривая для опасного угля, полученная в аппарате

Эрдмана, изображена на рис. 75. Кривые для безопасных углей имеют точно такой же вид, как и полученные с аппаратом Денштедта.

Окисляемость углей перманганатом определяется или по способу Габинского на холоду или по Крейману при нагревании. Сущность опыта сводится к обработке навески угля определенным количеством раствора  $\text{KMnO}_4$  в определенных условиях и к определению количества пошедшего на окисление кислорода путем обратного титрования непрореагировавшего  $\text{KMnO}_4$ .

Определение числа Моменз производится путем обливания навески угля 1 г в стаканчике (50 см<sup>3</sup>), окруженном асбестом, серной кислотой (10 см<sup>3</sup>). Через каждые 15 сек. производят отчет термометра, погруженного в стаканчик.

Наивысшая температура, держащаяся в течение нескольких отсчетов, и будет число Моменз. Подъем температуры достигает иногда 24,9°.

Точно так же производят опыт с азотной кислотой.

Пробу галоидами впервые предложил Фишер. По его методу, 1 г угля взбалтывается в течение 5 мин. с 20 см<sup>3</sup>  $\frac{\text{N}}{2}$  бромной воды. Если уголь не поглощает всего брома, то он безопасен в смысле самовозгорания. Проба очень проста, но в настоящее время она считается слишком грубой и теперь применяются более сложные методы.

Другой метод испытания присоединения галоидов — это определение иодного числа.

Опыт производится так же, как с маслами. К навеске угля приливается определенное количество спиртового раствора  $\text{J}_2$  и  $\text{HgCl}_2$  с известным содержанием иода и 10 см<sup>3</sup> хлороформа. После 24 час. стояния непрореагировавший иод оттитровывается раствором гипосульфита.

Проба на поглощение паров воды производится путем определения увеличения веса навески угля, выдержанной в течение некоторого времени в эксикаторе, наполненном мокрой фильтровальной бумагой.

Существенно важным может быть, в особенности для углей, перевозимых на судах, хрупкость угля. Испытание состоит в обработке угля в фарфоровой шаровой мельнице в определенных условиях и определении количества угольного порошка, проходящего через определенное сито.

Денштедт считает хрупкость «вторым моментом, определяющим опасность угля».

Раздробление угля, превращение его в пыль, т. е. увеличение его поверхности — также способствует его самовозгоранию. Такое явление происходит на кораблях при перевозке каменного угля. Во время качки уголь дробится, и у него появляются свежие поверхности, энергично поглощающие кислород.

Хорошо спрессованные гладкие брикеты каменноугольной мелочи, кокс, антрацит окисляются незначительно и неспособны к самовозгоранию. Однако, они легко воспламеняются в момент фабрикации, когда они получаются в горячем состоянии и нагреты до температуры самовозгорания.

Необходимо еще указать на самовозгорание торфа. Причины к его самовозгоранию те же, которые перечислены для каменного угля. Штабели торфа могут воспламеняться под влиянием окислительных процессов между заключающимися в нем непредельными соединениями и кислородом воздуха. Обуглившиеся части торфа также способны поглощать кислород воздуха и поднимать его температуру.

Часто торф, как плохой проводник тепла, служит в качестве изоляционного материала. Торфяной помол помещают между стенами, им обкладывают трубы и т. д.

Однако, если торф нагреется от какого-либо источника тепла (проходящих горячих труб) до 120—140°, то он начнет обугливаться и



может легко воспламениться. Так как торфяной помол рыхлый, то кислород, нужный ему для окисления, он легко получит из окружающего его воздуха.

## Жиры и масла

Самовоспламенение промасленных тряпок, веревок, пакли, рогожи, платья, сетей, ваты, шерсти, металлических стружек и т. п. горючих материалов происходит лишь в том случае, если они пропитаны животным или растительным маслом.

Объясняется это тем, что жиры и масла, распределившись по большой поверхности, легко окисляются кислородом воздуха, а быстро протекающий процесс окисления, обычно сопровождающийся также процессом полимеризации, вызывает столь значительное выделение тепла, что оно может вызвать воспламенение как самого масла, так и пропитанного им материала. Конечно, и в данном случае необходимо, чтобы получающееся тепло не рассеивалось, поэтому самовозгорание происходит в том случае, когда промасленные материалы собраны в кучу. Чтобы кислород воздуха лучше присоединялся к маслу, промасленные предметы не должны быть сплошь пропитаны маслом, но содержать его немного, а именно около 3—5%.

Однако, не все жиры и масла способны окисляться на воздухе, но только те, в состав которых входят не п р е д е л ь н ы е о р г а н и ч е с к и е с о е д и н е н и я. Так как минеральные масла обыкновенно их не содержат, то они не способны к самовозгоранию.

Что же касается растительных и животных жиров и масел, то наибольшей способностью к самовозгоранию обладают те из них, которые содержат большое количество непредельных соединений, как например льняное масло.

Чтобы определить, насколько способно масло к самовоспламенению, Денштедт и Бюнд<sup>(119)</sup> сконструировали особый прибор, снабженный термометром и окруженный жидкостью, нагретой до определенной температуры. В сосуд помещают испытуемое масло на вате и пропускают углекислый газ до тех пор, пока масло не примет температуру прибора. Затем начинают пропускать чистый кислород и замечают, насколько поднимается при этом температура масла. Чем температура выше, тем легче масло окисляется на воздухе и наклонность его к самовозгоранию большая. Если же температура не меняется, значит масло не способно к самовозгоранию.

Так как иод легко присоединяется к непредельным соединениям, то по количеству грамм иода, поглощенного 100 г исследуемого масла, по так называемому иодному числу, также можно судить о степени самовоспламеняемости масла. Чем больше поглощает масло иода, тем больше в нем непредельных соединений, тем резче выражена в нем способность к самовозгоранию.

Из растительных масел наибольшей способностью к самовозгоранию обладает льняное масло, и иодное число у него больше, чем у других масел.

В табл. 73 приводятся иодные числа для некоторых растительных масел<sup>(121)</sup>.

Название масла	Иодное число	Название масла	Иодное число
Деревянное масло . . . . .	79—90	Подсолнечное масло . . . . .	122—135
Касторовое масло . . . . .	82—90	Конопляное масло . . . . .	140—166
Сурепное масло . . . . .	98—104	Льняное масло . . . . .	170—201

Масла, легко воспламеняющиеся на воздухе, относятся к числу **высыхающих масел**. Поглощая кислород воздуха, они густеют и могут совсем затвердеть. Поэтому свежее, недавно добытое масло более склонно к самовозгоранию, чем долго стоявшее и уже успевшее частично поглотить кислород. С другой стороны, протгорк- лое масло, т. е. то, в котором начался процесс окисления и распада, обладает большею склонностью к самовозгоранию, чем масло свежее.

Скорость самовозгорания промасленных предметов бывает различна — от полчаса до нескольких дней. Она зависит от сорта масла, степени промасленности материала, от доступа воздуха к маслу, температуры помещения, сухости как самого масла, так и смоченного им материала, способности промасленного материала к самовозгора- нию и, наконец, от количества этого материала и от давления, под которым он находится. Вначале окислительные процессы протекают медленно, но с повышением температуры скорость окисления возра- стает, и температура быстро поднимается. По данным Р. Кислинга <sup>(41)</sup>, 50 г ваты, смоченные 100 г льняного масла, показали следующее возрастание тем- пературы (табл. 74).

Таблица 74

Через 15 час. при 170° кусок ваты вспыхнул.

Если промасленный хло- пок слегка спрессовать и по- местить в ящик, снабженный термометром, то через 6½ час. температура в ящике может подняться выше 100° <sup>(139)</sup>.

Промасленная материя, сложенная в большие кучи и спрессован- ная, воспламеняется быстрее, нежели помещенная рыхло или сложен- ная в небольшие кучи. Промасленная одежда, повешенная в шкаф, скорее воспламеняется, чем висящая на воле. Засунутая в карман масляная тряпка может воспламениться в течение получаса.

Если к животному или растительному маслу прибавить масло ми- неральное в количестве от 25 до 50%, то способность масла к самовос- пламенению падает, и температура при окислительных процессах не поднимается выше 180°.

Тот же процесс самовозгорания может возникнуть и в больших тюках промасленной кожи, в больших кучах жирных волос и шерсти.

Для того, чтобы определить способность масла к самовоспламене- нию, Маккей <sup>(128)</sup> предложил довольно простой прибор (рис. 76),

Время (через)	Температура	Время (через)	Температура
1 час	22,5°	10 час.	30°
2 »	23,8°	12 »	45°
4 »	24,5°	13 »	94°
6 »	25,5°	14 »	125°
8 »	26,5°	15 »	170°

состоящий из цилиндрического сосуда с двойными стенками. В наружный резервуар наливают воду, а во внутренний цилиндр помещают 7 г чистой ваты, хорошо промоченной 14 г испытуемого масла. Чтобы вызвать вокруг ваты циркуляцию воздуха, ее помещают в сетчатый цилиндр, а к крышке, которою прикрывается прибор, припаяны две трубки. Одна трубка, начинаясь от крышки, доходит почти до дна внутреннего цилиндра и служит для подачи воздуха, другая же трубка выдается над крышкой и служит для удаления согретого воздуха. Воду в наружном сосуде нагревают до кипения, вставляют в вату термометр и наблюдают за повышением температуры внутри ваты. Если за 1 час, по достижении температуры 100°, температура поднимется еще на 100°, то масло, которым смочена вата, считают огнеопасным, способным к самовозгоранию. Результаты получаются лучше, если через прибор про-  
сасывать воздух со скоростью 2 л/мин. В табл. 75 приводятся данные, полученные при помощи этого прибора.

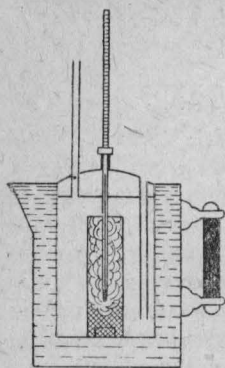


Рис. 76.

Таблица 75

Название масла	Температура внутри ваты	
	через 1 час	через 1,5 час.
Оливковое масло .	97—98°	101°
Хлопчатобумажное масло . . . . .	112—139°	194—282°
Льняное масло . . .	243° (через 75 мин.)	—

Некоторые катализаторы, особенно же соли олеиновой или линолевой кислоты и тяжелых металлов, сильно ускоряют окисление льняного масла. Эти катализаторы, применяемые в технике для приготовления олифы и вызывающие ее быстрое высыхание, получили название «сиккативы».

Если к 15 г льняного масла добавить 2% какого-нибудь из этих сиккативов, то по данным Маккея и Индля<sup>(191)</sup> повышение температуры до 200°, вместо 1 часа 16 мин. с чистым льняным маслом, происходит при добавке 2% олеиново-кобальтовой соли через 13 мин., олеиново-никкелевой через 25 мин., олеиново-железной — 35 мин. и свинцовой — 30 мин.

Но не только промасленные горючие вещества способны к самовозгоранию. Даже железные стружки, смоченные растительным маслом и собранные в кучу, воспламеняются.

Так, в Венгрии<sup>(119)</sup> во время сильного ветра воспламенилось 40 000 т железных стружек, причем железо, сторев, дало закис-окись железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Итак, во всех перечисленных процессах самовозгорание возникает от тепла, вызванного окислением неопредельных соединений кислородом воздуха.

# РАСПРОСТРАНЕНИЕ ГОРЕНИЯ В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ

## 1. НОРМАЛЬНАЯ СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ

Всякая смесь горючего газа с воздухом или кислородом обладает запасом потенциальной химической энергии. При некоторых условиях температуры и давления в ней может начаться процесс горения.

Та температура, при которой начинается горение, сопровождающееся явлением пламени, называется температурой самовоспламенения.

Если газовая смесь в каком-нибудь месте доведена до температуры самовоспламенения, то горение этой смеси продолжается дальше.

Выше было уже упомянуто, что и ниже этой температуры могут происходить энергичные процессы окисления, сопровождающиеся явлением холодного пламени. Однако, мы здесь будем рассматривать только явления так называемого теплового горения, сопровождающиеся образованием обычного горячего пламени. Привести газовую смесь к самовоспламенению можно различными путями. Пусть кривая  $AB$  (рис. 77) изображает зависимость температуры самовоспламенения от давления для некоторой газовой смеси.

В этом случае точки, лежащие вниз и влево от этой кривой, будут изображать состояния газовой смеси, при которых отсутствует горение, а точки, лежащие вверх и вправо — состояния, при которых горение имеется. Чтобы произошло самовоспламенение, необходимо перевести газовую смесь в состояние, изображаемое какой-либо точкой кривой  $AB$ . Очевидно, это можно сделать различными способами. Можно, например, нагревать смесь при постоянном давлении, давая ей расширяться. Тогда состояние смеси будет изменяться по прямой  $MN$  и, когда смесь придет в состояние  $N$ , произойдет самовоспламенение. Можно, не вводя тепла извне, очень быстро сжать газ. Тогда состояние смеси будет изменяться по адиабате  $ML$ , и смесь будет нагреваться за счет работы сжатия. Как только смесь придет в состояние  $L$ , обязательно произойдет самовоспламенение. Возможны, конечно, и любые другие пути, когда температура и давление будут изменяться произвольным образом. Однако, всякий раз, когда смесь придет в состояние, изображаемое какой-нибудь точкой кривой  $AB$ , непременно произойдет самовоспламенение смеси. Если, соответственно первому упомянутому случаю, давление и при дальнейшем развитии горения не будет повышаться и теплота от горящего слоя к негорящему газу будет передаваться только за счет теплопроводности, то мы будем иметь тот процесс, который называется нормальным горением. Далее мы разберем его несколько подробнее.

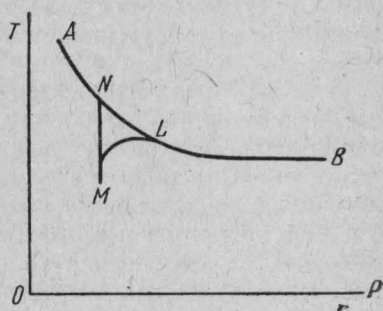


Рис. 77.



Если, согласно второму случаю, горение и в дальнейшем будет поддерживаться за счет адиабатического сжатия не загоревшихся еще слоев газа, то мы будем иметь тот случай, когда начинается развитие волны детонации и горение переходит в детонацию.

При детонации горение распространяется в газовой смеси с громадной скоростью примерно 2000—3000 м/сек., причем скорость для каждой смеси остается все время постоянной.

Следовательно, скорость детонационной волны зависит, главным образом, от процентного состава горючей смеси и является, таким образом, как бы константой, характеризующей данную смесь. В других случаях скорость распространения пламени не превышает нескольких десятков метров и лежит в пределах от 20 см/сек. до 50—60 м/сек. Горение при этом не имеет такой устойчивости. Скорость может увеличиваться, уменьшаться, менять направление (отбросы пламени), периодически колебаться (вибрация пламени) и даже сделаться равной нулю, причем пламя погасает. Эти случаи медленного распространения горения Бертло назвал де ф л а г р а ц и е й. Маллар и Ле-Шателье выделили из них в качестве особого случая такой, когда пламя распространяется равномерно и с постоянной скоростью. Они назвали этот тип н о р м а л ь н ы м г о р е н и е м.

Под скоростью распространения пламени можно разумеать различные величины. Можно рассматривать скорость движения пламени в пространстве и можно рассматривать скорость движения пламени относительно негоревшего газа. Очевидно, это будут различные величины. Если даже негоревший газ находится в покое, то при горении газ нагревается и расширяется, а благодаря этому возникает дополнительное смещение фронта пламени и негоревший газ, в зависимости от условий опыта, может притти в движение.

Нормальной скоростью распространения горения (фундаментальной скоростью) считается скорость равномерного движения пламени по отношению к негоревшему газу, причем измерение скорости делают по направлению нормали к поверхности воспламенения. При этом безразлично, находится ли газ в покое и передвигается поверхность воспламенения, или же поверхность воспламенения остается неподвижной, а передвигается негоревший газ.

**Теория теплового распространения пламени.** Простейшая теория распространения пламени была разработана независимо друг от друга Жюге и Круссаром<sup>(70)</sup> во Франции, Нуссельтом<sup>(71)</sup> в Германии и Даниэлем<sup>(72)</sup> в Англии. Эти ученые развивали идею, высказанную впервые Ле-Шателье и Малларом.

В этих теориях предполагается, что ниже некоторой температуры, которая называется температурой воспламенения и обозначается через  $T_i$ , скорость химических реакций горения равна нулю, выше же этой температуры реакция идет с постоянной скоростью, не зависящей ни от температуры, ни от количества оставшегося в смеси горючего до тех пор, пока оно полностью не выгорит. Таким образом, зависимость скорости химических реакций горения от температуры, согласно теории Нуссельта — Жюге — Даниэля, должна иметь вид, изображенный на рис. 78. Здесь через  $T_i$  обозначена температура воспламенения, а через  $T_m$  — максимальная температура горения, по достижении

которой скорость реакции обращается в нуль по причине полного израсходования горючего вещества.

Конечно, такое описание процесса горения является только чрезвычайно грубым приближением к действительности.

Пусть на рис. 79 АВ будет нормалью к поверхности воспламенения (фронту пламени). Эта поверхность отделяет несгоревший газ от продуктов горения, которые собственно и представляют то, что обычно называется пламенем. По оси абсцисс отложены расстояния, по оси ординат — температуры.

Предположим, что пламя передвигается справа налево, или же газ движется в обратном направлении. Тогда мы должны себе представить весь чертеж передвигающимся в направлении, указанном стрелкой.  $T_0$  — температура несгоревшего газа на большом расстоянии от фронта пламени. Этот газ должен быть нагрет до температуры воспламенения  $T_i$  теплом, передаваемым посредством теплопроводности через

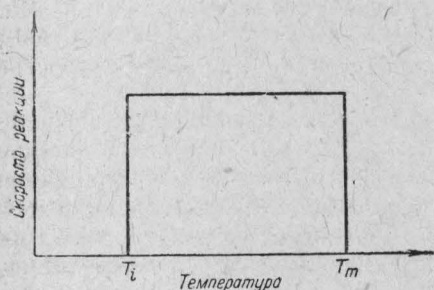


Рис. 78.

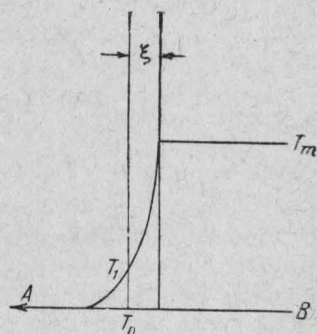


Рис. 79.

фронт пламени. Пусть  $C$  будет средняя теплоемкость газовой смеси между температурами  $T_0$  и  $T_i$ , отнесенная к единице начального объема. Если фронт пламени передвинется влево на  $ds$ , то количество тепла, пошедшее на нагревание свежей смеси, приходящееся на каждую квадратную единицу поверхности воспламенения, будет  $C(T_i - T_0) ds$ . Это количество тепла заимствуется от фронта пламени и должно быть передано теплопроводностью через фронт.

Согласно закону теплопроводности Фурье, количество тепла, передаваемое за единицу времени через квадратную единицу поверхности, равно произведению коэффициента теплопроводности  $L$  на градиент температуры. Градиентом температуры называется падение температуры, приходящееся на единицу длины.

Обозначим ширину фронта пламени, т. е. расстояние между точками, где достигается температура  $T_i$  и температура  $T_m$ , через  $\xi$ .

Тогда градиент температуры во фронте пламени будет  $\frac{T_m - T_i}{\xi}$ . Количество тепла, передаваемое теплопроводностью за единицу времени через квадратную единицу поверхности фронта пламени, согласно закону Фурье, выразится так:

$$L \frac{T_m - T_i}{\xi}$$

Это тепло израсходовано на нагревание негоревшего газа от температуры  $T_0$  до температуры  $T_i$ .

Если скорость распространения пламени обозначить  $w = \frac{ds}{dt}$ , то время, за которое фронт пламени передвинется на расстояние  $ds$ , будет  $dt = \frac{ds}{w}$ . Количество тепла, переданное за это время теплопроводностью через фронт пламени, будет:

$$\frac{ds}{w} L \frac{T_m - T_i}{\xi}$$

Это количество тепла мы должны приравнять тому количеству тепла, которое требуется для нагревания негоревшего газа от температуры  $T_0$  до температуры  $T_i$ . Тогда получим уравнение для определения скорости распространения пламени:

$$C(T_i - T_0) ds = \frac{ds}{w} L \frac{T_m - T_i}{\xi}$$

Отсюда получается выражение для скорости распространения пламени:

$$w = \frac{1}{\xi} \cdot \frac{L}{C} \cdot \frac{T_m - T_i}{T_i - T_0}$$

Маллар и Ле-Шателье неправильно считали в этой формуле величину  $\xi$  за константу. Эту ошибку и сейчас повторяют многие авторы. В действительности ширина фронта пламени  $\xi$  сама зависит от скорости распространения пламени.

Обозначим время полного сгорания, т. е. время, за которое сгорает полностью весь запас горючего вещества, через  $\tau$ . Как уже указывалось, в теории Нуссельта — Жуге — Даниэля, величина  $\tau$  принимается за константу.

Тогда получим:  $w = \frac{\xi}{\tau}$ , или  $\xi = w\tau$ . Подставив это значение  $\xi$  в выражение для скорости распространения пламени, получим:

$$w = \frac{1}{w\tau} \cdot \frac{L}{C} \cdot \frac{T_m - T_i}{T_i - T_0}$$

или

$$w^2 = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{L}{C} \cdot \frac{T_m - T_i}{T_i - T_0}$$

Таким образом, окончательно для скорости распространения пламени получим формулу:

$$w = \sqrt{\frac{1}{\tau} \cdot \frac{L}{C} \cdot \frac{T_m - T_i}{T_i - T_0}}$$

Это и есть формула Нуссельта — Жуге — Даниэля.

Очевидно, что время полного сгорания  $\tau$  обратно пропорционально скорости химических реакций горения.

Таким образом, скорость распространения пламени пропорциональна корню квадратному из скорости химических реакций горения и пропорциональна корню квадратному из теплопроводности горючей смеси. Величину  $\frac{L}{C}$  иногда называют коэффициентом температуропроводности.

Ясно, что теория Нуссельта—Жуге—Даниэля является лишь чрезвычайно грубым приближением к действительности, так как в этой теории время полного сгорания  $\tau$  принимается за константу. Между тем, в действительности время полного сгорания обратно пропорционально скорости реакции, а скорость реакции не только не является константой, но напротив чрезвычайно сильно зависит от температуры, согласно закону Аррениуса.

В точной теории распространения пламени необходимо учесть зависимость величины  $\tau$  от температуры согласно закону Аррениуса. Но тогда оказывается недопустимым считать скорость реакции обращающейся в нуль при температурах ниже температуры воспламенения. Точнее говоря, оказывается, что само понятие температуры воспламенения в условиях фронта пламени теряет свой смысл, или, во всяком случае, не имеет ничего общего с обычной температурой самовоспламенения.

Первая попытка построения теории теплового распространения пламени, учитывающей истинную зависимость скорости реакции от температуры, согласно закону Аррениуса, была сделана для одного частного случая Льюисом и Эльбе. Общая и точная теория дана в работах Зельдовича и Франк-Каменецкого. Согласно этой теории скорость распространения пламени выражается как:

$$w = \sqrt{\frac{1}{\tau_m} \cdot \frac{L}{C} \theta}$$

где  $\tau_m$  — время сгорания при максимальной температуре горения  $T_m$ , а  $\theta$  — множитель, меньший единицы, зависящий от температур  $T_m$  и  $T_0$ , энергии активации и порядка реакции. Точные выражения для этого множителя при разных типах кинетики реакции можно найти в упомянутых работах.

Коуард и Пэймен, <sup>(73)</sup> чтобы проверить зависимость нормальной скорости от теплопроводности, приготавливали смеси горючих газов, в которых они заменяли азот воздуха каким-нибудь благородным газом. Так например, метан они брали в смеси кислорода с аргоном ( $O_2 + 4A_2$ ) или гелием ( $O_2 + 4He$ ). Эти смеси должны были иметь приблизительно одинаковые горючие свойства и различную теплопроводность. В смеси одинакового процентного состава метана с атмосферой гелия нормальные скорости пламени оказались выше, чем в соответствующих смесях с аргоном. Однако, их нельзя считать даже приблизительно пропорциональными теплопроводности или корню квадратному из неё. Кроме того, нормальная скорость в водородных смесях, содержащих избыток водорода или кислорода  $2H_2 + O_2 + n(H_2 \text{ или } O_2)$ , почти в одинаковой мере не зависит от того, какой из этих газов находится в избытке, между тем теплопроводность смесей с избытком водорода значительно отличается от смесей, содержащих избыток кислорода.



Это свидетельствует о том, что примесь газов, даже обычно считающихся инертными, влияет не только на теплопроводность смеси, но и на скорость реакции.

### **Определение нормальной скорости распространения пламени в газовых смесях**

Первые опыты определения скорости распространения пламени были сделаны Дэви в начале XVIII столетия. Он определял скорость пламени в узких трубках, наполненных взрывчатыми смесями. Затем в 1866 г. этим же вопросом занялся Бунзен. Он наполнил трубку, закрытую сверху металлической пластинкой с небольшим отверстием, взрывчатой смесью, и, заставляя ее выходить из отверстия с некоторой скоростью, поджигал ее. Получалось пламя, горящее над отверстием. Постепенно уменьшая скорость газовой струи, он улавливал момент, когда пламя проскакивало через отверстие. Скорость газовой струи в этот момент считалась равной скорости распространения пламени. Таким образом, Бунзену удалось определить скорость пламени в смесях, содержащих водород, а также окись углерода. Этим же методом пользовались Маллар и Ле-Шателье. Не входя в критику этих методов, скажем только, что они заключали существенные погрешности и имеют лишь исторический интерес.

В настоящее время для измерения нормальной скорости распространения пламени применяются преимущественно два метода: 1) метод конуса бунзеновской горелки; 2) метод воспламенения в мыльном пузыре в двух вариантах: а) в мыльном пузыре на открытом воздухе, б) в мыльном пузыре, образованном внутри бомбы.

Сперва рассмотрим определение скорости пламени в конусе бунзеновской горелки.

#### **Метод бунзеновской горелки**

Первый предложил идею этого метода Гуи в 1870 г., но сам он провел этим методом лишь два определения. Затем в 1888 г., не зная о работе Гуи, к этой же идее пришел русский ученый В. А. Михельсон<sup>(74)</sup>. Он широко разработал как теорию, так и экспериментальную сторону этого метода и произвел многочисленные измерения, результаты которых близки к современным.

В пламени бунзеновской горелки сгорает смесь горючего газа с воздухом. В бесцветном пламени горелки можно ясно заметить неподвижный резко очерченный конус, представляющий собой поверхность воспламенения. На этой поверхности уравниваются, так сказать, скорость течения газовой смеси с одной стороны и скорость распространения пламени, направляющегося в противоположную сторону.

Если увеличить скорость газа, то будет увеличиваться величина и изменяться форма конической поверхности воспламенения до тех пор, пока эти скорости снова не уравновесятся. При очень большой скорости газа пламя можно сдунуть током газа и оно погаснет. При уменьшении скорости смеси поверхность воспламенения будет умень-

паться, но при некоторой скорости равновесие не сможет установиться и в этом случае пламя проскочит в трубку. Конечно, бунзеновское пламя пригодно для измерения скорости воспламенения только при условии ламинарного (последовательного) течения газа, при таких же скоростях, когда течение газа становится турбулентным (образование вихрей) эти измерения теряют свое значение.

При ламинарном течении газа, и при условии, что поверхность воспламенения остается неподвижной, должно быть соблюдено следующее условие: нормальная к поверхности воспламенения, слагающая скорости газа  $w \cos \beta$  в каждой точке поверхности воспламенения должна равняться скорости распространения пламени  $u$ . Здесь  $w$  — скорость газа, а  $\beta$  угол между направлением нормали к поверхности воспламенения и направлением скорости  $w$

$$u = w \cos \beta$$

Рассмотрим элементарную струю невоспламененного газа, текущую со скоростью  $w$  и имеющую поперечное сечение  $d\sigma$  (рис. 80). Эта струя вырезает на поверхности воспламенения площадку  $ds$ . Площадка  $d\sigma$  является проекцией площадки  $ds$  и потому:

$$d\sigma = ds \cos \beta$$

Подставив в предыдущее уравнение вместо  $\cos \beta$  отношение дифференциалов  $\frac{d\sigma}{ds}$ , получим:

$$u ds = w d\sigma$$

Просуммируем это равенство для всех элементарных струй:

$$\int u ds = \int w d\sigma$$

$\int w d\sigma$  представляет собой сумму всех поперечных сечений элементарных струй, умноженных на скорость, т. е. равен расходу газа  $Q$ .

В левой части можем вынести постоянную скорость  $u$  за знак интеграла. Тогда получим:

$$Q = u \int ds = uS$$

где  $S$  будет равно всей поверхности воспламенения. Таким образом, нормальная скорость горения равна расходу газовой смеси, деленному на площадь поверхности воспламенения:

$$u = \frac{Q}{S}$$

Отсюда получается очень простой способ определения нормальной скорости горения.

Определить расход газа нетрудно. Чтобы определить площадь поверхности воспламенения, Михельсон фотографировал пламя и, измеряя его поверхность на фотоснимке, вычислял площадь поверхности, учитывая, конечно, масштаб изображения.

Не приводя чисел, полученных В. А. Михельсоном, отметим два заключения, которые он вывел из своей работы.

Нормальная скорость воспламенения есть величина столь же характерная для газовой смеси, как и коэффициент теплопроводности или внутреннего трения, удельная теплота и т. п. В настоящее время это заключение, как уже упоминалось выше, нельзя считать правильным.

Наибольшая скорость воспламенения не соответствует эквивалентному соотношению составных частей, но получается всегда при некотором избытке сжигаемого газа.

Это положение подтверждено решительно всеми позднейшими исследованиями и является, повидимому, бесспорным.

В последнее время целый ряд ученых занимался измерением нормальной скорости горения, пользуясь методом бунзеновской горелки. На основании проведенных исследований они внесли в методику ряд изменений и дали критическую оценку самого метода.

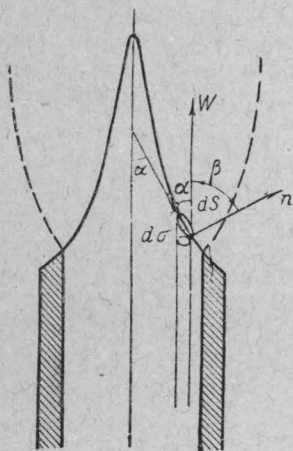


Рис. 80.

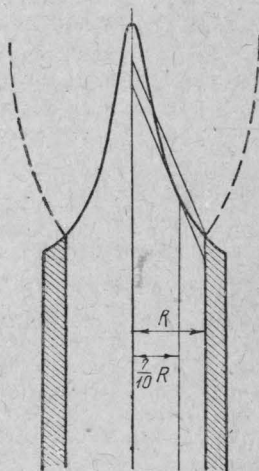


Рис. 81.

Так например, Стивенс<sup>(75)</sup> нашел значительное расхождение между числами, полученными им по методу бунзеновской горелки, и теми числами, которые он же получил пользуясь методом с мыльным пузырем. Между тем, полученные величины должны были совпадать. Тогда он сделал допущение, что форма внутреннего конуса определяется не только скоростью смеси, которая в различных частях пламени различна, изменяясь от очень небольшой величины у краев до максимума в центре, но еще какими-то другими факторами. Чтобы освободиться от них, он решил воспользоваться только той частью конуса, в которой скорость смеси равна средней скорости. Эта точка должна лежать на расстоянии около 0,707 радиуса от оси. Тогда он на фотографии пламени построил треугольник, основание которого равнялось диаметру горелки, а боковые стороны проводились параллельно касательным к поверхности воспламенения в точках, в которых скорость смеси равнялась средней (т. е. отстоящих от оси на 0,7 радиуса) (рис. 81). Вычислив поверхность конуса, соответствующую этому

треугольнику, он получил числа, хорошо совпадающие с полученными по методу с мыльным пузырем.

Смит и Пиккеринг, <sup>(76)</sup> измеряя нормальную скорость горения, отказались от фотографирования пламени, а вместо этого непосредственно измеряли специальным гониометром со зрительной трубой угол между осью пламени и касательной к поверхности воспламенения, проводя свои измерения в той же точке пламени, как и Стивенс.

Так как этот угол  $\alpha$  (рис. 80) дополняет угол между нормалью  $n$  и скоростью газа  $w$  до  $90^\circ$ , то  $\cos(n, w) = \sin \alpha$ .

Подставляя последнюю величину в формулу на стр. 241, получим:

$$u = w \sin \alpha$$

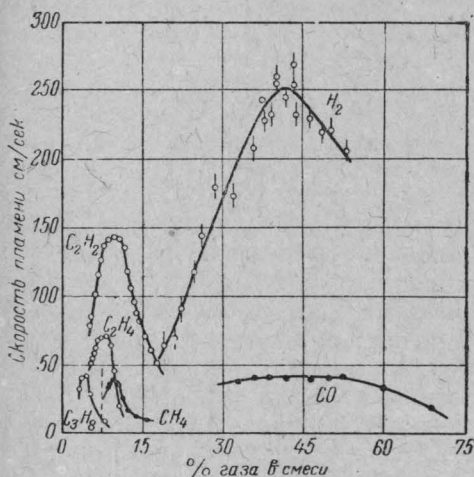


Рис. 82.

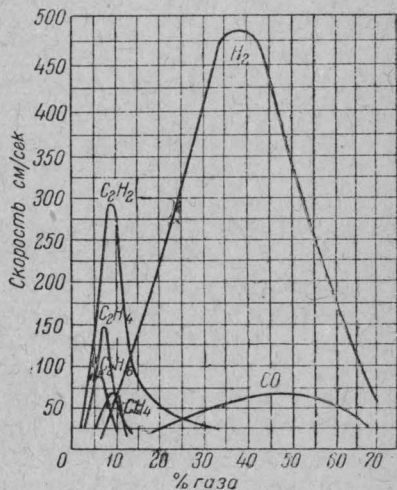


Рис. 83.

здесь  $u$  — нормальная скорость воспламенения;

$w$  — средняя скорость смеси;

$\alpha$  — угол между осью пламени и касательной к поверхности воспламенения в точке, отстоящей от оси на  $0,707$  радиуса. Среднюю скорость смеси можно вычислить, разделив расход смеси на площадь отверстия горелки:

$$w = \frac{Q}{\pi r^2}$$

здесь:  $w$  — средняя скорость;

$Q$  — расход газовой смеси;

$r$  — радиус отверстия горелки.

Приведем график нормальных скоростей пламени в смесях различного состава некоторых газов с воздухом из работы Ф.Смита <sup>(77)</sup> (рис. 82).

Интересно отметить, что максимальная скорость соответствует не стехиометрическим смесям, но смесям более богатым горючим газом.

Приводим еще аналогичный график для кислородных смесей, полученный Чепменом <sup>(83)</sup> (рис. 83). Он очень похож на предыдущий, но скорости кислородных смесей почти в два раза больше.



Невольно обращает на себя внимание тот факт, что, за исключением водорода, скорости для предельных смесей у концов кривых почти для всех газов одинаковы и примерно равны 20 см/сек. Пеймен<sup>(84)</sup> своими исследованиями показал, что это верно для большинства газовых смесей.

В табл. 76 даны скорости распространения пламени у пределов.

*Таблица 76*

**Скорости распространения пламени у пределов**

Наименование горючего газа	Нижний предел скорость в см/сек.	Верхний предел скорость в см/сек.
Метан . . . . .	23,3	19,1
Этан . . . . .	18,1	19,7
Пропан . . . . .	20,8	20,3
Бутан . . . . .	20,1	20,3
Пентан . . . . .	20,2	20,2
Окись углерода . . . . .	19,5	19,4

Численные результаты, получаемые по методу бунзеновской горелки, повидимому не зависят от скорости истечения смеси. При больших скоростях получается длинное, узкое пламя и наоборот. Смит установил почти полное постоянство скорости пламени в пределах от начинающегося проскока пламени и до его задувания (смеси пропан — воздух 4,57%, диаметр горелки 9,60 мм, и светильный газ — воздух 17,53%, диаметр горелки 2,75 мм).

Уббелоде и Келлиker<sup>(78)</sup> установили то же для водородных смесей, причем они почти доходили до скоростей, при которых течение газа становится турбулентным. Они же пришли к заключению, что на скорость пламени влияет диаметр отверстия горелки, причем с малыми отверстиями ошибка больше, чем с большими. Такие же результаты получили и другие исследователи. Это уже является недостатком метода, суживающим его применимость.

Причина ошибок заключается в том, что, как показали наблюдения, основание пламени всегда немного больше отверстия горелки (на 1 мм и более). Для маленьких горелок, например 2,75 мм, это превышение достигает даже 36%. Поэтому Смит советует пользоваться горелками не менее 4 мм в диаметре, тогда получаются результаты, которые наименее зависят от условий эксперимента.

Наиболее надежные результаты дают смеси, сгорающие с максимальной и близкими к ней скоростями.

Таким образом, хотя описанный метод прост и удобен, но применимость его несколько ограничена.

### **Метод определения нормальной скорости горения газовых смесей в мыльном пузыре**

Если произвести воспламенение внутри взрывчатой смеси, например посредством электрической искры, то во все стороны от точки воспламенения распространяется горение и при этом поверхность воспламенения будет иметь сферическую форму.

Если измерить скорость распространения этой поверхности, то мы получим некоторую величину, которую обозначим  $v_s$ . Это не будет нормальная скорость воспламенения, под которой подразумевается скорость распространения горения относительно неподвижного газа, так как к ней прибавится скорость, которая получается вследствие расширения сгоревших газов, которую, однако, всегда можно учесть. Стивенс первый разработал метод, основанный на этом принципе. <sup>(79)</sup>

В дальнейшем некоторые улучшения в методику внес Флок. <sup>(80)</sup> Методика сводится к следующему. На конце стеклянной трубки (рис. 84) выдувается мыльный пузырь, содержащий исследуемую газовую смесь. Его раздувают до тех пор, пока горизонтальный диаметр не сделается равным 9 см. Размер проверяется по величине тени, отбрасываемой им на шкалу, вычерченную в увеличенном масштабе. Кольцо, изображенное наверху рисунка, сделано из золотой проволоки и служит для поддержки пузыря во время опыта.

Раздутый таким образом пузырь имеет почти правильную сферическую форму, если не считать той части, которая прилегает к трубке выше кольца. Электроды с искровым промежутком устанавливаются заранее так, чтобы, когда пузырь будет раздут, искровой промежуток приходился бы как раз в его центре.

Когда искра проскакивает в искровом промежутке, вокруг него образуется шаровидное пламя, которое непрерывно растет, пока не воспламенится вся взрывчатая смесь. По мере роста пламя сохраняет свою шаровидную форму, которая немного нарушается у поддерживающего кольца и электродов. Мыльная пленка сперва растягивается, а затем лопается, не оказывая значительного сопротивления продвижению пламени. Таким образом, взрыв протекает при постоянном давлении. При этом не наблюдается изменения формы шара от конвекции, за исключением случаев очень медленно горящих смесей.

Явление взрыва можно сфотографировать на киноленту, но для анализа процесса удобнее снять пламя на непрерывно движущуюся фотопленку, находящуюся на барабане, вращающемся с постоянной и известной скоростью. Съемка производится через щель, расположенную на уровне искрового промежутка. Таким образом, получается снимок в виде освещенного пространства между двумя сходящимися под острым углом линиями (рис. 85).

Для большинства смесей стороны этого угла почти прямые, что доказывает, что поверхность воспламенения передвигается с постоянной скоростью.

Эта скорость  $v_s$  может быть вычислена по углу  $\alpha$  между линиями, ограничивающими на снимке засвеченную область пленки, коэффициенту  $m$ , равному отношению линейных размеров объекта и изображения, и  $F$  — скорости движения фотопленки:

$$v_s = mF \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2}$$

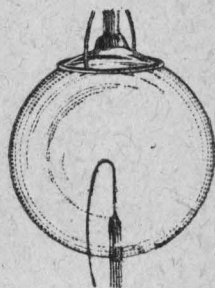


Рис. 84.

Затем измеряют диаметр сферы продуктов сгорания, который будет равен расстоянию между границами засвеченной области в том месте, где они становятся параллельными (учтя, конечно, коэффициент увеличения). Этот диаметр оказывается больше первоначального диаметра пузыря.

Отношение объема продуктов сгорания к первоначальному объему газовой смеси, т. е. к объему пузыря, определяет степень расширения смеси  $E$ , так как она сгорает при постоянном давлении. Если  $r$  — первоначальный радиус пузыря до зажигания и  $R$  — максимальный радиус пламени, вычисленный на основании измерения на снимке, то:

$$E = \frac{(mR)^3}{r^3}$$

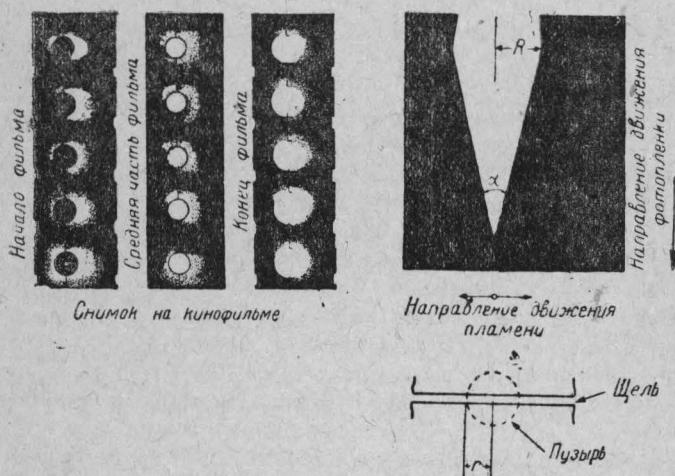


Рис. 85.

Определив  $E$ , можно вычислить нормальную скорость горения по уравнению:

$$v = \frac{v_s}{E}$$

Одним из недостатков метода с мыльным пузырем является невозможность работать с сухими газовыми смесями. Флок показал, что при выдувании пузыря очень быстро устанавливается равновесие с парами, получающимися из мыльной пленки, и даже с упругостью паров во внешней атмосфере. При  $25^\circ$  содержание водяного пара внутри пузыря получается 2,69% по объему. Чтобы сделать упругость насыщенного пара не зависящей от упругости пара в окружающей атмосфере, Флок производил опыты в большой комнате, в которой поддерживалась постоянная температура и влажность, равная 2,69%.

Присутствие влажности особенно сказывается при работе со смесями, содержащими окись углерода, так как присутствие влаги до некоторого предела ускоряет горение.

Для того чтобы иметь возможность менять в небольших пределах давление и температуру, Флок производил опыты также с пузырем, выдутым в стеклянной бомбе. Он пользовался, например, для этого пятилитровой колбой.

Несмотря на то, что горение происходит в закрытом пространстве, первое время давление так медленно увеличивается, что по первым его стадиям можно определить нормальную скорость. На рис. 86 изображен снимок, произведенный в металлической бомбе со стеклянной вставкой, через которую производилось фотографирование. На фотографии видно, что у вершины угла стороны идут почти прямолинейно, затем искривляются.

Эллис<sup>(81)</sup> производил воспламенение в центре бомбы диаметром 130 мм с боковым отверстием, которое было затянуто зачерненной мыльной пленкой. Она служила как бы очень чувствительным манометром. При поджигании смеси окиси углерода с воздухом Эллис

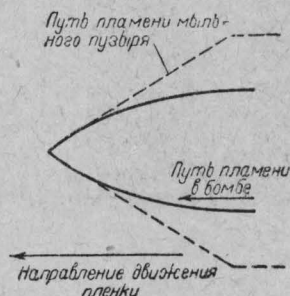


Рис. 86.

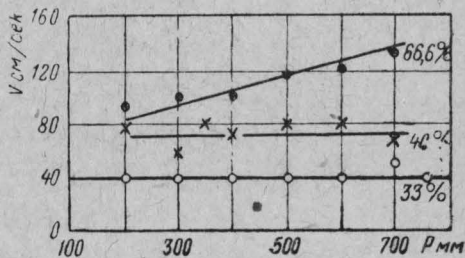


Рис. 87.

заметил, что пламя успевает пройти  $\frac{1}{5}$  всего своего пути, прежде чем можно было заметить какое-нибудь движение пленки. После воспламенения в течение 5 миллисекунд заметного нарастания давления не было, но уже после 5 миллисекунд пленка лопалась.

Пользуясь методом мыльного пузыря, образованного внутри бомбы, Стивенс<sup>(85)</sup> показал, что для кислородных смесей различных газов нормальная скорость горения при начальной комнатной температуре не зависит от давления в пределах от 200 до 2 530 мм.

Воронков и Соколик, исследуя нормальную скорость горения смесей окиси углерода с кислородом, нашли, что она не зависит от давления, если количество кислорода в смеси не превышает 40 %.

Для более богатых смесей они нашли линейную зависимость скорости от давления (рис. 87).

Влияние начальной температуры горючей смеси на нормальную скорость горения исследовано было Пассауером.<sup>(86)</sup> Он установил, что нормальная скорость горения для смесей:  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и др. пропорциональна квадрату абсолютной температуры:  $v = \kappa T^2$ .

С этим в резком противоречии находились результаты Таммана и Тиле<sup>(87)</sup>, получивших уравнение для смесей, содержащих 52%  $\text{CO}$ :

$$v = baT^{3/4}$$



В уравнении Таммана и Тиле постоянная  $a = 1,02$ ;  $b = 8$ .

Воронков и Соколик своими работами подтвердили результаты Пассауэра (рис. 88).

На рис. 88 по оси абсцисс нанесены  $\lg v$ , а по оси ординат  $\lg T$ . Если уравнение  $v = kT^2$  прологарифмировать, то получим:  $\lg v = 2\lg T + \lg k$ .

Уравнение относительно переменных  $\lg v$  и  $\lg T$  первой степени, следовательно, они должны дать в системе координат прямую линию. Так как угловой коэффициент равен 2, то тангенс угла  $\varphi$  наклона линии к оси ординат должен равняться 2. Это легко проверить на сплошных линиях, проведенных на графике.

Данные эксперименты достаточно убедительно подтверждают правильность данной Пассауэром формулы.

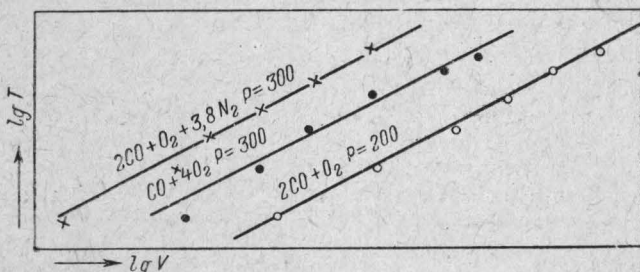


Рис. 88.

Следует отметить, что Пассауэр и Тиле пользовались методом бунзеновской горелки. Воронков и Соколик изучали распространение пламени в трубах, что, как будет показано ниже, не дает собственно нормальной скорости горения.

## 2. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПЛАМЕНИ В ТРУБАХ

Очень удобным практически методом изучения распространения пламени является наблюдение за движением пламени в трубах, наполненных горючей смесью. Метод этот осуществляется, главным образом, в трех вариантах: а) в открытой с одного конца трубе, причем зажигание производится у закрытого конца; б) в открытой с одного конца трубе, причем зажигание производится у открытого конца; в) в закрытой с обоих концов трубе.

Применялись и другие варианты, например, в открытой с обоих концов трубе, но они особого значения не имеют.

Для регистрации момента прохождения пламени через определенное сечение трубы применяются в основном два метода:

1. Поперек трубы в разных ее сечениях натягиваются тонкие проволоочки, через которые пропускается ток. В момент прохождения пламени проволоочка перегорает; момент прекращения тока отмечается каким-либо электрическим прибором, например ламповым хронографом.

2. Метод фоторегистрации, в настоящее время наиболее употребительный.

Сущность последнего метода ясна из рис. 89.

Опыт производится в металлической трубке, в которой для наблюдения сделаны продольные прорезы, герметически закрытые стеклянными пластинками. На нашем рисунке трубка повернута этими прорезами вверх. Во время опыта, конечно, она поворачивается окнами к фотоаппарату.

Внутри фотографического аппарата находится барабан диаметром 15 см, сидящий на оси. На его цилиндрической поверхности расположена фотографическая пленка. Аппарат устанавливается так, что на ширине пленки укладывается изображение всех окон трубки. Барабан электромотором приводится во вращение, скорость которого от 10 до 4000 об./мин. При помощи набора шестерен и реостата регулируется скорость вращения барабана. Число оборотов измеряют тахометром. Зажигание производится электрической искрой, проскакивающей между шариками у левого конца трубки. Сперва из трубки выкачивают воздух, а затем ее наполняют смесью газа определенного состава до желаемого давления.

Если привести барабан во вращение и воспламенить смесь, то на пленке получится след от фронта пламени. Если пламя в трубке рас-

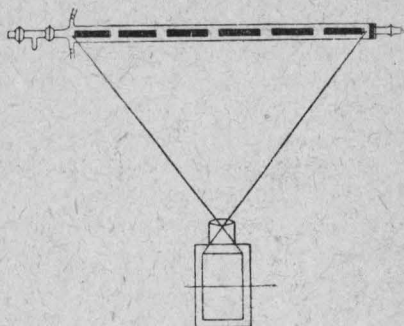


Рис. 89.



Рис. 90.

пространяется слева направо, то на пленке светлая граница будет передвигаться справа налево. Предположим, что барабан вертится так, что верхняя часть его движется по направлению трубки. Тогда, вследствие сложения движений, мы получим снимки, изображенные схематически на рис. 90. При равномерном движении пламени, светлая граница будет перемещаться по прямой наклонной линии (рис. 90, а). Зачерненная на схеме часть будет темная, остальная — светлая. Вертикальные линии, изображенные на светлой части схемы, это тени от промежутков между окнами. Чем скорее распространяется пламя, тем меньший угол будет давать светлая граница с горизонтальным направлением. Зная скорость барабана и измерив угол наклона линии, нетрудно определить скорость распространения пламени.

Если движение ускорится, то получится картина, изображенная на рис. 90, б. На рис. 90, в равномерное движение пламени сначала замедлилось, а потом пламя стало двигаться назад. На рис. 90, г остановка пламени — линия переходит в вертикальную. Обычно можно вначале наблюдать еще одну деталь, изображенную на рис. 90, д. Кружок — это изображение искры; далее линия идет почти вертикально и затем переходит в наклонную. Эта фотография дает понятие о так называемом периоде индукции. Реакция началась, но продолжается некоторое время (очень короткое) почти в одной точке и лишь затем начинается распространение пламени, дающее на снимке наклонную прямую линию.

В случае очень больших постоянных скоростей пламени, т. е. при явлениях детонации, светлая граница будет прямой, наклоненной под очень небольшим углом к горизонтальному направлению.

Бон считал наиболее правильным проводить исследования в открытой с одного конца трубке, причем зажигание производить у за-

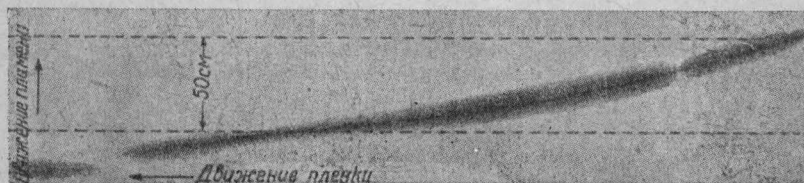


Рис. 91.

крытого конца. Так получен, например, очень хороший снимок распространения пламени в смеси окиси углерода с воздухом (рис. 91). Действительно, на снимке след фронта пламени представляет собой почти прямую линию, а скорость распространения пламени равна 20 см/сек.

Бон считал, что при зажигании с открытого конца, как это делали Малар и Ле-Шателье и другие, происходит движение газа к открытому концу трубки, а это несомненно влияет на скорость распространения горения. Однако, при зажигании у закрытого конца это явление должно иметь место еще в большей степени и меньше всего сказываться в закрытой с обоих концов трубке.

Для того, чтобы можно было изучать влияние давления и температуры, в Ленинградском институте химической физики был разработан оригинальный метод, который по существу является вариантом метода зажигания у открытого конца трубки. Схема прибора дана на рис. 92.

Прибор состоит из трубки, помещенной в печь. На рисунке эта трубка нарисована короткой, на самом деле она имеет длину 40 см. На конце трубки, выступающем из печи, устроен искровой промежуток, далее кран, отверстие которого равняется просвету трубки, и, наконец, большой сосуд объемом 70 л. Он наполнен воздухом до давления, равного давлению в трубке. Этот сосуд представляет собой как бы искусственную атмосферу. Емкость его настолько велика (она,

примерно, в 80 раз больше трубки), что газы свободно могут в нем расширяться. Во время опыта поворотом крана этот сосуд соединяется с трубкой, при этом давление в трубке заметно не повышается. Наверху рисунка указаны приборы, служащие либо для высушивания, либо для насыщения влагой исследуемых смесей. Меньший шар служит для того, чтобы в нем можно было бы заранее приготовить смесь и затем быстро впустить ее в эвакуированную трубку. Это давало возможность проводить исследования на границе самовоспламенения.

Воронков и Соколик<sup>(82)</sup> проводили опыты также и в закрытой с обоих концов трубке, наблюдая первые стадии горения, т. е. равномерное распространение пламени. В дальнейшем скорость могла изменяться, получались отбросы, вибрации и т. д. Для лучшего наблю-

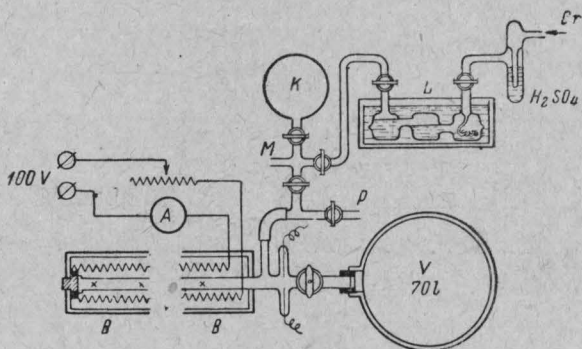


Рис. 92.

дения происходящих в трубке процессов горения, по всей длине электропечи делают прорезы, дающие возможность фотографировать движущееся в трубке пламя. Реакционная трубка обычно делается из прозрачного материала, которым в большинстве случаев служит стекло. Если же исследования необходимо проводить в металлической трубке, то в ней делают окна, герметически закрытые толстыми стеклянными пластинками (рис. 89).

### 3. ВЛИЯНИЕ ДИАМЕТРА ТРУБ НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ

#### Предохранительные сетки Дэви

Влияние диаметра трубки на скорость распространения пламени в смесях метана с воздухом можно видеть на рис. 93.

Исследования скорости горения в трубках различного диаметра (Ковард и Гартвелл) показали, что с увеличением диаметра трубок скорость горения увеличивается сначала быстро, а затем все медленнее и медленнее. Так идет дело до диаметра 15—20 см; при больших диаметрах скорость опять начинает быстро увеличиваться (рис. 94). Причина этого второго увеличения скорости лежит в конвекционных токах, вытягивающих фронт пламени. Измерив по фотографиям площадь фронта пламени, Ковард и Гартвелл показали, что отношение



скорости к поверхности, т. е. объем газовой смеси, сгорающей в единицу времени на единицу поверхности фронта, остается неизменным. Эту величину они назвали «фундаментальной скоростью пламени».

Если при увеличении диаметра трубки скорость распространения горения увеличивается до некоторого предела, то при уменьшении

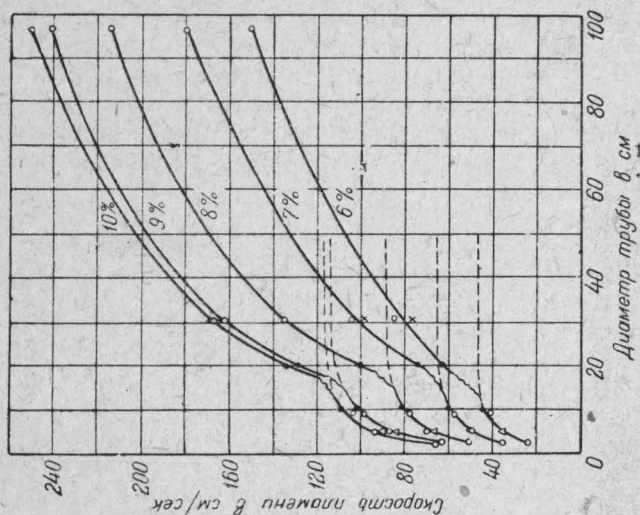


Рис. 94.

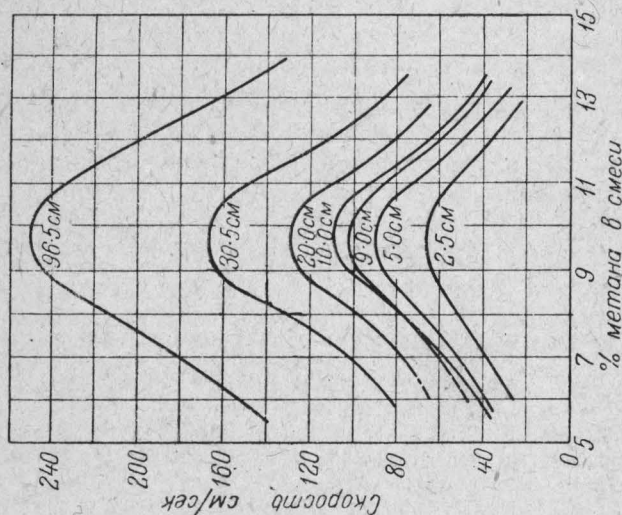


Рис. 93.

диаметра она быстро уменьшается и при некотором малом диаметре горение в трубке совершенно прекращается.

Такое угасание пламени происходит, если на пути его встречается отверстие небольшого размера, щель или же сетка.

Явление это наблюдал еще Дэви и применил его для устройства безопасных ламп, употребляемых в рудниках, атмосфера которых со-

держит горючий рудничный газ, состоящий, главным образом, из метана (рис. 95).

В этой лампе пламя отделено от наружного воздуха частой металлической сеткой. Если с такой лампой войти в помещение, воздух которого содержит взрывчатую или горючую смесь, то пламя лампы ее не подожжет.

В сетке должно быть около 144—190 отверстий на 1 см<sup>2</sup>. Лучше делать сетки медными.

Оказывается, уже по виду пламени лампы Дэви можно судить о том, насколько опасна концентрация в воздухе горючих газов (рис. 96 и табл. 77).

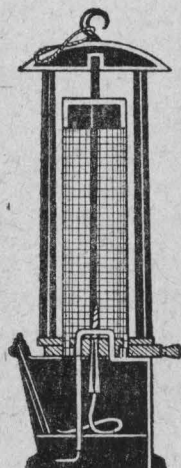


Рис. 95.

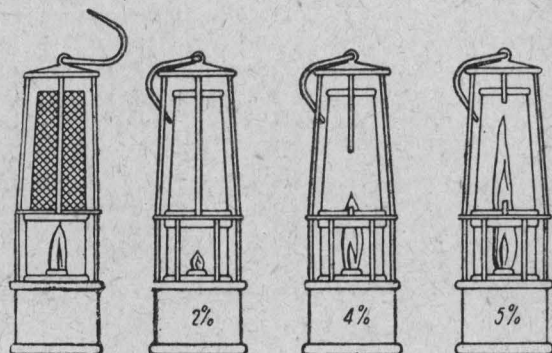


Рис. 96.

Таблица 77

Состояние пламени в лампе Дэви	Воздух около лампы	Степень опасности
<p>А. 1. Пламя лампы становится длиннее на несколько мм, и конец его слегка заостряется</p> <p>2. Пламя становится еще длиннее, горение происходит неровно, лампа начинает коптить, а кончик пламени изгибается и принимает красный оттенок</p>	<p>В воздухе немного горючих газов</p> <p>Концентрация горючих газов увеличивается</p>	<p>Опасности нет</p> <p>Опасности еще нет</p>
<p>Б. 1. Отмеченные выше явления происходят интенсивнее. Вошедшие в лампу горючие газы воспламеняются, образуя сияние, напоминающее венчик. Пламя лампы гаснет, но сияние можно еще заметить в течение небольшого промежутка времени</p> <p>2. Сетка разогревается и начинает накаливаться</p>	<p>Горючие пары и газы начинают давать с кислородом воздуха взрывчатую смесь</p> <p>Взрывчатая смесь налицо</p>	<p>Опасность появляется</p> <p>Опасность большая</p>
<p>В. 1. Явления те же, только после того, как погаснет лампа, сияние продолжается более короткий промежуток времени</p>	<p>Так много горючих паров и газов, что нехватает кислорода воздуха для его сгорания</p>	<p>Опасность взрыва и наличие отравляющих веществ</p>

Конечно, только те безопасные лампы годятся, сетки которых целы, не прогорели и не заржавлены.

Кроме того, они не действительны для взрывчатой смеси паров сероуглерода с воздухом, а также для водородных смесей.

На том же принципе, как и лампа Дэви, устроены различные безопасные в пожарном отношении резервуары для хранения горючих огнеопасных жидкостей.

Вместо сеток с тем же успехом можно пользоваться металлическими пластинками с мелкими отверстиями. Праусниц<sup>(111)</sup> предлагает в предохранительные трубки вместо металлических сеток помещать пористые перегородки из кварцевой или стеклянной массы. Чем мельче диаметр пор этой массы, тем лучше задерживается взрыв. Так как, согласно последним работам, взрыв связан с цепными реакциями, которые легко обрываются на поверхности, то и это обстоятельство при мелких порах влияет на свойство пористой массы задерживать взрыв. Если поместить в предохранительную трубку не одну перегородку, а две (рис. 97), то предохранительные свойства такой трубки возрастают.

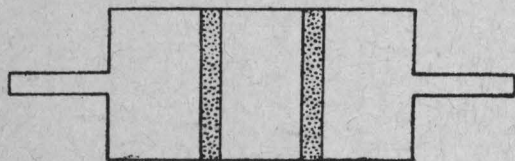


Рис. 97.

При диаметре пор первой перегородки около 100  $\mu$ , а второй около 35  $\mu$  предохранительная трубка с двумя пористыми перегородками

задерживала даже взрыв гремучей смеси водорода с кислородом в объемных отношениях  $H_2 : O_2$  как 1 : 0,8.

В. Канвэй<sup>(106)</sup> предлагает для локализации взрыва в трубке просто плотно поместить в нее пористый камень, который благодаря своим порам задержит взрыв.

Медная сетка не может задерживать взрыв гремучей смеси  $H_2 + O_2$ .

Диксон<sup>(112)</sup> в фабрично-заводском производстве предлагает по пути проходящих горючих газов ставить предохранительную, так называемую взрывную камеру.

Она представляет собой цилиндрический сосуд из чугуна или свинца, заполненный кусками кремнезема и закрытый сверху свинцовой крышкой. Ту часть газопровода, в которой можно ожидать появления взрывчатой смеси, приключают к верхней половине цилиндра.

От нижней части цилиндра отходит вторая газоотводная трубка.

Если в газоотводной трубке появляется гремучая смесь и пламя попадает во взрывную камеру, то, как показали поставленные Диксоном опыты, в камере происходит взрыв, свинцовая крышка срывается этим взрывом, но огонь не передается дальше.

На этом же принципе построены другие разнообразные предохранители. Остановимся еще на двух приборах.

У нас в СССР для защиты бензиновых резервуаров от взрыва применяются предохранители Багрин-Каминского, состоящие из трех латунных трубок, вложенных одна в другую. Нефтескладстрой выпускает особые огневые коробки, назначение которых — локализовать

взрыв, который может возникнуть при переливании огнеопасных жидкостей. В этих коробках помещена скрученная в спираль латунная лента.

Для испытания предохранителей германской фирмой Гербет сконструирован специальный аппарат. Он состоит из большого цилиндрического сосуда *A* (рис. 98), к которому присоединена труба *B* посредством болтов с барашками. В отверстие фланца *e* вкладывается втулка *c* и в нее испытуемый предохранитель *D*. Посредством фланца *d* и болтов с гайками *f* присоединяется резервуар *C*, имеющий сверху открытое отверстие *E*. Фланец *d* изображен отдельно с правой стороны рисунка. Соединения втулки и предохранителя с фланцами уплотнены посредством асбестовых прокладок. В сосуде *A* сделан люк *F*, который закрывается кружком картона *b*. Картон прижимается пружинящим кольцом *d*, прикрепленным к аппарату посредством цепи.

Взрывчатая смесь образуется в карбюраторе, в который по трубке поступает бензин. Компрессор прогоняет воздух через карбюратор и далее по трубке *H*<sub>1</sub>, через кран *G*<sub>1</sub> в резервуар *A* и затем через кран *G*<sub>2</sub> и трубку *H*<sub>2</sub> в резервуар *C*. Резиновая трубка *H*<sub>3</sub> дает возможность отделить сосуд *C*. Наполнение аппарата производится в течение 1 минуты по песочным часам. Затем краны *G*<sub>1</sub> и *G*<sub>2</sub> закрываются и к отверстию *E* подносится пламя.

В резервуаре *C* происходит вспышка. Если предохранитель дает проскок, то в резервуаре *A* происходит взрыв, силой которого выбрасывается картон *b* вместе с кольцом *a*. Зажигание можно производить также электрической искрой. Для этого в сосуде сделано углубление (на рисунке не изображено), в которое ввинчивается зажигательная свеча. Перемена испытуемых предохранителей производится довольно быстро. Это дает возможность заводам испытывать каждый выпускаемый предохранитель. Однако, аппарат имеет серьезный недостаток. Концентрация взрывчатой смеси, с которой производят испытания, остается совершенно неопределенной и нет никакой уверенности, что предохранитель не даст проскока с более взрывчатой смесью.

До последнего времени действие всех этих защитных приспособлений объяснялось большой теплопроводностью металла, вследствие которой теплота быстро уходит от места прикосновения пламени к холодным частям, а горящие газы охлаждаются ниже температуры воспламенения. В результате этого процесса пламя гаснет.

Поэтому для изготовления подобных предохранителей употреблялась медь, как металл, имеющий после серебра высшую теплопроводность, или же латунь, являющаяся также хорошим проводником тепла. Однако, Гольм в 1932 г. непосредственными опытами показал, что теплопроводность стенок трубки здесь не играет большой роли. Его опыты показали, что при увеличении теплопроводности в 460 раз предельный диаметр трубки увеличивается только на 2,6%.

Теорию затухания пламени при прохождении через узкие отверстия Гольм основал на идее Тайлор — Джонса, Моргана и Уилера (199).

Теория эта заключается в том, что для каждого газа существует некоторый предельный минимальный объем, который должен быть нагрет до температуры воспламенения, чтобы пламя могло распространяться дальше. В противном случае оно потухает, так как, бла-



годаря теплоотдаче, температура его понизится так, что станет ниже температуры воспламенения. Погасание пламени в узких трубках происходит не потому, что тепло поглощается стенкой, а потому, что фронт пламени изгибается, благодаря этому увеличивается его поверхность, а следовательно и теплоотдача (рис. 99).

Тепловой баланс для этого явления можно вычислить следующим образом.

Допустим, что скорость распространения пламени будет  $v$ ;

$D$  — диаметр трубки;

$Q$  — теплотворная способность, вычисленная на единицу объема газовой смеси;

$d\tau$  — некоторый промежуток времени.

Тогда объем газа, сгоревшего в единицу времени, будет равен площади поперечного сечения трубки, умноженной на  $v$ , а за время  $d\tau$  еще умноженной на  $d\tau$ , т. е.:  $\pi r^2 v d\tau$ .

Здесь  $r$  — радиус полусферического фронта пламени, который приблизительно равен радиусу трубки.

Количество теплоты, выделившейся за это время, равно:  $\pi r^2 v Q d\tau$ .

Расход тепла состоит из двух частей: 1) тепло, пошедшее на нагревание продуктов горения, и 2) тепло, отданное свежей газовой смеси.

Обозначим: температуру пламени буквой  $T$ , начальную температуру газовой

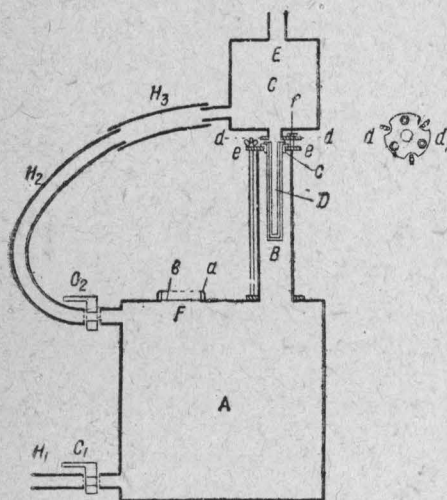


Рис. 98.

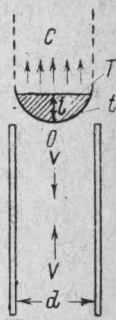


Рис. 99.

смеси  $\theta$ , среднюю теплоемкость продуктов горения между температурами  $T$  и  $\theta$  через  $c_p$ .

Тогда количество тепла, пошедшего на нагревание продуктов горения, будет равняться:

$$\pi r^2 v d\tau c_p (T - \theta)$$

Обозначим температуру воспламенения газовой смеси  $t$ , коэффициент теплопроводности  $\lambda$ , градиент температуры (т. е. падение температуры на единицу длины)  $-\frac{dT}{dR}$ .

Тогда количество теплоты, прошедшее за промежуток времени  $d\tau$  вследствие теплопроводности через полусферическую поверхность воспламенения, будет:

$$-2\pi r^2 \lambda \left| \frac{dT}{dR} \right|_{R=r} d\tau \dots \dots \dots (1)$$

Здесь —  $\left| \frac{dT}{dR} \right|_{R=r}$  значение градиента на поверхности воспламенения. Вычислим это значение. В теории теплопроводности <sup>(118)</sup> выводится следующее уравнение для передачи тепла на сферической поверхности:

$$-\lambda \frac{dT}{dR} = \frac{C}{R^2} \dots \dots \dots (2)$$

$C$  — величина постоянная <sup>(88)</sup>.

Чтобы определить  $C$ , напишем уравнение в виде  $-\lambda dT = \frac{CdR}{R^2}$ .

Отсюда

$$-\lambda \int dT = C \int \frac{dR}{R^2} \quad \text{или} \quad -\lambda T = -\frac{C}{R} + C_1 \dots \dots \dots (3)$$

Чтобы найти  $C$  и  $C_1$  дадим один раз для  $R$  значение  $r$ , а  $T$  сделаем равным  $t$  (температура воспламенения), а затем  $R = \infty$ , а  $T = \theta$  (температура свежего газа). Получим два равенства:

$$-\lambda t = -\frac{C}{r} + C_1 \quad \text{и} \quad -\lambda \theta = C_1$$

Отсюда

$$-\lambda t = -\frac{C}{r} - \lambda \theta \quad \text{и} \quad C = \lambda(t - \theta)r \dots \dots \dots (4)$$

Подставив  $C$  в уравнение (2) при значении  $R = r$ , получим

$$-\lambda \left| \frac{dT}{dR} \right|_{R=r} = \frac{\lambda(t - \theta)r}{r^2} = \frac{\lambda(t - \theta)}{r} \dots \dots \dots (5)$$

На основании (5), получим из (1) количество теплоты, теряющееся через теплопроводность

$$\frac{2\pi r^2 \lambda(t - \theta) d\tau}{r} = 2\pi r \lambda(t - \theta) d\tau \dots \dots \dots (6)$$

Весь тепловой баланс выразится следующим уравнением:

$$\pi r^2 v Q d\tau = \pi r^2 v c_p (T - \theta) d\tau + 2\pi r \lambda(t - \theta) d\tau \dots \dots \dots (7)$$

Сокращая, получим:

$$rvQ = rv c_p (T - \theta) + 2\lambda(t - \theta)$$

Отсюда

$$r = \frac{2\lambda(t - \theta)}{v[Q - c_p(T - \theta)]} \dots \dots \dots (8)$$

а диаметр

$$D = \frac{4\lambda(t - \theta)}{v[Q - c_p(T - \theta)]} \dots \dots \dots (9)$$

Ввиду отсутствия точных величин для теплопроводности газов и условного характера понятия температуры воспламенения, числа, получающиеся для предельного диаметра, значительно отличаются от чисел, полученных опытом, но порядок чисел получается правильный.

Таким образом, формула (9) дает предельный диаметр трубки, ниже которого взрыв не распространяется.

#### 4. ТИПЫ ГОРЕНИЯ С ПЕРЕМЕННОЙ СКОРОСТЬЮ И ДЕТОНАЦИЯ

Выше были рассмотрены те случаи, когда при горении газовых смесей пламя распространяется с постоянной скоростью. Там же были указаны условия, при которых происходит такое горение. Теперь перейдем к рассмотрению других типов горения, именно: горение с отбросами, вибрация пламени, горение с постоянно увеличивающейся скоростью, и, наконец, детонация.

В закрытой с обоих концов трубе распространение горения с постоянной скоростью наблюдается только в исключительных случаях и, если длина трубы достаточно велика, то характер горения всегда в конце концов изменяется.

Для изучения горения в закрытых трубах обыкновенно применяется описанный уже раньше (стр. 249) метод фотографирования пламени на движущуюся пленку, предложенный впервые Диксоном.

Рассмотрим теперь различные типы горения, изученные по этому методу.



Рис. 100.



Рис. 101.

Момент включения тока и появления искры обыкновенно не совпадает с началом распространения пламени. Пламя несколько запаздывает, проходит некоторое время, в течение которого развивается процесс горения. Этот промежуток времени называется задержкой во времени или индукционным периодом, о котором мы говорили уже раньше. Этот период особенно продолжителен и характерен в случае горения углеводородов (<sup>99</sup>) (рис. 100).

Рисунок относится к горению смеси состава  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$  в трубе при начальном давлении 200 мм. Период индукции здесь равен приблизительно одной миллисекунде.

Далее следует начальная фаза, во время которой фронт пламени продвигается или с непрерывно возрастающей скоростью, или же скорость некоторое время остается постоянной. Если скорость после возникновения пламени постепенно увеличивается, то обыкновенно через некоторое время она опять уменьшается и происходит остановка (см. место рис. 100, отмеченное стрелкой). Причину этой остановки Пайман объясняет следующим образом. Сначала пламя

распространяется только по оси трубки, не касаясь стенок. Затем оно постепенно расширяется и в момент прикосновения к холодной стенке происходит сильная теплоотдача и скорость уменьшается. Иногда в этот же момент или позднее можно наблюдать отбросы пламени назад (рис. 101).

Диксон объясняет отбросы пламени встречей фронта пламени с отраженной от конца трубки звуковой волной.

Однако, Соколик, нанеся на свои снимки ход звуковой волны (см. пунктирную линию на рис. 101), показал на целом ряде случаев, что место отброса не совпадает с местом их встречи и что звуковая волна совершенно не производит разрушения фронта пламени. Кроме того, является непонятным, как звуковая волна с бесконечно малым смещением частиц может дать конечное смещение фронта пламени.

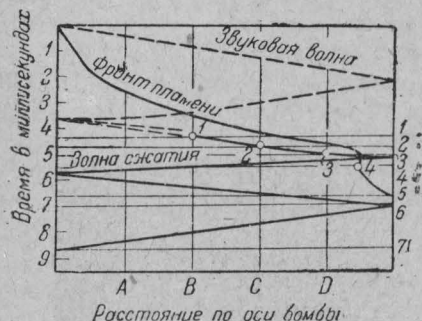


Рис. 102.

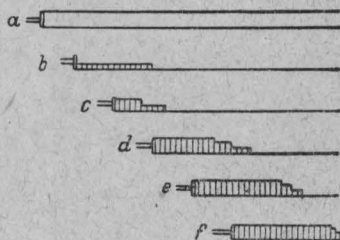


Рис. 103.

Объяснение явления отброса было найдено при изучении распределения давления при движении пламени. Киркби и Уилер, <sup>(218)</sup> измеряя давления манометром в конце трубки, противоположном месту зажигания, нашли, что давление повышается по мере движения пламени и достигает максимума, когда пламя достигает конца трубки. Гунн и Броун произвели опыты, установив манометры в различных точках трубки. Они нашли, что максимум давления распространяется несколько позади фронта пламени. Образование его понятно как следствие сильного нагревания и расширения сгоревших газов.

Схема распространения волны сжатия по Гунну и Броуну дана на рис. 102.

Распространение фронта пламени идет слева направо. За фронтом пламени движется волна сжатия (точки 1, 2, 3). Далее она обгоняет фронт пламени, отражается от конца трубки и возвращается назад. При ее встрече с фронтом пламени получается отброс. Затем волна сжатия отражается несколько раз от обоих концов трубки и, наконец, давление выравнивается. Волна сжатия подобна звуковой волне, но с конечным смещением частиц. Такая волна может произвести механическое действие — сдвиг газовой массы.

Беккер так описывает механизм возникновения ударной волны. <sup>(100)</sup>

Ударная волна складывается из элементарных волн сжатия. Элементарную волну сжатия надо представить себе как результат сгорания



некоторого тонкого слоя смеси. При сгорании происходит расширение, благодаря которому и в ту и в другую сторону распространяются элементарные волны сжатия. Доходя до концов трубки, они отражаются. Каждая такая волна сжатия подобна поршню, адиабатически сжимающему перед собой газ. Газ от сжатия нагревается, и каждая следующая волна уже идет по газу с более высокой температурой, а потому скорость ее будет больше. Последующие элементарные волны нагоняют предшествующие и в конце концов получается значительный перепад давления, который и представляет собой ударную волну. Беккер иллюстрирует это следующей схемой (рис. 103).

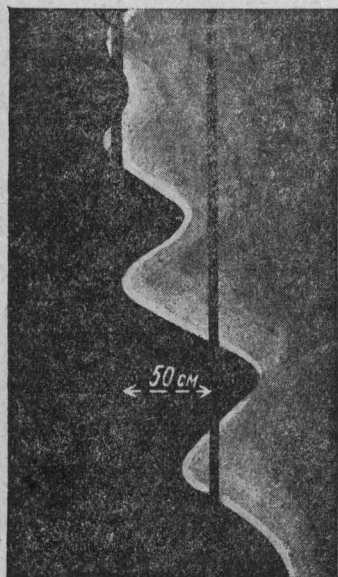


Рис. 104.

На рисунке изображена трубка с поршнем *a*. Поршень дал толчок и распространяется волна, давление в которой изображается условно толщиной полоски *b*. Поршень на рисунке при толчке передвинулся направо, так как фронт пламени также движется вправо, хотя со скоростью меньшей, чем волна. При новых последовательных движениях поршня образуются новые волны (*c*, *d*, *e* и *f*), которые постепенно нагоняют первую и получается в сумме значительный перепад давления.

При встрече волны с фронтом пламени после отражения от конца трубки может получиться отброс пламени назад.

Периодические отбросы пламени то в ту, то в другую сторону, образующиеся вследствие действия на фронт пламени ударных волн, отраженных от обоих концов трубки, при некоторых смесях и при определенных длинах вызывают вибрацию пламени (рис. 104). Длина отброса при этом иногда может достигать даже до 0,5 м.

Иногда несгоревший газ настолько нагревается вследствие прохождения волн сжатия, что происходит воспламенение свежей смеси впереди фронта пламени.

### Детонация в газовых смесях

Явление детонации в газовых смесях было открыто в 1881 г. Бертло и Виейлем и независимо от них Малларом и Ле-Шателье.

Явление заключается в том, что в газовой смеси распространяется взрывная волна с постоянной и громадной скоростью порядка 2000—3000 м/сек. Такая волна может образоваться сама собой при любом способе воспламенения в закрытых трубках. Ее можно также вызвать взрывом детонатора или другой волной детонации.

Бертло и Виейль наполняли газовыми смесями длинные каучуковые трубки диаметром 5—15 мм и длиной до 40 м. В двух местах сквозь трубку проходили тоненькие проволоки, включенные в цепь тока,

проходящего через хронограф. Воспламенение производилось с одного конца электрической искрой или взрывом небольшого заряда гремучей ртути. При прохождении взрывной волны через проволочки, они разрывались, и промежуток времени между двумя разрывами тока учитывался хронографом.

Проведенные Берто и Виейлем опыты со смесью водорода с кислородом показали, что скорость распространения детонационной волны примерно равна 2500 м/сек.

Диксон также много работал над изучением детонации.

Прибор, которым он пользовался, состоял из двух стальных трубок *AC* и *EF*, снабженных кранами и соединенных с длинной свинцовой трубкой (75 м), согнутой в виде спирали (рис. 105).

В точке *B* производилось воспламенение. В точках *C* и *E* — размыкание тока.

Этот прибор построен по идее Берто. Кроме того, Диксон применил для изучения детонации фотографирование пламени, распространяющегося в трубе, заполненной газовой смесью. Этот метод был описан на стр. 249. Скорость пламени определяется углом наклона границы между светлой и темной частью снимка. Чем больше скорость, тем более граница приближается к горизонтальному направлению (рис. 106).

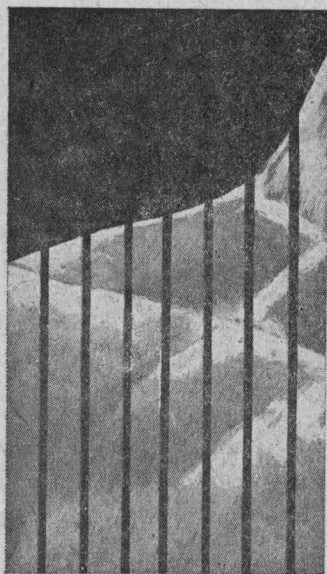


Рис. 106.

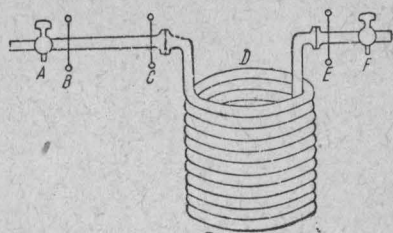


Рис. 105.

Наклонная линия, идущая налево от резкого перегиба, изображает движение волны детонации. Светлая линия, идущая направо от той же точки, — волна отдачи или ретонации. Из точек на краях рисунка, в которые попадают эти волны, исходят отраженные волны.

Детонационная волна обладает следующими свойствами:

1. Скорость установившейся детонационной волны является константой, характерной для смеси данного состава. Она почти не зависит от условий опыта, как, например, от положения трубки (горизонтального или вертикального), от материала трубки, толщины ее стенок и т. п.

2. Скорость детонации не зависит от диаметра трубки, если только он больше 15—20 мм.

3. Изменение температуры на несколько десятков градусов и давления на 1—3 атм. почти не изменяют скорости детонации.

Применение фотографического метода дало возможность установить ряд интересных деталей детонационной волны.

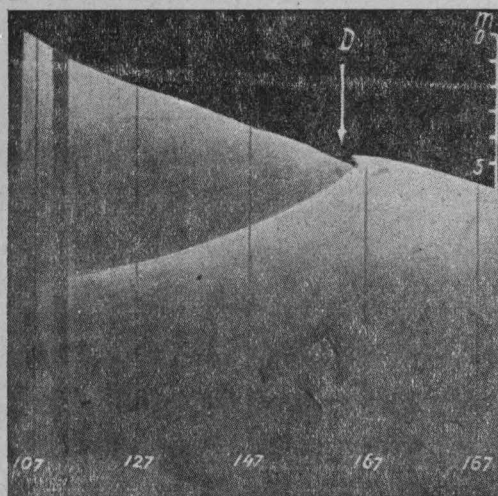


Рис. 107.

В месте возникновения детонационной волны можно заметить разрыв фронта. Это происходит от самовоспламенения газовой смеси (рис. 107).

Сама детонационная волна, как это видно на фотографии, полученной Боном и Фрезером (рис. 108), имеет волнистую структуру.

Если детонация происходит в свинцовой трубе, в которую вставлен отрезок стеклянной трубки, то по окончании опыта можно обнаружить на стенках стеклянной трубки след из свинцовой пыли в виде винтообразной линии.

Направление винтовой линии иногда бывает по

часовой стрелке, иногда против (рис. 109).

Шаг винта равен приблизительно шести радиусам, следовательно, в широких трубках он больше.

Кемпбелл рядом опытов показал, что детонационная зона состоит из «головы» и узкого «шлейфа» — хвоста и все это, продвигаясь вперед, быстро вращается подобно вихрю вдоль внутренней поверхности трубки. Это вращение называется спином детонации. Слово спин (spin) по английски значит кружение, верчение.

Чем обусловлено появление в детонационной волне спина — до сих пор еще не известно.

Развитию детонации предшествует преддетонационный период, т. е. промежуток времени, который протекает от воспламенения смеси до возникновения детонации. В это время происходит горение по всем рассмотренным выше типам: равномерное, отбросы, вибрации, ускоренное, переход же от всех этих видов горения к детонации совершается резко и в конце концов получается разгон реакции, который дает воз-

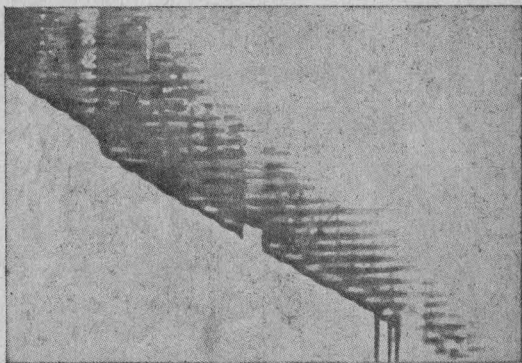


Рис. 108.

возможность образоваться детонационной волне. Продолжительность преддетонационного периода зависит от многих факторов:

1. Мощность примененного импульса. Чем мощность больше, тем преддетонационный период меньше.

2. Увеличение начального давления также сокращает преддетонационный период.

3. Повышение температуры, наоборот, как показал Лаффитт, <sup>(101)</sup> не уменьшает, как следовало бы ожидать, а увеличивает преддетонационный период. При некоторой критической температуре детонация

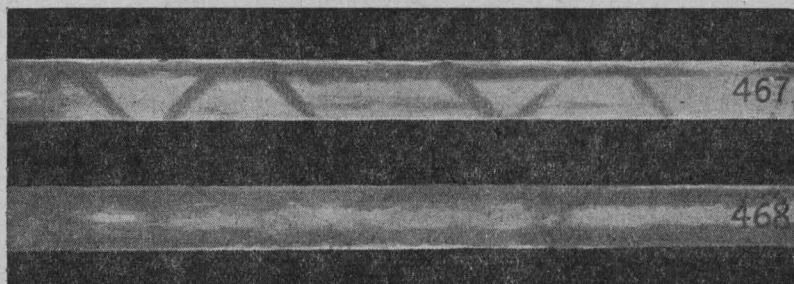


Рис. 109.

становится вообще невозможной. Приведем результаты, полученные Лаффиттом для трубы длиной 100 см и диаметром 13 мм, при начальном давлении 1 атм. (табл. 78).

Таблица 78

Смесь $H_2 + O_2$		Смесь $CH_4 + O_2$	
начальная температура	расстояние до начала детонации в см	начальная температура	расстояние до начала детонации в см
15°	60	15°	55
120°—130°	73	100°—180°	74
160°—180°	78	290°—310°	90
300°—320°	} Детонации нет	340°—360°	Детонации нет
340°—360°			

Соколик объясняет этот эффект на основании схемы, данной ранее Крюссаром. Объяснение заключается в том, что при повышении начальной температуры может произойти самовоспламенение смеси от обычной волны сжатия с небольшой амплитудой. Вместо детонационной волны получается обычное самовоспламенение.

4. Увеличение диаметра трубки увеличивает преддетонационный период. Однако, для возможности развития детонации диаметр не должен быть меньше известного предела.

Диксоном было найдено, что в очень узких трубках, для смесей ацетилена с кислородом, даже при применении мощных импульсов,



детонационная волна распространяется только на очень коротком участке, а затем прекращается.

5. На продолжительность преддетонационного периода влияет также длина трубы. В длинных трубах он несколько меньше.

6. Величина преддетонационного периода вообще зависит от детонационной способности смеси. Соколик предложил оценивать детонационную способность величиной  $\frac{Q}{nT}$ , где  $Q$  — тепловой эффект реакции,  $n$  — число молекул, образующихся в результате сгорания. Отношение  $\frac{Q}{n}$ , называемое «тепловой плотностью», определяет количество энергии, приходящееся на одну молекулу продуктов сгорания. Так как очевидно, что детонационная волна будет образовываться тем труднее, чем выше температура самовоспламенения  $T$ , то  $\frac{Q}{n}$  надо разделить еще на  $T$ . Эта величина может примерно характеризовать способность смеси к детонации. Точной картины механизма распространения детонации до сих пор нет. Во всяком случае несомненно, что передача воспламенения от слоя к слою происходит не за счет теплопроводности, как это имеет место при нормальном горении, так как в этом случае скорость не могла бы достигнуть столь высоких значений. Кроме того, если бы в своей сущности процесс детонации был бы сходен с другими видами горения, то переход от них к детонации не был бы таким резким.

Несомненно, что существенную роль здесь играет распространение волн адиабатического сжатия. Ряд ученых воспользовались развитой Риманом и Гюгоньо гидродинамической теорией распространения ударных волн, т. е. волн с конечной амплитудой, в идеальных газах.

Эту теорию применили к детонации независимо друг от друга русский ученый Михельсон, а также Чепмен и Жуге.

Сущность теории заключается в том, что граница между прореагировавшим и непрореагировавшим веществом принимается за некоторую поверхность разрыва. Это значит, что при переходе через эту поверхность резко, скачками изменяются некоторые величины: плотность  $\rho$  или обратная ей величина — удельный объем  $v = \frac{1}{\rho}$ ; температура  $T$ , давление  $p$  и скорость движения газа (не смешивать со скоростью перемещения поверхности разрыва) —  $u$ .

Кроме того, на этой поверхности происходит выделение энергии, которая переходит к продуктам сгорания. Скорость движения этой поверхности разрыва и есть скорость детонации.

Рассмотрим столб взрывчатой смеси с поперечным сечением в одну квадратную единицу.

По этой смеси распространяется волна детонации со скоростью  $D$  (рис. 110).

Слева от фронта движутся с некоторой скоростью продукты взрыва. Скорость их  $u_2$ , причем во всех случаях за положительное направление скорости примем направление слева направо. Плотность продуктов сгорания обозначим  $\rho_2$ , удельный объем  $v_2$ , абсолютную температуру  $T_2$ , давление  $p_2$ , удельную энергию  $E_2$ . Справа от фронта находится свежая газовая смесь; значения соответствующих величин для нее мы обозна-

чим буквами  $u_1, \rho_1, v_1, T_1, p_1$  и  $E_1$ . Так как несгоревший газ обычно находится в покое, то  $u$  можно принять равным 0.

Рассмотрим судьбу некоторого элементарного объема, заключенного в момент  $t$  между плоскостями  $\omega_2$  и  $\omega_1$  (рис. 110, B), а в момент  $t + dt$  между  $\omega_2'$  и  $\omega_1'$  (рис. 110, C). Расстояние между  $\omega_1$  и  $\omega_2$  выберем так, чтобы фронт детонации, который в момент  $t$  совпадал с  $\omega_2$ , за время  $dt$  переместился в  $\omega_1'$ .

Мы знаем, что масса взрывчатой смеси, втекающей сквозь фронт детонации, равна массе продуктов сгорания, вытекающей из него. На основании этого мы можем составить следующее уравнение. Так как сечение столба  $1 \text{ см}^2$ , то объем втекающего вещества равен скорости перемещения фронта относительно газа, т. е.  $D - u_1$ , а масса равна  $(D - u_1) \rho_1$ . Масса вытекающего газа равна  $(D - u_2) \rho_2$ . Отсюда:

$$(D - u_1) \rho_1 = (D - u_2) \rho_2 \dots \dots \dots (10')$$

Составим второе уравнение, воспользовавшись следующим законом: импульс силы за время  $dt$  равен изменению за это же время количества движения. Так как площадь поперечного сечения столба равна единице, то сила, действующая на это сечение, равна разности давлений с той и другой стороны  $p_2 - p_1$ . Ее импульс будет:  $(p_2 - p_1) dt$ . Фронт детонации за время  $dt$  пройдет расстояние относительно свежего газа  $(D - u_1) dt$ . Этим же числом выразится объем, а масса  $(D - u_1) dt \rho_1$ . Так как скорость течения газа изменится на  $(u_2 - u_1)$ , то изменение количества движения (произведения массы на скорость) будет равно

$$(D - u_1) dt \rho_1 (u_2 - u_1)$$

Второе уравнение, составленное на основании вышеуказанного закона из найденных нами величин импульса силы и изменения количества движения за время  $dt$ , примет следующий вид:

$$p_2 - p_1 = (D - u_1) \rho_1 (u_2 - u_1) \dots \dots \dots (10'')$$

Третье уравнение составим на основании закона сохранения энергии.

Количество совершенной работы выразим через:  $p_2 u_2 dt - p_1 u_1 dt$ . Изменение же кинетической энергии равно произведению массы  $(D - u_1) \rho_1 dt$  на половину разности квадратов скоростей:

$$(D - u_1) \rho_1 dt \frac{u_2^2 - u_1^2}{2}$$

Разность внутренних энергий равна:

$$(D - u_1) \rho_1 dt (E_2 - E_1)$$

$$p_2 u_2 - p_1 u_1 = (D - u_1) \rho_1 \left( E_2 - E_1 + \frac{u_2^2 - u_1^2}{2} \right) \dots \dots (10''')$$

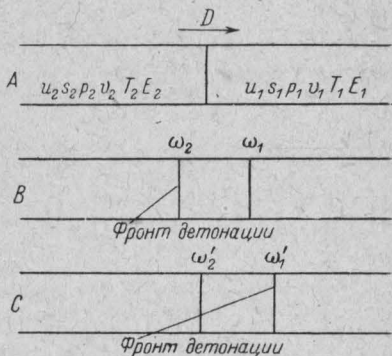


Рис. 110.

Если считать несгоревшую смесь, как это обыкновенно бывает, неподвижной, то приняв во всех уравнениях  $u_1 = 0$ , получим их в следующем виде:

$$D\rho_1 = (D - u_2)\rho_2 \dots \dots \dots (11)$$

$$p_2 - p_1 = D\rho_1 u_2 \dots \dots \dots (12)$$

$$p_2 u_2 = D\rho_1 \left( E_2 - E_1 + \frac{u_2^2}{2} \right) \dots \dots \dots (13)$$

Преобразуем эту систему следующим образом: величину  $D\rho_1$  вычислим из уравнения (12)

$$D\rho_1 = \frac{p_2 - p_1}{u_2} \dots \dots \dots (14)$$

Решим (11) относительно  $D$ :

$$D = \frac{-u_2 \rho_2}{\rho_1 - \rho_2}$$

Подставим это выражение вместо  $D$  в левую часть (11)

$$\frac{-u_2 \rho_2 \rho_1}{\rho_1 - \rho_2} = (D - u_2)\rho_2 \quad \text{или} \quad (D - u_2)\rho_2 = \frac{-u_2}{\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1}} = D\rho_1 \dots (15)$$

Из уравнения (13) вычислим  $E_2 - E_1$ :

$$E_2 - E_1 = \frac{p_2 u_2}{D\rho_1} - \frac{u_2^2}{2}$$

Заменим в последнем члене одного из множителей  $u_2$  его выражением из уравнения (12):

$$u_2 = \frac{p_2 - p_1}{D\rho_1}$$

Тогда:

$$E_2 - E_1 = \frac{p_2 u_2}{D\rho_1} - \frac{u_2 (p_2 - p_1)}{2D\rho_1}$$

и далее:

$$E_2 - E_1 = \frac{1}{2D\rho_1} (2p_2 u_2 - p_2 u_2 + p_1 u_2).$$

откуда:

$$E_2 - E_1 = \frac{u_2}{2D\rho_1} (p_2 + p_1)$$

Заменив величину  $\frac{u_2}{D\rho_1}$  из уравнения (15) получим:

$$E_2 - E_1 = -\frac{1}{2} \left( \frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right) (p_2 + p_1) \dots \dots \dots (16)$$

Умножим уравнение (14) на уравнение (15):

$$D = \frac{1}{\rho_1} \sqrt{\frac{p_2 - p_1}{\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2}}} \dots \dots \dots (17)$$

Разделив уравнение (14) на уравнение (15), получим:

$$u_2 = \left( \frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right) \sqrt{\frac{p_2 - p_1}{\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2}}} \dots \dots \dots (18)$$

Если бы волна распространялась в веществе, в котором не происходила бы химическая реакция, то  $E_2 - E_1 = C_v (T_2 - T_1)$ , где  $C_v$  — средняя теплоемкость между  $T_2$  и  $T_1$ . Однако, при реакции выделяется теплота  $Q$ , а поэтому:

$$E_2 - E_1 = C_v (T_2 - T_1) - Q \dots \dots \dots (19)$$

Заменяем  $\frac{1}{\rho}$  удельным объемом  $v$ . Тогда вместо уравнения (17) получим:

$$D = v_1 \sqrt{\frac{p_2 - p_1}{v_1 - v_2}} \dots \dots \dots (20)$$

Вместо уравнения (18):

$$u_2 = (v_1 - v_2) \sqrt{\frac{p_2 - p_1}{v_1 - v_2}} \dots \dots \dots (21)$$

Вместо уравнений (16) и (19):

$$\frac{1}{2} (p_1 + p_2) (v_1 - v_2) = C_v (T_2 - T_1) - Q \dots \dots \dots (22)$$

Напишем еще уравнение состояния:

$$p_2 v_2 = n_2 R T_2 \dots \dots (23)$$

$n_2$  — число молей в 1 весовой единице продуктов сгорания. В уравнении (22)  $p_1$  и  $v_1$  выражают собой давление и удельный объем имеющейся смеси. Это величины данные и мы их можем считать постоянными. Тогда уравнение (22) дает связь между  $p_2$  и  $v_2$ , которая изображится в координатах  $p, v$  некоторой кривой. Эта кривая называется кривой Гюгоньо или Н-кривой (рис. 111).

Пусть точка  $A$  соответствует  $v_1; p_1$ , т. е. начальному состоянию газовой смеси. Всякой точке на кривой, например  $B (v_2, p_2)$ , соответствует некоторая скорость детонации. Если соединим точку  $A$  с точкой  $B$ , то прямая  $AB$  составляет некоторый угол  $\alpha$  с осью абсцисс

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{p_2 - p_1}{v_1 - v_2}$$

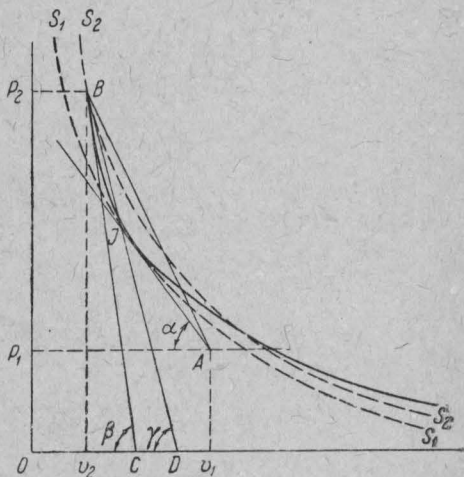


Рис. 111.



Подставляя эту величину в уравнения (20) и (21), получим: скорость детонации:

$$D = v_1 \sqrt{\operatorname{tg} \alpha} \dots \dots \dots (24)$$

и

$$u_2 = (v_1 - v_2) \sqrt{\operatorname{tg} \alpha} \dots \dots \dots (25)$$

Однако, не всякая скорость детонации осуществляется на самом деле. Следовательно, из всех точек кривой надо выбрать какую-то одну. Чепмен предположил, что такой скоростью будет минимальная скорость, соответствующая наименьшему значению угла  $\alpha$ , т. е. когда точка  $B$  перейдет в точку  $J$  и прямая  $AB$  займет положение касательной к кривой. Покажем, что адиабата, проведенная через точку  $J$ , будет касательной к нашей кривой, и, следовательно, прямая  $AJ$  будет общей касательной и к нашей кривой и к адиабате.

Возьмем некоторую точку  $B$  на кривой Гюгоньо (рис. 111) и проведем через нее адиабату  $s_2$ . Она будет пересекать кривую в двух точках. Проведем касательные к кривой Гюгоньо  $BC$  и к адиабате  $BD$ . Пусть они составляют с осью абсцисс острые углы  $\beta$  и  $\gamma$ . Если будем перемещать точку  $B$  по кривой вниз и проводить через новые положения точки  $B$  адиабаты, то дойдем до некоторой точки  $J$ , в которой адиабата  $s_1$  будет касаться кривой Гюгоньо. Покажем, что прямая, соединяющая точки  $A$  и  $J$ , будет общей касательной к адиабате и кривой Гюгоньо. Для этого достаточно показать, что, когда точка  $B$  придет в  $J$ , то углы  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  станут равными.

Вычислим:

$$\operatorname{tg} \beta = - \left( \frac{dp_2}{dv_2} \right)_H \dots \dots \dots (26)$$

и

$$\operatorname{tg} \gamma = - \left( \frac{dp_2}{dv_2} \right)_{ad} \dots \dots \dots (27)$$

Знаки минус перед производными ставим потому, что  $dv_2$  берем в сторону убывающих, а не возрастающих  $v_2$ . Буква  $H$  означает, что производная берется по кривой Гюгоньо, а  $ad$  — что по адиабате.

В термодинамике дается выражение для дифференциала энтропии:

$$Tds = dE_2 + p_2 dv_2 \dots \dots \dots (28)$$

Продифференцируем  $E_2$  по переменным  $p_2$  и  $v_2$ ; получим:

$$\begin{aligned} Tds &= \frac{\partial E_2}{\partial v_2} dv_2 + \frac{\partial E_2}{\partial p_2} dp_2 + p_2 dv_2 \\ Tds &= \left( \frac{\partial E_2}{\partial v_2} + p_2 \right) dv_2 + \frac{\partial E_2}{\partial p_2} dp_2 \dots \dots \dots (29) \end{aligned}$$

Вдоль адиабаты энтропия не меняется, т. е.  $ds = 0$ .

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial E_2}{\partial v_2} + p_2 \right) dv_2 + \frac{\partial E_2}{\partial p_2} dp_2 &= 0 \\ \operatorname{tg} \gamma = - \left( \frac{dp_2}{dv_2} \right)_{ad} &= \frac{\frac{\partial E_2}{\partial v_2} + p_2}{\frac{\partial E_2}{\partial p_2}} \dots \dots \dots (30) \end{aligned}$$

Мы имеем уравнение (22):

$$\frac{1}{2}(p_1 + p_2)(v_1 - v_2) = E_2 - E_1$$

Для нахождения  $\operatorname{tg} \beta$  продифференцируем его по  $v_2$ , считая  $p_1$ ,  $v_1$  и  $E_1$  постоянными, получим:

$$-\frac{1}{2}(p_1 + p_2) + \frac{1}{2} \frac{\partial p_2}{\partial v_2}(v_1 - v_2) = \frac{\partial E_2}{\partial p_2} \cdot \frac{\partial p_2}{\partial v_2} + \frac{\partial E_2}{\partial v_2}$$

откуда:

$$\operatorname{tg} \beta = - \left( \frac{\partial p_2}{\partial v_2} \right)_H = \frac{\frac{\partial E_2}{\partial v_2} + p_2 - \frac{1}{2}(p_2 - p_1)}{\frac{\partial E_2}{\partial p_2} - \frac{1}{2}(v_1 - v_2)} \dots \dots \dots (31)$$

В точке  $J$  касательные к кривой Гюгоньо и к адиабате совпадают, следовательно  $\operatorname{tg} \beta = \operatorname{tg} \gamma$ . Приравнявая правые части (30) и (31), после упрощения, получим

$$\frac{\frac{\partial E_2}{\partial v_2} + p_2}{\frac{\partial E_2}{\partial p_2}} = \frac{p_2 - p_1}{v_1 - v_2} \dots \dots \dots (32)$$

т. е.

$$\operatorname{tg} \gamma = \operatorname{tg} \alpha$$

Следовательно, касательная, проведенная из точки  $A$  к кривой Гюгоньо, будет также касательной к адиабате, проходящей через точку касания.

Теперь мы будем считать, что точка  $B$  перешла в точку  $J$  и буквами  $v_2$ ,  $p_2$  обозначим координаты точки  $J$ , а  $\alpha$  будет обозначать угол, который прямая  $AJ$  составляет с осью абсцисс.

Уравнение адиабаты  $pv^k = \text{const}$ . Если возьмем производную его по  $v$ , то получим:

$$\frac{\partial p}{\partial v} v^k + k p v^{k-1} = 0; \quad \frac{\partial p}{\partial v} = -k \frac{p}{v}$$

Угловой коэффициент касательной к адиабате в точке  $p_2$   $v_2$  будет равен значению производной в точке  $p_2$   $v_2$ :

$$-\frac{dp_2}{dv_2} = k_2 \frac{p_2}{v_2}$$

Знак минус показывает, что мы берем угол не с положительным направлением оси  $v$ , а с отрицательным:  $k_2 = \frac{C_p}{C_v}$  при температуре  $T_2$ .

Касательная к кривой в точке  $J$  и к адиабате должны совпадать, следовательно их угловые коэффициенты должны быть равны. Тогда получим уравнение

$$\frac{p_2 - p_1}{v_1 - v_2} = k_2 \frac{p_2}{v_2} \dots \dots \dots (33)$$

Теперь мы имеем систему уравнений (20), (21), (22), (23), (33). Выпишем их подряд, прибавив еще:

$$p_1 v_1 = n_1 R T_1$$

$$D^2 = v_1^2 \cdot \frac{p_2 - p_1}{v_1 - v_2} \dots \dots \dots (34')$$

$$u_2^2 = (v_1 - v_2)(p_2 - p_1) \dots \dots \dots (35')$$

$$C_v(T_2 - T_1) = Q + \frac{1}{2}(p_1 + p_2)(v_1 - v_2) \dots \dots \dots (36')$$

$$p_2 v_2 = n_2 R T_2 \dots \dots \dots (37')$$

$$\frac{p_2 - p_1}{v_1 - v_2} = k_2 \frac{p_2}{v_2} \dots \dots \dots (38')$$

$$p_1 v_1 = n_1 R T_1 \dots \dots \dots (39')$$

Вычисляя  $p_2$  из (37') и  $p_1$  из (39') и подставляя в (34'), (35'), (36') и обозначив  $\mu = \frac{v_1}{v_2}$ , получим вместо этих уравнений, следующие:

$$D = \mu \sqrt{k_2 n_2 R T_2} \dots \dots \dots (34a)$$

$$v_2 = \sqrt{R(\mu - 1) \left( n_2 T_2 - \frac{n_1 T_1}{\mu} \right)} \dots \dots \dots (35a)$$

$$C_v(T_2 - T_1) = Q + \frac{R}{2}(\mu - 1) \left( n_2 T_2 + \frac{n_1 T_1}{\mu} \right) \dots \dots \dots (36a)$$

Преобразуя (38'), получим:

$$k_2 \mu^2 - \mu(k_2 - 1) + \frac{n_1 T_1}{n_2 T_2} = 0 \dots \dots \dots (38a)$$

Из (37') и (39'):

$$\frac{p_2}{p_1} = \mu \cdot \frac{n_2}{n_1} \cdot \frac{T_2}{T_1} \dots \dots \dots (39a)$$

Для отношения теплоемкостей имеем следующее соотношение  $C_p = C_v + R$  (где  $R$  — газовая постоянная)

$$k = \frac{C_p}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v}$$

$$k = 1 + \frac{1,985}{C_v} \dots \dots \dots (40)$$

Эта система уравнений обычно решается по методу последовательных приближений.

Интересно сопоставить результаты вычислений по уравнениям гидродинамической теории с результатами экспериментов. Кембелл измерял давление детонационной волны в стеклянных трубках, концы которых закрывались латунными диафрагмами. Для каждой смеси подбиралась наиболее тонкая диафрагма, которая выдерживала дав-

ление. Диафрагмы калибровались на разрыв по давлению сжатого воздуха. В табл. 79 даны результаты этих опытов.

Таблица 79

Смесь	Давление в атм.		Смесь	Давление в атм.	
	измеренное	вычисленное		измеренное	вычисленное
$C_2H_4 + 2O_2 \dots\dots$	41,5	41,1	$C_2H_2 + O_2 \dots\dots$	41,5	—
$C_2H_4 + 3O_2 \dots\dots$	34,0	31,6	$C_2H_2 + 2\frac{1}{2}O_2 \dots\dots$	34,0	30,0
$C_2H_4 + 6,5O_2 \dots\dots$	26,0	26,0	$C_2H_2 + 7\frac{1}{2}O_2 \dots\dots$	26,0	25,8
$C_2H_4 + 19O_2 \dots\dots$	19,0	18,6	$C_2H_2 + 10O_2 \dots\dots$	22,0	22,0
$CH_4 + O_2 \dots\dots$	34,0	36,3	$2H_2 + O_2 \dots\dots$	20,4	17,5
$CH_4 + 2O_2 \dots\dots$	31,0	29,2	$7H_2 + O_2 \dots\dots$	15,0	14,4
$CH_4 + 4O_2 \dots\dots$	26,0	25,9	$2H_2 + 7O_2 \dots\dots$	15,0	14,4
$CH_4 + 8O_2 \dots\dots$	22,4	21,2	$2CO + O_2 \dots\dots$	23,0	17,2

Приведем таблицу, вычисленную Льюисом (<sup>226</sup>) без учета диссоциации и с учетом диссоциации по уравнениям:  $2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2$  и  $2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + 2OH$  (табл. 80)

Таблица 80

Смесь	Скорость детонации, вычисленная в м/сек.		Экспериментальная скорость в м/сек.
	без диссоциации	с учетом диссоциации	
$2H_2 + O_2 \dots\dots\dots$	2907	2806	2819
$2H_2 + O_2 + N_2 \dots\dots\dots$	2712	2378	2407
$2H_2 + O_2 + 3N_2 \dots\dots\dots$	2194	2033	2055
$2H_2 + O_2 + 5N_2 \dots\dots\dots$	1927	1850	1822

Как видно из таблиц, результаты эксперимента дают хорошее согласие с вычисленными значениями. Вычисленные температуры опытом не проверялись, так как до настоящего времени не существует методов измерения температуры в такое короткое время, как время прохождения детонационной волны.

При расчетах по формулам, конечно, приходится делать ряд упрощающих допущений.

Во-первых, расчет производится в предположении полного сгорания при прохождении детонационной волны. Однако, это не верно. На большинстве фотографий видно, что за фронтом происходит догорание. Не существует рационального основания, чтобы учесть полноту сгорания. Следовательно,  $n_1$  и  $n_2$ , которые принимаются при вычислении, не точны. Значения теплоемкостей при температурах детонации тоже не вполне надежны, хотя в настоящее время для них есть хорошие определения. Учет степени диссоциации тоже не достаточно уточнен, а от степени диссоциации зависит количество выделившейся теплоты. Между тем, в формулах теплота реакции  $Q$  входит полностью.

Само собой понятно, что гидродинамическая теория не может полностью разрешать вопрос, так как она игнорирует молекулярный механизм процесса.



В этом направлении Льюисом была сделана попытка применить к объяснению большой скорости детонации ценную теорию. Однако, ее нельзя считать удачной.

Приведем некоторые экспериментальные данные по определению скорости детонации (табл. 81).

Таблица 81

Смесь	Скорость детонации в м/сек.	Смесь	Скорость детонации в м/сек.
$2CO + O_2$ . . . . .	1089	$C_2H_2 + O_2$ . . . . .	2920
$CH_4 + 2O_2$ . . . . .	2289	$C_2H_2 + 3O_2$ . . . . .	2220
$CH_4 + 4O_2 + 2N_2$ . . . . .	1858	$C_2H_2 + 6O_2$ . . . . .	1950
$CH_4 + 2O_2 + 4N_2$ . . . . .	1151	$C_2H_2 + 10O_2$ . . . . .	1880
$CH_4 + 2O_2 + 7,5N_2$ . . . . .	детонации нет	$C_2H_4 + 3O_2$ . . . . .	2364
$C_2H_4 + 8O_2$ . . . . .	1980	$C_2H_4 + 2O_2 + 8N_2$ . . . . .	1734
$C_2H_4 + 2O_2$ . . . . .	2581		

Как уже было указано выше, распространение детонационной волны происходит с постоянной скоростью.

Однако, Кемпбелл обнаружил, что эта скорость устанавливается не сразу. В начале детонации скорость и давление оказываются несколько выше. Поэтому, если вследствие детонации происходит разрыв трубы, то место разрыва совпадает с началом развития детонационной волны.

Все факторы, которые замедляют повышение плотности смеси: увеличение диаметра, увеличение длины трубы, уменьшение давления, затрудняют развитие детонации. Детонационная волна в таких случаях возникает на большем расстоянии или даже совсем не возникает.

Соколик и Щелкин<sup>(99)</sup> поставили следующий опыт.

Они отмечали в трубе место возникновения детонации. Затем присоединяли к такой же трубе сосуд так, чтобы общая длина оставалась та же, а объем при этом был бы больше. Для тех же смесей, но при большем объеме они наблюдали значительное удаление начала детонации.

Лаффитт соединял узкую трубку (7 мм) с широкой трубкой (от 13 до 44 мм). Если в узкой трубке возникала детонация, то при переходе в широкую трубку она гасла и возобновлялась только на некотором расстоянии, которое было тем большим, чем больше диаметр второй трубки.

Такой способ гашения детонации мог бы быть использован при конструировании предохранителей от распространения взрыва по трубам в производстве. Металлическая сетка или пластинчатый предохранитель, прекращающий распространение горения, не может защитить от распространения детонации. Если же перед ним сделать расширение, в котором волна детонации перешла бы в другой тип горения, то тот же предохранитель мог бы его прекратить. Насколько нам известно, этот принцип до сих пор не использован.

Пределы концентрации горючих газов в смесях, дающих детонацию, можно рассматривать в двух смыслах.

Вендланд, а также Лаффитт искали концентрации смесей, в которых может распространяться уже образовавшаяся волна детонации. Поэтому Вендланд вызывал детонацию посредством детонации смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ , Лаффитт же пользовался взрывом 0,1 г гремучей ртути. Они получили пределы концентрации 19—58,8% для смесей водорода с кислородом.

В работах Соколика (<sup>102</sup>) была поставлена другая задача, а именно: найти пределы концентрации, в которых может образоваться волна детонации. Он пользовался свинцовой трубкой длиной 32 м, диаметром 18 мм; в нее были вставлены отрезки стеклянных трубок, через которые производилось фотографирование.

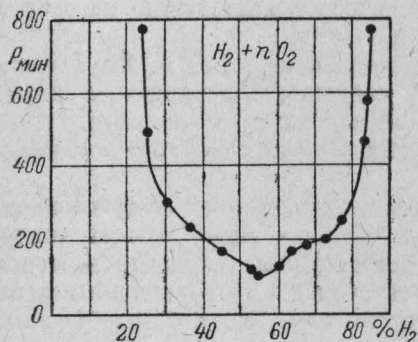


Рис. 112.

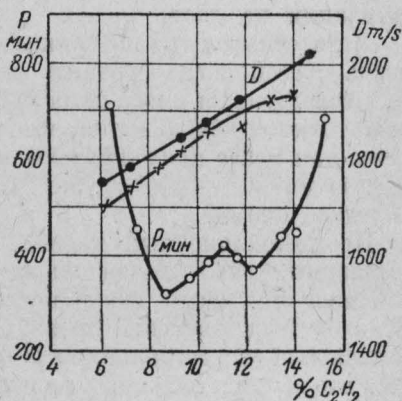


Рис. 113.

Воспламенение производилось искрой конденсатора. Он нашел пределы для смеси водорода с кислородом 27—35,5%. Для минимума давления, при котором еще удавалось наблюдать детонацию, он нашел 18 мм. На рис. 112 дан график пределов в зависимости от давления.

Для скорости детонации он нашел значения близкие к теоретическим и разнящиеся от данных Чепмена.

В этой же статье он описывает наблюдение детонации в смеси водорода с воздухом, возможность которой некоторыми учеными вообще отрицалась.

Для смесей ацетилена с кислородом Бретон и Лаффитт определили пределы детонации 4,2—50%  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

Для смеси ацетилена с воздухом даже при 7 атм. в бомбе Эггертон не получил детонации.

Соколик (<sup>103</sup>) с сотрудниками исследовали пределы образования детонационной волны в смесях ацетилена с воздухом и получили кривую с двумя минимумами давления (рис. 113). На том же рисунке нанесены и скорости детонации (шкала справа). При 760 мм пределы 6,5—15%.

Опыты, произведенные Соколиком со смесями метан — кислород, показали, что в них возможна детонация даже при низких давлениях, до 10 см.

Воздушные же смеси метана и этана детонации не дают, даже под действием взрывной волны  $H_2 + \frac{1}{2} O_2$ .

Смеси этилена с воздухом дают взрывную волну при концентрациях 5,5 — 11,5 %.

Стехиометрические смеси пентана и этилового эфира с воздухом, при зажигании мощной искрой от конденсатора, детонационной волны не дают. При зажигании взрывной волной  $H_2 + \frac{1}{2} O_2$  пентан и петролейный эфир в смеси с воздухом распространяют взрывные волны только в пределах концентрации 1,8—3 %. Вполне устойчивая волна получается только для стехиометрической смеси. В смесях бензола с воздухом наблюдалось распространение взрывных волн с постоянной скоростью, между тем как в двигателях внутреннего сгорания бензол детонации не дает.

Интересны опыты по влиянию «химической подготовки» на способность смесей распространять детонацию. <sup>(104)</sup>

Исследовались смеси петролейного эфира с кислородом. Химическая подготовка состояла в том, что смесь загоралась не прямо, а спустя более или менее продолжительное время (до 5 сек.) после впуска в нагретую до 330° — 400° трубку. При этих условиях в трубке возникало холодное пламя.

Преддетонационный период, а также расстояние возникновения детонации резко сокращались, если воспламенение производилось в момент или очень скоро после возникновения холодного пламени. Если же воспламенение производилось позже, то эти величины удлинялись или же детонация вовсе не возникала. Это можно объяснить тем, что в стадии холодного пламени протекают окислительные процессы, приводящие к образованию большого количества перекисей. Они способствуют развитию детонации. В дальнейшем количество перекисей уменьшается и, кроме того, смесь разбавляется продуктами сгорания.

Особенный интерес у техников вызывает явление детонации при сгорании топлива в моторах внутреннего сгорания. Установлено, что особенно легко получается детонация в том случае, когда в моторах, рассчитанных на легкое топливо, применяют бензины, содержащие высшие нефтяные фракции, т. е. углеводороды с длинными цепями. Очень трудно детонирует бензол, и, прибавляя его к детонирующему топливу, можно устранить детонацию.

В настоящее время найден целый ряд веществ, прибавление которых к бензину предотвращает детонацию. Такие вещества называются антидетонаторами. К ним принадлежат многие металлоорганические соединения свинца, висмута и др. Лучшим антидетонатором является тетраэтилсвинец  $Pb(C_2H_5)_4$ ; однако, он очень ядовит, и потому после его открытия началась лихорадочная погоня за новыми антидетонаторами. За это время было испробовано до 5000 различных веществ, однако это не дало интересных результатов. Благоприятные результаты дали комплексные соединения окиси углерода с металлами: тетракарбонил никеля  $Ni(CO)_4$  и пентакарбонил железа  $Fe(CO)_5$ . Последний нашел широкое применение в Германии. Некоторые амины, как например анилин, также обладают способностью понижать детонацию. Механизм действия антидетонаторов, также как

и самой детонации, до сих пор не может считаться выясненным. Существует целый ряд теорий, пытающихся объяснить их действие, из них мы отметим только две.

При сгорании жидкого топлива в первой стадии процесса происходит разложение сложных веществ при участии кислорода. При этом образуется целый ряд неустойчивых соединений, из которых многие имеют характер перекисей. Прибавление этих веществ в количестве 0,01% к смеси паров бензина с воздухом чрезвычайно усиливает ее способность детонировать. Имея характер перекисей, они повидимому способствуют быстрому распространению горения по всей массе газа, что и приводит к детонации. Если при температурах, которые имеют место в начале взрыва, антидетонатор способен легче окисляться, чем горючее вещество, то, разрушая перекиси, он защитит горючую смесь от быстрого распространения взрыва, т. е. от детонации.

Другое объяснение дает цепная теория распространения взрыва. С точки зрения этой теории, цепи, возникающие от наиболее быстрых молекул, способны распространяться с громадными скоростями. В результате распространения цепей перед фронтом пламени образуется целый ряд активированных молекул. Образование таких молекул делает возможным присоединение кислорода и последующее распадение нестойких веществ, сопровождающееся выделением энергии, а это приводит к образованию новых активных молекул.

Металлический антидетонатор, распадаясь с образованием твердых частиц, создает центры, на которых могут обрываться цепи. Обрыв цепей, т. е. уменьшение числа активных молекул, замедляет реакцию и препятствует переходу ее в детонацию. Во всяком случае, в настоящее время вопрос этот нельзя считать выясненным.

Большие работы по изучению детонации в двигателях внутреннего сгорания проводятся русскими учеными. Так например, В. Штерн, Б. Кравец и А. Соколик<sup>(85)</sup> подробно изучили самовоспламенение смесей водорода с воздухом при коротких задержках и на основании полученных данных определили те условия, вследствие которых самовоспламеняются в двигателях смеси водорода с воздухом до зажигания их искрой. К. Щелкин и А. Соколик<sup>(104)</sup> своими опытами подтвердили появление холодного пламени и перекисных соединений в начальной стадии реакции горения, происходящей в двигателях внутреннего сгорания при переходе горения в детонацию.

Дальнейшие исследования дали им возможность ближе подойти к разъяснению причин перехода горения в детонацию, разъяснить антидетонационное действие тетраэтилсвинца и других антидетонаторов и, что особенно важно, наметить на основании своих работ новые пути устранения детонации в двигателях внутреннего сгорания.

## ГЛАВА IX

### ГОРЕНИЕ И ВЗРЫВ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

#### 1. СПОСОБЫ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Для того чтобы взрывчатое вещество взорвалось, необходимо некоторое внешнее воздействие. На практике пользуются следующими четырьмя способами:

1. Нагревание, пламя или искра.
2. Удар или трение.



### 3. Взрыв капсюля детонатора.

### 4. Взрыв через влияние.

Возбуждение взрыва пламенем и искрой применялось в старинных кремневых ружьях и пушках. В настоящее время оно употребляется в минных и подрывных работах. В таком случае пользуются обыкновенно бикфордовым шнуром, который состоит из трубчатой оболочки, наполненной пороховым составом. Скорость горения такого шнура 50—100 см/мин. Черный порох воспламеняется им непосредственно, а динамит или пироксилин через капсюль с гремучей ртутью.

Иногда употребляется особое запальное приспособление, состоящее из трубки с серной кислотой, которая при ударе или толчке разбивается тяжестью свинцового грузика; серная кислота при этом вытекает на смесь сахара с бертолетовой солью и воспламеняет ее. Далее пламя передается бикфордову шнуру и через капсюль с гремучей ртутью взрывчатому веществу. Подобные запалы употреблялись в подводных минных заграждениях. Ими пользовались и террористы в метательных бомбах.

Взрывчатые вещества обладают различной чувствительностью к перечисленным способам воспламенения, причем какое-нибудь вещество может быть очень чувствительно к одному способу, например нагреванию, и мало чувствительно к другому, например удару.

Чувствительность к нагреванию взрывчатых веществ характеризуется температурой их воспламенения или вспышки. Приведем эти температуры для некоторых взрывчатых веществ. <sup>(159)</sup>

Согласно принятой нами терминологии, эту температуру следовало бы называть температурой с а м о в о с п л а м е н е н и я, ибо вспышка происходит без поднесения открытого пламени.

Наиболее чувствительные взрывчатые вещества (азиды, гремучий студень) дают не вспышку, а взрыв.

Таблица 82

Название вещества	Состав	Температура вспышки
Азид свинца .....	$PbN_6$	295—345°
Азид серебра .....	$AgN_3$	280—300°
Гремучая ртуть .....	$HgC_2N_2O_2$	175—181° и 160—165°
Гремучий студень .....	$C_3H_5(ONO_2)_3$ ..... 93% Коллодия ..... 7% $C_3H_5(ONO_2)_3$ ..... 75% Кизельгур ..... 25% $KNO_3$ ..... 75% С ..... 15% S ..... 10%	180—200°
Динамит (гурдинамит) .....	Нитроклетчатка с 12% азота	266—276°
Дымный порох .....	$C_3H_5(ONO_2)_3$ ..... 160—220° $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb$ ..... 258—286° $C_6H_2(NO_2)_3OH$ ..... 300—310°	180—200°
Коллодий .....	Нитроклетчатка с 13% азота	186—190°
Нитроглицерин .....	$C_6H_2(NO_2)_3 \cdot CH_3$ ..... 295—300°	160—220°
Пикрат свинца .....	Нитроклетчатки ..... 75% Камфары ..... 25%	258—286°
Пикриновая кислота .....		300—310°
Пироксилин .....		183—186°
Тринитротолуол (тротил) .....		295—300°
Целлюлоид .....		120—180°

Температура вспышки взрывчатых веществ не является величиной постоянной для одного и того же исследуемого продукта. Она зависит от его чистоты, от его удельного веса (большей или меньшей спрессованности), от степени измельчения продукта (большие куски или продукт мелко раздроблен, или, наконец, взят в виде пыли) и от метода самого определения.

Так, при быстром нагревании исследуемой пробы воспламенение происходит при более высокой температуре, при медленном же поднятии температуры воспламенение происходит ранее.

Ввиду вышесказанного делаются понятными довольно широкие пределы температуры воспламенения некоторых взрывчатых веществ. Но все же она характеризует их стойкость.

Из табл. 82 видно, что наиболее низкой температурой воспламенения обладают гремучая ртуть, нитроглицерин и целлюлоид — все вещества несколько более огнеопасные, чем остальные.

Очень важны определения чувствительности (стойкости) взрывчатых веществ к различным механическим воздействиям: удару, трению, так как этим характеризуется безопасность обращения и перевозки.

Для этого производят различные испытания. Небольшую порцию вещества сильно растирают между шероховатыми поверхностями и наблюдают, происходит ли при этом обугливание, просто воспламенение или взрыв. Эту же пробу производят, растирая вещество неглазурованным пестиком в неглазурованной фарфоровой ступке.

Порцию взрывчатого вещества в 5—25 кг свободно или в определенной укупорке сбрасывают с различных высот на твердое основание, или стреляют из ружей с различных расстояний во взрывчатое вещество, упакованное в картонную коробку и взятое в определенном количестве, обыкновенно 2,5 кг.

Вполне определенные сравнимые числа получаются в особом приборе, называемом к о п р о м (рис. 114). В нем взрывчатое вещество, положенное на стальную наковальню, подвергается ударам падающего с различных высот груза весом от 1 и до 20 кг. Наименьшая высота, при которой происходит взрыв, характеризует стойкость исследуемого вещества к механическим воздействиям.

По этому признаку Вилль разбил взрывчатые вещества на 4 класса. Чувствительность определялась при помощи груза весом в 2 кг.

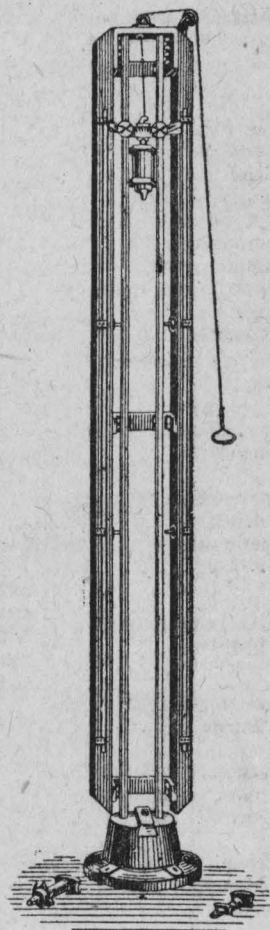


Рис. 114.

Приводимая ниже классификация дает возможность судить о стойкости того или иного взрывчатого соединения.

Таблица 83

Классификация взрывчатых веществ по Виллю (159)

Название взрывчатого вещества	Формула или примерный состав	Высота падения в см	Классификация
<i>I класс (высота падения до 7 см)</i>			
Гремучая ртуть . . . . .	$\text{HgC}_2\text{N}_2\text{O}_2$	2	Наиболее чувствительные взрывчатые вещества.
Тринитроглицерин сухой . . . . .	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$	4	Главным образом запальные составы.
Пикрат свинца . . . . .	$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}]_2\text{Pb}$	5	При воспламенении и ударе легко взрывают и детонируют. К перевозке не допускаются.
Пикрат серебра . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OAg}$	5	
Пикрат железа . . . . .	$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}]_2\text{Fe}$	7	
Пикрат меди . . . . .	$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}]_2\text{Cu}$	7	
Динитроглицерин сухой . . . . .	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{ONO}_2)_2$	7	
Пироксилин сухой . . . . .	$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_8(\text{OH})(\text{ONO}_2)_{11}$	7	
<i>II класс (высота падения 7—25 см)</i>			
Кизельгур-динамит пластич. . . . .	$25\% \text{ SiO}_2 + 75\% \text{ C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$	7	Динамиты.
Гремучий студень пластич. . . . .	$7,19\% \text{ коллодия} + 92,71\% \text{ C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$	12	Очень чувствительны к удару и трению.
Гремучий студень замерзш. . . . .	нитроглицерин . 61—75% коллодий . . . . . 2—5% $\text{NaNO}_3$ . . . . . 15—28% муки (древесн.) . 4—8% соды или меду ок. 0,5%	12—15	При зажигании энергично горят или дают вспышку. При обращении и перевозке — опасны (может произойти взрыв).
Желатин-динамит пластич. . . . .		17	
Кизельгур-динамит замерзш. . . . .	$25\% \text{ SiO}_2 + 75\% \text{ C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$	20	
Гремучий студень из динитроглицерина, сухой . . . . .	Смесь коллодия с $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{ONO}_2)_2$	25	
Кизельгур-динамит из динитроглицерина, сухой . . . . .	Смесь $\text{SiO}_2$ с $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{ONO}_2)_2$	25	
<i>III класс (высота падения 26—100 см)</i>			
<i>1 группа: дымные порохи</i>			
Охотничий порох . . . . .	Смесь, состоящая из:		
Мяной порох . . . . .	$\text{KNO}_3$ . . . . . 60—70%	70	Дымные пороха относительно мало чувствительны к удару и трению, но легко воспламеняются.
Крупнозернистый порох . . . . .	S . . . . . 10—18,5% C . . . . . 12—21,5%	85 100	При зажигании бикфордовым шнуром дают энергичную вспышку. Опасность взрыва не исключается

Название взрывчатого вещества	Формула или примерный состав	Высота падения в см	Классификация
-------------------------------	------------------------------	---------------------	---------------

## 2 группа. Хлоратные вещества

	$\text{KClO}_3$	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{CH}_3$	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$	Касторовое масло		
Шедит тип. 60 . . . . .	80%	2%	10%	8%	32	Хлоратные вещества довольно чувствительны к удару, и в большей степени к трению. Трудно воспламеняются (не зажигаются бикфордовым шнуром). В случае пожара не могут считаться безопасными
Шедит » 41 . . . . .	79%	—	15%	6%	36	

## 3 группа. Ароматические нитросоединения

Тринитрокрезол . . . . .	$\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3\text{CH}_3 \cdot (\text{OH})$	30	Ароматические нитросоединения чувствительны к удару и трению. Трудно зажигаются (бикфордов шнур их не зажигает).
Пикриновая кислота . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$	35—95	
Тетранитрометиланилин . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$	40—65	При горении больших количеств может произойти взрыв
Гексанитродифениламин . . . . .	$[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_2\text{NH}$	40	
Тринитробензол . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$	40—50	
Тринитротолуол . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{CH}_3$	57—90—80	
Пикрат аммония . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3(\text{ONH}_4)$	80	
Пикрат натрия . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O} \cdot \text{Na}$	80	
Тринитродиметиланилин . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$	95	

## 4 группа. Нитроклетчатка с 15% воды

Пироксилин прессованный с 15% воды	$85\% \text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_8(\text{OH})(\text{ONO}_2)_{11} + 15\% \text{H}_2\text{O}$	85	Нитроклетчатка с 15% воды мало чувствительна к удару и трению; трудно зажигается (бикфордовым шнуром не воспламеняется), но ввиду легкой испаряемости воды при пожарах не безопасна.
Коллодий прессованный с 15% воды . . . . .	$85\% \text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_8(\text{OH})_4(\text{ONO}_2)_8 + 15\% \text{H}_2\text{O}$	100	

## 5 группа. Бездымные пороха

Кубический нитроглицириновый порох . . . . .	60% нитроклетчатки с 12,6% $\text{N}_2$ 40% $\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_2$	20—30	Бездымные пороха относительно мало чувствительны к удару и трению, за исключением очень тонкозернистых сортов, которые по чувствительности близки к сухой нитроклетчатке. Относительно легко воспламеняются, при зажигании бикфордовым шнуром быстро сгорают (или даже дают вспышку). При пожарах можно не опасаться взрыва.
Бездымный охотничий порох . . . . .	Различные смеси нитроклетчатки с нитроглицирином и с добавлением азотно-бариевой соли,	30—45	
Ротвейльский порох . . . . .	$\text{KNO}_3$ , угля, тротила, клея и др. веществ	32	
Пластиначатый порох		30—45	



Название взрывчатого вещества	Формула или примерный состав	Высота падения в см	Классификация
-------------------------------	------------------------------	---------------------	---------------

## IV классе (высота падения 100—200 см)

## 1 группа. Безопасные взрывчатые вещества

Робурит 1 а . . . . .	Смесь $\text{NH}_4\text{NO}_3$ с $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$				105	Безопасные (аммиачные) взрывчатые вещества мало чувствительны к удару и трению. Трудно зажигаются (бикфордовым пнуром не зажигаются). Опасности взрыва не представляют.
	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{KNO}_3$	Муки	Гремучий студень		
Аммон-карбонит . . . . .	75—82°/о	10°/о	4—10°/о	около 4°/о	110	
	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{CH}_3$	Муки	Гремучий студень		
Донарит . . . . .	80°/о	12°/о	4°/о	4°/о	110	
Астралит . . . . .	80°/о	12°/о	2,5°/о	4°/о	110	
	( + опилки 0,5°/о и каменный уголь 1°/о )					
Фульменит . . . . .	85°/о	12°/о	2,5°/о	—	> 180	
	( + 0,5°/о пироксилина )					

## 2 группа. Ароматические соединения с малым содержанием азота

Динитробензол . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$	120	Ароматические нитросоединения с малым содержанием азота мало чувствительны к удару и трению. Трудно зажигаются (бикфордовым пнуром не зажигаются). Опасности взрыва не представляют.
Динитрофенол . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{OH}$	150	
Тринитрокислол . . . . .	$\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3(\text{CH}_2)_2$	170	
Тринитронафталин . . . . .	$\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{NO}_2)_3$	175	

## 3 группа. Нитроклетчатка, содержащая более 20% воды

Пироксилин с 20% $\text{H}_2\text{O}$	> 180	Нитроклетчатка с 20% $\text{H}_2\text{O}$ , трудно зажигается, мало чувствительна к удару и трению, при пожарах ввиду испаряемости воды опасность взрыва не исключается.
Коллодий с 20 и 30% $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	> 180	

## 2. ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ

Большая часть ароматических производных, если они чисты, а также черный порох, могут сохраняться очень продолжительное время без всяких изменений.

Эфиры же азотной кислоты (пироксилин, нитроглицерин и приготовляемые из них вещества) постепенно разлагаются.

Совершенно чистые нитроглицерин и пироксилин — очень стойки. В лабораториях Нобеля с 1847 г. сохраняется приготовленный им впервые совершенно чистый, свободный от кислот препарат нитроглицерина, и до сих пор он несколько не разложился.

Также совершенно не изменился чистый пироксилин, приготовленный в Базеле лет 60 тому назад и сохраняемый при низкой температуре. Однако, чистые препараты в технике не употребляются; они стоили бы слишком дорого.

По мнению Н. А. Голубицкого<sup>(160)</sup> нестойкость нитроклетчаток объясняется тем, что при нитрации клетчатки нитруются также дек-

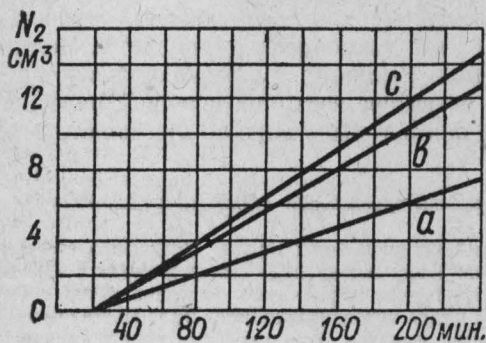


Рис. 116.

стринообразные вещества и глюкозы, образующиеся из клетчатки при ее гидролизе. Присутствие же в нитроклетчатке нестойких нитродекстринов и нитросахаров делает нестойкой самую нитроклетчатку.

Чтобы избежать этого, следует производить нитрацию при условиях, препятствующих гидролизу клетчатки, т. е. при пониженной температуре и медленно.

Для придания нестойкой нитроклетчатке большой ста-

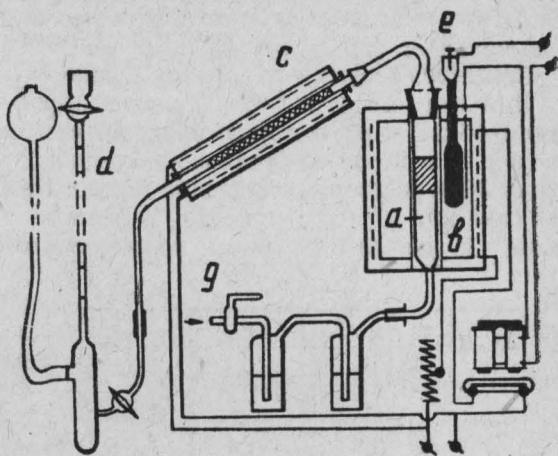


Рис. 115.

Для полной стабильности лучше проводить кипячение и промывку несколько раз, и уже после этого промыть нитроцеллюлозу водой.

Нечистые, технические взрывчатые вещества, употребляемые в военном и подрывном деле, с течением времени разлагаются. Выделяющееся при этом тепло может вызвать самовозгорание и взрыв, который при большом запасе взрывчатого вещества приводит к катастрофе.

Стойкость бездымных порохов можно определить по способу Абея.

Для этого проба в 1—1,5 г помещается в чистую пробирку, закрытую пробкой, через которую проходит стеклянная палочка с прикрепленной к ней иод-крахмальной бумажкой, смоченной на половину длины 10% раствором глицерина в воде. Пробирку нагревают на водяной бане при 65° (по английской рецептуре — до 76,7°, по немецкой — до 80°) и замечают то время, после которого на границе сухой части

появится бурая полоска, которая получается от выделившегося иода. Если взрывчатое вещество не стойкое, то оно вскоре начинает выделять окислы азота под влиянием нагрева. Окислы азота вытесняют иод из иодистого калия, раствором которого смочена бумажка, и на ней появляется окрашивание. Хороший пироксилин в течение 18—20-минутного нагрева не должен дать окрашивания.

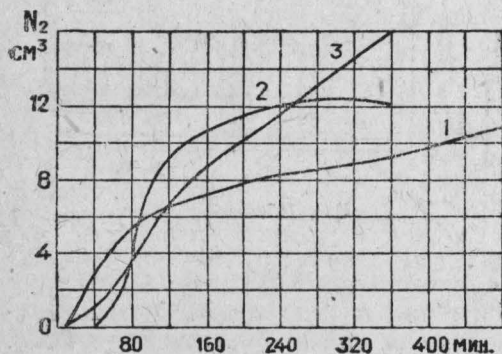


Рис. 117.

Способ этот, конечно, пригоден только для веществ, выделяющих при нагревании окислы азота, т. е. для эфиров азотной кислоты. Метод этот не точный и последнее время в Германии им редко пользуются.

Иногда стойкость определяют по потере веса определенной навески взрывчатого вещества после того, как оно было нагрето при некоторых определенных условиях.

Предложены также количественные методы определения стойкости взрывчатых веществ.

К ним принадлежит хорошо известный химикам метод Вилля. Неудобства его заключаются в том, что для исследования по этому методу надо отвесить около 5—10 г нитроцеллюлозки. При таком большом количестве взрывчатого вещества метод этот является не безопасным. Поэтому Верль и Кунце видоизменили метод Вилля и стали применять для исследования меньшее количество вещества. Этот метод мы здесь и опишем.

Принцип метода заключается в измерении скорости разложения нитроцеллюлозки при температуре 130—135°, т. е. при температуре, лежащей ниже температуры быстрого разложения. Скорость реакции измеряют по скорости выделения окислов азота. При разложении нитроцеллюлозки выделяются окислы азота  $NO$  и  $NO_2$ . Их превращают в азот, пропуская получающиеся окислы через накаленную до температуры темнокрасного каления колбаску из медной сетки.

При проведении этого опыта самым существенным является неизменность температуры нагрева разлагаемой клетчатки, так как при повышении температуры на 5° скорость повышается в 2—3 раза. Опыт производится так: отвешивают 0,5 г нитропродукта, помещают его в трубку для разложения  $\alpha$  (рис. 115) на имеющуюся там дырчатую фарфоровую пластинку и распределяют по ней равномерно исследуемое вещество, уминая его так,

чтобы получился слой не выше 2 см. Трубку помещают в цилиндрическую электрическую печь *b*, температура которой точно регулируется посредством ртутного терморегулятора *г*.

Через аппарат пропускается ток углекислого газа, скорость которого регулируют краном *г*. Углекислый газ предварительно высушивают в промывных склянках серной кислотой. Проходя через нагреваемое вещество, он уносит с собою окислы азота в печь *с*, где они восстанавливаются при соприкосновении с накаливаемой медной колбаской. Далее газ проходит в азотомер, наполненный концентрированным раствором КОН. Здесь углекислый газ поглощается щелочью, а азот собирается в верхней части азотомера и объем его может быть измерен. Азотомер делается из узкой трубки, объем которой равен 10 см<sup>3</sup>. Это делает отсчеты очень точными.

Приводим несколько кривых, полученных при нагревании различных нитропродуктов (рис. 116), взятых в количестве 1 г. Как видно из рисунка, взятые для исследования три сорта нитроклетчатки оказались стойкими, так как выделение азота происходило равномерно. Кривая представляет почти прямую линию. Все три кривые относятся к одной и той же нитроклетчатке, приготовленной из линтера. <sup>1)</sup> Буква *с* (рис. 116) относится к необработанному образцу, с температурой вспышки 182°, *б* — тот же образец, обработанный кипячением с водой — температура его вспышки 183°, и *а* — тот же образец после обработки 50% раствором уксусной кислоты. Его температура вспышки 188°.

Как видно, стойкость нитроклетчатки повышается при такой обработке. Далее она уже не увеличивается. На рис. 117 кривые 3 и 2 относятся к особенно нестой-

ким образцам нитрокрахмала с температурой вспышки 152° и 171°. Кривая 1 относится к нестойкому нитрованному линтеру — температура вспышки 171°. Характеристика становится еще более яркой, если на ординате откладывать не общее количество азота, а скорость его выделения. На рис. 118 прямые *а, б, с* соответствуют нитроклетчаткам *а-б-с* (рис. 116), кривые 1 и 2 соответствуют кривым рис. 117 с теми же цифрами.

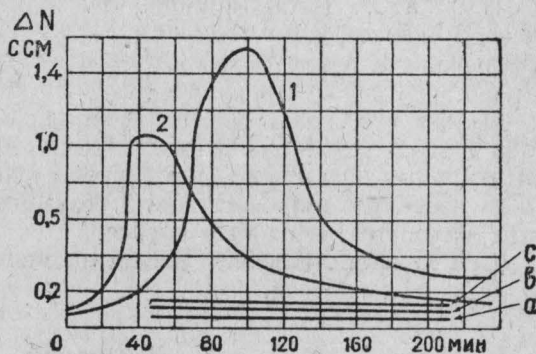


Рис. 118.

### 3. ХОД ВЗРЫВА И ЯВЛЕНИЯ, ЕГО СОПРОВОЖДАЮЩИЕ

#### Скорость сгорания взрывчатых веществ

Большинство взрывчатых веществ на открытом воздухе сгорает спокойно и медленно. Так например, для дымного пороха скорость распространения горения равна 10—13 мм/сек.; если тот же порох сгорает в замкнутом пространстве, например в снаряде, то горение происходит в три раза быстрее, так как горение идет под давлением, и вся теплота непосредственно передается соседним слоям.

Скорость горения в замкнутом пространстве определяют в манометрической бомбе Сарро-Вьелли (см. ниже) по промежутку времени от воспламенения до развития максимального давления.

При применении взрывчатых веществ особое внимание приходится обращать на скорость их разложения. В одних случаях требуются взрывчатые вещества быстро разлагающиеся, обладающие детонирующими свойствами и дающие взрыв дробящего, бризантного характера.

<sup>1)</sup> Линтер — волокна хлопка, отделенные от семян и не подвергавшиеся дальнейшей обработке, имеющей целью сделать хлопок пригодным для прядения.



В других случаях детонация нежелательна, но требуется быстрое сгорание и удар образовавшихся газов в сторону наименьшего сопротивления. Такое явление имеет место при стрельбе: пуля или снаряд вылетают, но оружие при этом не должно раскалываться.

На основании скорости разложения все взрывчатые вещества можно грубо разделить на три класса:

**I класс.** Крайне быстро разлагающиеся или бризантные. Вещества этого класса взрываются почти мгновенно и давление образовавшихся газообразных продуктов чрезвычайно велико (например, гремучая ртуть, азиды).

**II класс.** Быстро горящие (раскалывающие) вещества. Скорость горения меньше, чем у веществ I класса. Взрыв не дробящий, а раскалывающий. К этому классу относятся нитроглицерин, динамит и ряд смесей, употребляемых для подрывных работ.

**III класс.** Медленно горящие или метательные вещества. Вещества этого класса сгорают медленнее и послойно. Они известны под специальным названием пороха (прогрессивные взрывчатые вещества). Сюда относятся пироксилиновый бездымный порох, нитроглицериновый (баллистит, кордит) и другие.

При пожарах наиболее опасными являются взрывчатые вещества первых двух классов.

## Детонация

Кроме действия накаливаемого тела, взрыв большинства взрывчатых веществ может быть вызван еще другим способом, а именно сильным ударом или взрывом капсюля гремучей ртути. Замечательно, что в таком случае взрыв происходит гораздо скорее. Это явление называется собственно детонацией, а вещество, вызывающее ее — детонатором.

При взрыве посредством детонации все вещества принимают бризантный характер; взрыв происходит гораздо сильнее и наиболее выгодно используется энергия взрывчатого вещества, так как она не теряется через лучеиспускание и теплопроводность.

Ру и Сарро удалось сравнить силу взрыва, вызванного как обыкновенным воспламенением, так и детонацией.

Для этого они употребляли мягкие, совершенно одинаковые бомбочки, в которых одно и то же вещество взрывалось тем или другим способом. Производя ряд взрывов, можно было определить наименьший заряд, при котором бомбочка разрывалась.

Если принять разрушительную силу пороха при воспламенении накаливаемым телом за единицу, то разрушительную силу других взрывов можно выразить следующими цифрами:

### Обыкновенный взрыв      Детонация

Дымный ружейный порох.....	1,00	4,34
Пикриновая кислота.....	2,04	5,50
Пироксилин.....	3,00	6,46
Нитроглицерин.....	4,80	10,13
Гремучая ртуть.....	—	9,28

Скорость распространения взрыва посредством детонации чрезвычайно велика. Для динамита и пироксилина она равна 5000—6000 м/сек. Влажный пироксилин и гремучий студень от гремучей ртути не детонируют, но их детонация вызывается взрывом сухого пироксилина или иного усилителя первоначального импульса. Для детонации даже больших количеств прессованного пироксилина и нитроглицерина достаточно 1—2 г гремучей ртути.

Бертело объясняет явление детонации теорией взрывной волны. При сильном механическом ударе или при взрыве капсюля гремучей ртути, действие которого сводится также к удару, происходит превращение механической энергии удара в тепло и взрыв ближайших частиц взрывчатого вещества. При взрыве образуются в очень короткий срок газы под очень большим давлением; они производят удар по соседним частицам, и это явление тем же порядком распространяется дальше. Этот ряд явлений, а именно — удар, превращение живой силы удара в тепло и взрыв, — называется взрывной волной, и все эти явления распространяются по веществу с указанной выше скоростью.

Теория Бертело объясняет также взрыв через влияние, когда вследствие взрыва одного вещества происходит взрыв другого, находящегося на некотором расстоянии. При взрыве первого вещества получается ударная волна. Волна эта распространяется через воздух, а также и через другие жидкие и твердые тела и, подойдя к другому взрывчатому веществу, взрывает его.

### Измерения давления и скорости разложения взрывчатого вещества

Опытное измерение давления газов при взрыве производится в особом приборе, называемом манометрической бомбой

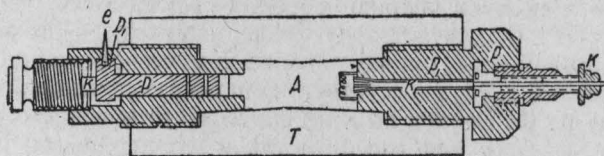


Рис. 119.

Сарро и Вьелля (рис. 119). Она представляет собою прочный цилиндр, закрытый с обоих концов закручивающимися пробками, с медными прокладками. Через одну пробку проходит электрический запал, через другую плотно пришлифованный стержень. Между этим стержнем и упором вставляется цилиндрок из красной меди (13 мм высоты и 8 мм в диаметре), так называемый к р е ш е р н ы й цилиндрок. Вещество вводится внутрь бомбы и взрывается электрическим запалом, при этом газы передают через стержень свое давление крешерному цилиндрику, который деформируется, укорачиваясь по оси и принимая бочкообразную форму.

Размеры цилиндрика точно измеряются. Зная, от какого давления подобный же цилиндрок сжимается на такую же величину, можно определить максимальное давление, которое было в бомбе. Газы из бомбы можно перевести в газометр и исследовать.

Этим же прибором можно получить график нарастания давления и определить продолжительность взрыва (считая от начала и до наступления максимального давления). Для этого к стержню, давящему на крешерный цилиндр, прикрепляется перо, пишущее по законченному вращающемуся барабану; для определения очень малых промежутков времени приспособляется еще камертон, который пишет на барабане волнообразную кривую, отмечающую доли секунды.

Полное колебание камертона соответствует 0,003—0,004 сек.

Приведем несколько чисел (табл. 84).

Таблица 84

Название вещества	Плотность заряжения $\Delta$	Состояние вещества	Время развития наибольшего давления в сек.	Давление в кг на 1 см <sup>2</sup>
Обыкновенный порох ..	0,7	Пыль .....	0,00165	3590
		Зерна .....	0,00255	3590
Пироксилин .....	0,2	Прессованный кусок...	0,00420	3537
Нитроглицерин .....	0,3	Порошок .....	0,00034	1988
		Динамит .....	0,00026	2280

Из таблицы видно, что скорость горения зависит от состояния вещества. Чем вещество плотнее, тем медленнее оно горит. Давление от состояния не зависит.

Плотностью заряжения (второй столбец таблицы) называют отношение веса заряда, выраженного в граммах, к объему зарядной камеры, выраженному в см<sup>3</sup>.

Новую интересную теорию горения взрывчатых веществ дает А. Ф. Беляев (<sup>110</sup>). Он считает, что горение происходит не на поверхности, а только в газовой фазе, причем теплота химической реакции, действуя на поверхностный слой, способствует испарению взрывчатого вещества. Свою теорию А. Ф. Беляев выводит из соответствующих соображений. Дело в том, что как для горения, так и для испарения взрывчатого вещества необходима энергия. Скорость как первого, так и второго

процесса должна быть пропорциональна выражению  $e^{-\frac{A}{RT}}$ .

Принимая в этом выражении величину  $A$  в случае горения взрывчатых веществ за энергию активации, а в случае их испарения — за теплоту испарения и учитывая, что энергия испарения, измеряемая 10 000—12 000 кал./моль значительно меньше теплоты активации, измеряемой в 30 000—35 000 кал./моль, А. Ф. Беляев логически приходит к тому выводу, что процесс испарения взрывчатого вещества с его поверхности является более вероятным и будет проходить с большей скоростью, чем процесс горения.

Свою теорию он поясняет рисунком (рис. 120), на котором графически изображена реакция горения взрывчатого вещества. Область испарения обозначена буквами  $E$  и  $D$ . Холодная область взрывчатого вещества —  $A$ , область горячих продуктов реакции —  $B$ . Кривая, показывающая распределение температуры, обозначена буквами  $T_0$ ,  $T_k$  и  $T_m$ . Буквой  $T_m$  обозначена температура горения,  $T_k$  — темпера-

тура кипения взрывчатого вещества и  $T_0$  — первоначальная его температура. Основная реакция горения будет происходить в пространстве между  $C$  и  $B$ , т. е. в том месте, где образовавшиеся пары нагреваются до температуры самовоспламенения и сгорают. В случае повышения давления, которое при горении порохов всегда может иметь место, повышается температура испарения, которая может подойти к температуре самовоспламенения. В этом случае реакция из газовой фазы перейдет в фазу конденсированную и, распространяясь по всей массе, перейдет в детонацию.

Эта теория хорошо объясняет детонацию инициирующих веществ, которые обладают ничтожной летучестью и у которых процесс горения возникает только в твердой фазе.

Однако, теория эта неприменима к горению пироксилина, который не обладает заметной летучестью.

Повидимому в одних случаях горения и взрыва взрывчатых веществ процесс этот будет происходить по теории А. Ф. Беляева, в других же случаях — по теории Мюраура, согласно которой реакция, происходящая в твердой фазе, вызывается активацией ее молекул, происходящей под влиянием ударов горячих молекул. Последние же образуются при реакции горения.

#### 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ ПРИ ВЗРЫВЕ ВЗРЫВЧАТОГО ВЕЩЕСТВА

Определение давления, развиваемого образовавшимися при взрыве газами, дает крайне ценную характеристику взрывчатым веществам.

Но кроме давления, не меньшее значение имеет также скорость происходящего процесса.

Если нарастание давления происходит очень быстро, а потом резко спадает, то взрывчатые вещества, давшие такое явление, обладают дробящими свойствами. С другой стороны, медленное нарастание давления и постепенное его спадание является характеристикой взрывчатых веществ, обладающих метательным действием.

На рис. 121 дан график <sup>(161)</sup> нарастания давления во времени при взрыве четырех взрывчатых веществ, обозначенных буквами  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$ . Наибольший подъем кривой в наименьший отрезок времени дает вещество  $A$ , следовательно взрыв его должен отличаться дробящим, бризантным характером. Из остальных веществ более быстро разлагающимся и при взрыве дающим большее давление, является вещество  $B$ . Два остальных вещества  $C$  и  $D$ , давление у которых нарастает медленно, обладают метательными свойствами.

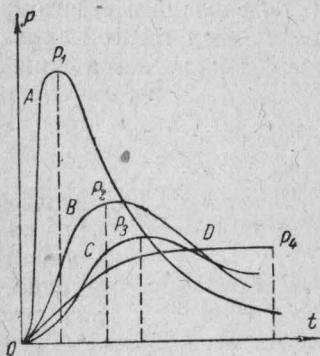


Рис. 121.

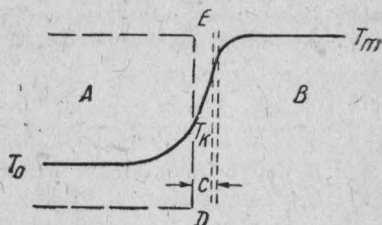


Рис. 120.



Обратимся теперь к определению того давления, которое развивается при взрыве различных взрывчатых веществ. Так как оно связано с температурой и объемом образовавшихся при взрыве газообразных продуктов, то его можно вычислить теоретически, воспользовавшись для этого уравнением Ван-дер-Ваальса, так как при больших давлениях (а в данном случае давление достигает тысяч атмосфер) реальные газы отступают от законов идеальных газов.

Уравнение Ван-дер-Ваальса имеет вид:

$$(v - b) \left( p + \frac{a}{v^2} \right) = RT$$

Клаузиус несколько уточнил формулу Ван-дер-Ваальса, придав ей следующий вид:

$$(v - b) \left( p + \frac{a}{T(v + c)} \right) = RT$$

При теоретическом определении давления при очень высоких температурах, обычно пользуются одночленной формулой Клаузиуса:

$$(v - b) p = RT$$

В одночленной формуле нет величины  $\frac{a}{T(v + c)}$ . Ввиду высокой температуры, образующейся при взрыве, величина  $\frac{a}{T(v + c)}$  является столь незначительной, что не оказывает существенного влияния на результаты вычисления, а поэтому ею можно пренебречь.

Величина  $b$  примерно равна учетверенному объему молекул и в физическом смысле выражает сопротивление со стороны молекул уменьшению объема до нуля при бесконечном возрастании давления.

Ее называют — к о в о л ю м о м и обычно обозначают греческой буквой  $\alpha$ . Вычисляя значение коволюма для различных газов, Сарро в 1882 г. пришел к тому выводу, что эта величина содержится примерно между следующими объемами:

$$0,0008 v_0 < \alpha < 0,0012 v_0$$

53

Вывод, сделанный Сарро, подтвержден был впоследствии работами Даниэля Бертло, указавшего, что он правилен для следующих газов:  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $N_2O$  и  $HCl$ .

Так как именно эти газы обычно входят в состав продуктов взрыва, то можно без большой погрешности считать коволюм равным  $0,001 v_0$ , т. е. одной тысячной того объема, который газ занимал бы при  $0^\circ$  и 1 атм. давления.

Таким образом, давление газа при взрыве будет, согласно формуле, следующее

$$p = R \frac{T}{(v - \alpha)}$$

Если при взрыве некоторые продукты выделяются в твердом или жидком состоянии, то объем их необходимо прибавить к коволюму.

Обозначим:

$\omega$  — вес заряда взрывчатого вещества в кг;

$S$  — объем оболочки, в которой происходит разложение, в л;

$\alpha$  — коволюм газов и паров, образующихся при разложении 1 кг взрывчатого вещества = 0,001  $v_0$  л;

$\Delta$  — плотность заряжения =  $\frac{\omega}{S}$ ;

$n$  — число молей продуктов сгорания, газообразных при температуре взрыва, образующихся из 10 кг взрывчатого вещества, с учетом диссоциации.

Подставляя данные величины в предыдущую формулу, получим:

$$p = nR \frac{\omega T}{S - \alpha \omega}$$

Разделив числитель и знаменатель на  $S$ , получим:

$$p = \frac{nR \frac{\omega}{S} T}{1 - \alpha \frac{\omega}{S}} \quad \text{или} \quad p = nRT \frac{\Delta}{1 - \alpha \Delta}$$

Величина  $nRT$  обозначается буквой  $F$  и называется силой взрывчатого вещества.

Таким образом

$$p = \frac{F \Delta}{1 - \alpha \Delta}$$

Если при двух различных плотностях заряжения определить давление взрыва в бомбе Сарро и Вьелля, то, подставив эти значения в уравнение, мы получим два уравнения, решив которые можно определить для данного вещества  $F$  и  $\alpha$ , т. е. силу и коволюм.

Имея эти данные, можно вычислить давление при любой плотности заряжения.

Из формулы силы взрыва вещества

$$F = nRT$$

нетрудно определить абсолютную температуру взрыва:

$$T = \frac{F}{nR}$$

В этой формуле  $R$  должно быть выражено в литр-атмосферах на град. моль; в этих единицах она равна 0,08204.

Приведем таблицу значений  $F$ ,  $\alpha$ ,  $v_0$  и  $t$  для некоторых взрывчатых веществ.

Таблица 85

Название вещества	$F$ л/атм.	$\alpha$ л	$v_0$ л	$t^\circ$
Бездымный ружейный порох . . . . .	9 075	0,9	901	2 390°
Гремушая желатина . . . . .	10 275	0,7	709	3 545°
Гремушая ртуть . . . . .	4 529	0,3	314	3 533°
Дымный военный порох . . . . .	3 370	0,5	280	2 910°
Нитроглицерин . . . . .	10 084	0,7	712	3 469°
Пикриновая кислота . . . . .	8 670	0,9	877	2 310°
Пироксилин . . . . .	9 565	1,0	860	2 665°

## Теплота разложения и работа взрывчатых веществ

Механическая работа производится взрывчатым веществом за счет запаса химической энергии, которая во время взрыва перешла в виде теплоты к газам.

Чтобы учесть таким образом максимальное количество работы, которую взрывчатое вещество могло бы произвести, нужно определить количество тепла, развиваемого взрывчатым веществом при разложении, и помножить его на механический эквивалент тепла 427 кгм.

Количество теплоты, выделяющееся при разложении, определяют опытным путем, взрывая вещество в калориметрических бомбах.

Таким образом,  $E = 427 Q$ .

$E$  — носит название потенциальной энергии.

Приведем ее значение для нескольких веществ (табл. 86).

Таблица 86

Название вещества	Теплота разложения в кал.	Потенциальная энергия в кгм
Гремучая ртуть.....	407	173 000
Военный дымный порох.....	637	271 000
Пикриновая кислота.....	767	319 000
Пироксилин.....	1073	457 000
Нитроглицерин.....	1593	677 000

На самом деле полезная работа будет гораздо меньше, так как теплота теряется посредством лучеиспускания, теплопроводности и прорыва еще горячих газов и расходуется на диссоциацию продуктов взрыва.

По опытным данным, полезная работа составляет не более 50% потенциальной энергии.

Опытное определение работы взрыва производится по способу Траугля (рис. 122).

Берут свинцовый цилиндр 200 мм высоты и такого же диаметра, просверливают по оси канал 125 мм в глубину и 25 мм

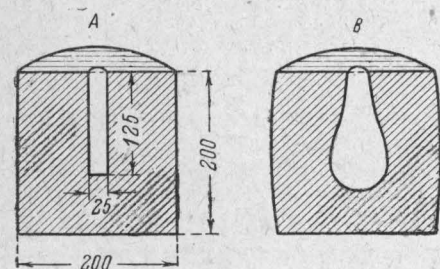


Рис. 122.

в диаметре. В канал закладывают 10 г взрывчатого вещества и приспособление для воспламенения. Канал засыпается песком.

После взрыва образуется расширение, объем которого измеряется наливанием воды. По величине полученных объемов можно сравнивать работу, производимую различными взрывчатыми веществами, приблизительно одной и той же скорости детонации.

## Разрушающее действие взрыва на расстоянии

Когда происходит взрыв большого количества взрывчатого вещества, то его разрушающее действие захватывает иногда большие пространства.

Кроме того, образующаяся при взрыве ударная волна может вызвать детонацию другого взрывчатого вещества, находящегося на большом, сравнительно, расстоянии от места взрыва.

На основании целого ряда опытов выяснилось, что действие ударной волны зависит от интенсивности взрывчатого вещества, от его количества, от рельефа местности, в которой происходит взрыв, от материала оболочек, в которых заключены взрывчатые вещества, и от метеорологических условий в момент взрыва (сила и направление ветра).

Для определения опасного расстояния, т. е. такого, при котором взрыв передается от одного снаряда или от одного взрывчатого вещества другому, бельгийский инженер Гуше предложил следующую формулу:

$$d = k \sqrt{p}$$

где  $d$  — предельное опасное расстояние, выраженное в м;

$p$  — вес заряда в кг;

$k$  — коэффициент, меняющийся в зависимости от силы взрывчатого вещества, и от того, окружено ли оно защитными ограждениями или нет и т. п.

Согласно данным проф. А. В. Сапожникова, у нас для динамита и подобных ему взрывчатых веществ величина  $k$  принята равной 16,6 для тех случаев, когда заряд находится на ровном месте. Если же он окружен земляными валами, то величина  $k$  принимается равной 2,9.

Таким образом, формула Гуше принимает следующий вид:

$$d = 16,6 \sqrt{p} \dots \dots \dots \text{активный заряд без ограждений};$$

$$d = 2,9 \sqrt{p} \dots \dots \dots \text{активный заряд с ограждением}.$$

Из приведенных цифр видно, что при взрыве, происшедшем в огражденном месте, опасное расстояние уменьшается в 6 раз, ибо взрывная волна задерживается искусственным препятствием. Поэтому, чтобы сделать склады взрывчатых веществ более безопасными по отношению к прилегающей к ним местности, следует всегда их окружать земляными валами.

Конечно, склады взрывчатых веществ не должны находиться вблизи таких мест, где могут быть большие скопления людей.

Согласно данным отдела охраны труда, заводы и склады взрывчатых веществ должны находиться на расстоянии:

1. Не менее 3000 м — от других не принадлежащих заводу складов как взрывчатых веществ, так и легковоспламеняющихся.

2. Не менее 1500 м — от населенных местностей и от ограды фабрик и заводов.

3. Не менее 400 м — от одиночно расположенных строений, больших дорог, рек и каналов.



## 5. БЕЗОПАСНЫЕ ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА

Как в военном деле, так и в подрывном нельзя пользоваться любыми взрывчатыми веществами. Так, для метания снарядов нельзя брать порох, обладающий дробящими свойствами — он может расколоть само орудие. Таким порохом начинают разрывные снаряды. Если приходится вести подрывные работы в шахтах, где может быть гремучая смесь каменноугольной пыли или рудничного газа с воздухом, то в этих случаях следует брать лишь те взрывчатые вещества, которые неспособны воспламенить эти гремучие смеси. Ввиду этого по отношению к подрывным работам взрывчатые вещества делят на две группы:

I группа — опасные взрывчатые вещества, способные вызвать воспламенение или взрыв гремучих смесей (нитроглицерин, гремучий студень, пироксилин, пикриновая кислота и др.). При взрыве они дают большое пламя, имеющее сравнительно большую длительность, и температура взрыва значительная. Иногда, кроме обычного пламени, появляется еще вторичное, образующееся при горении получившихся при взрыве горючих газообразных продуктов (прибавление в этих случаях поваренной или двууглекислотной соли в количестве около 5% уничтожает вторичное пламя).

II группа — безопасные взрывчатые вещества, не способные вызвать воспламенение или взрыв гремучих газообразных смесей.

Они при взрыве не дают большого пламени, температура взрыва меньше, чем у взрывчатых веществ первой группы, и вторичное пламя отсутствует.

Перечислим некоторые из безопасных взрывчатых смесей и разобьем их на классы, взяв в основу классификации преобладание той или иной составной части в смеси, придающей ей определенный характер.

I класс — нитроглицериновые смеси. К этому классу относят те взрывчатые смеси, в которых более 50% нитроглицерина. Их взрывная сила средней мощности. Они довольно безопасны, но ввиду присутствия нитроглицерина способны замерзать. Оттаивание следует производить крайне осторожно, в противном случае может легко произойти взрыв.

Гризутины или динамит-гризутины состоят из нитроглицерина — 40—50%, инфузорной земли или древесной муки — 12—15%, неорганических солей, содержащих кристаллизационную воду (глауберова соль, сода, серномagneзиевая соль и др.) — 34—46%.

Карбониты содержат нитроглицерина 25—30%, муки или угля 30—40% и солей азотной кислоты 30—35%.

В состав некоторых карбонитов входит вместо нитроглицерина гремучий студень (желатин-карбониты, желатин-динамиты, нобелиты и др.).

II класс — смеси, содержащие нитрат аммония. Эти смеси содержат более 50% нитрата аммония (аммиачной селитры). Она распадается со взрывом лишь при высокой температуре и при большом количестве детонатора. Благодаря этому нитрат аммония является одним из наиболее безопасных взрывчатых веществ.

Однако, распадение со взрывом больших количеств этой соли может вызвать катастрофу (взрыв аммиачной селитры в Опшау). Смеси, содержащие пират аммония, нечувствительны к удару, обладают обыкновенно большой взрывной силой, не замерзают, но вследствие присутствия аммиачной селитры они гигроскопичны.

Для лучшей детонации этих смесей к ним прибавляют немного нестойких взрывчатых соединений, например нитроглицерин и нитроцеллюлозу. Такие смеси являются уже более опасными. Для устранения этого свойства в смеси вводят еще различные соли (поваренную соль, нашатырь и др.).

Некоторые смеси содержат различные нитросоединения в смеси с селитрой и другими солями. Взрывчатым смесям этого класса дают общее название — аммониты.

Приведем состав некоторых из наиболее простых азотноаммониевых смесей.

Таблица 87

Название взрывчатой смеси	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{KNO}_3$	Смола	Тринитро-глицерин	Нитроглицерин	Нитроцеллюлоза	Мука	Парафин, масло
Вестфалит . . . . .	91	4	5	—	—	—	—	—
Донарит . . . . .	67—80	—	—	25—12	4	4	4	—
Аммон-карбонит . . . .	75,5—82	9,5—10	—	—	4	10—4	—	—
Фульменит . . . . .	85	—	—	11,9	—	0,5	2,5	0,1
Гризутин В . . . . .	88	—	—	—	11,75	0,25	—	—

**III класс — смеси, содержащие бертолетову соль, так называемые хлоратные взрывчатые смеси.** Уже само название показывает, что главную составную часть этих смесей является бертолетова соль ( $\text{KClO}_3$ ). Вместо калиевой соли берут также хлорновато-натриевую соль ( $\text{NaClO}_3$ ). Употребляют также соли хлорной кислоты ( $\text{KClO}_4$  или  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ).

Хлоратные смеси довольно чувствительны к механическим воздействиям. Все же удалось составить довольно безопасные и стойкие смеси, часто применяемые в подрывном деле.

Бертолетова соль при соприкосновении с серной кислотой выделяет взрывчатую двуокись хлора, поэтому все смеси, содержащие бертолетову соль, воспламеняются от действия на них крепкой серной кислоты.

Главным представителем этого класса является шеддит. Он трудно воспламеняется открытым пламенем и бикфордовым шнуром.

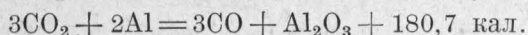
Приведем состав некоторых сортов шеддита (табл. 88).

К этому же классу относятся астралиты, содержащие бертолетову соль.

**IV класс — алюминиевые взрывчатые смеси.** Прибавление алюминия к взрывчатым веществам делается с той целью, чтобы повысить температуру образовавшихся газов, а вместе с тем и их давление.

Шеддит	KClO <sub>3</sub>	NaClO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	Динитро-толуол	Нитро-нафталин	Касторовое масло
Тип 41 .....	79—80	—	—	—	12—15	6—8
Тип 60 .....	79—80	—	—	2—15	1—13	5—6
Тип 60 (новый) .....	—	75—79	—	16—19	1	5
Тип В. ....	—	—	82	13	—	5

Сперва взрывчатое вещество детонирует, а потом алюминий под влиянием высокой температуры окисляется за счет кислорода продуктов детонации. При этом процессе выделяется значительное количество тепла. Приведем реакцию между алюминием и углекислым газом:



Алюминий берется обыкновенно в виде мельчайшего порошка. Применение вместо чистого алюминия его сплавов, или подмесь к нему других металлов — понижает стойкость алюминиевых взрывчатых смесей.

Представителем алюминиевых смесей является аммонал. Состав его следующий: нитрата аммония 80—90%, алюминия 18—4%, угля 2—6%.

Ввиду гигроскопичности аммиачной селитры аммонал сыреет на воздухе и его следует хранить в герметически закрытых сосудах.

К аммоналу, употребляемому в военном деле, прибавляют еще какое-нибудь взрывчатое вещество, например, тринитротолуол.

### Взрывчатые смеси, содержащие жидкий воздух или углекислый газ

После того как удалось сгустить в жидкость воздух и таким образом получить кислород в концентрированном состоянии, стали применять его в качестве взрывчатого вещества, смешивая жидкий воздух с различными горючими материалами — углем, нефтью, древесной мукой, сажой и т. п. Чтобы получить большую силу взрыва, жидкий воздух обогащают кислородом, доводя содержание его до 60% и более.

Приготовленной взрывчатой смесью необходимо пользоваться немедленно, ибо жидкий воздух при стоянии сильно испаряется и в конце концов в патроне остается лишь горючий материал, уже неспособный дать взрыв.

Ни в коем случае нельзя пользоваться этой взрывчатой смесью для тех подрывных работ, которые ведутся в атмосфере, содержащей горючие газы. Дело в том, что все время испаряющийся из смеси кислород дает с горючими газами крайне опасную гремучую смесь, и при взрыве патрона она может также взорваться и причинить большие разрушения.

Главное удобство в смысле безопасности взрывчатых смесей, содержащих жидкий воздух, заключается в том, что их приходится готовить на месте работы, причем взрывчатые свойства этих смесей сохраняются лишь непродолжительное время (около получаса). Таким образом, опасность взрыва является кратковременной.

Если патронами с жидким воздухом нельзя пользоваться для подрывных работ в тех шахтах, где выделяются горючие газы или где много угольной пыли, так как эти вещества могут дать с испаряющимся из жидкого воздуха кислородом крайне опасную взрывчатую смесь, то вполне безопасными в этом отношении являются взрывчатые патроны «кардокс», наполненные жидким углекислым газом.<sup>(163)</sup>

Аппарат этот имеет следующее устройство. В пустотелый цилиндр, сделанный из хромово-молибденовой стали и выдерживающий давление до 12 атм., помещают жидкую угольную кислоту и бумажную трубку с нагревающей смесью. Назначение этой смеси, благодаря высокой температуре ее горения, быстро нагреть и перевести в газообразное состояние жидкую угольную кислоту и вызвать давление в цилиндре примерно 700 кг/см<sup>2</sup>.

В широком конце цилиндра закреплен при помощи опорного кольца разрядный диск, сделанный из мягкой стали. Под влиянием электрической искры происходит воспламенение нагревающей смеси. Жидкая угольная кислота благодаря высокой температуре горящей смеси, переходит в газообразное состояние, диск не выдерживает образовавшегося высокого давления, деформируется и выбрасывается из опорного кольца. Он задерживается в передней части разрывного приспособления, а струя углекислого газа через четыре специально сделанные для этого отверстия ударяет в горную породу и производит соответствующие разрушения. В Америке в состав нагревающей смеси входит: бертолетова соль, измельченный алюминий и молотый древесный уголь. Смесь эта очень чувствительна к трению.

Конструкция аппарата «кардокс» была переработана у нас в СССР, и усовершенствованный аппарат под названием «кардокс» модель «Д-2» дал при эксплуатации хорошие показатели.

В Макеевском научно-исследовательском институте<sup>(191)</sup> проведены были испытания с этим прибором как в лаборатории, так и в шахтных условиях, причем выработана была хорошая зажигательная смесь, состоящая из 90% хлорноватокислого калия и 10% нафталина.

В то время как алюминиевая смесь дает большое пламя, которое может вызвать взрыв при наличии в шахтах рудничного газа или угольной пыли, зажигательная смесь с нафталином при взрыве совсем не дает пламени.

Испытания в шахтах показали как полную безопасность патрона «кардокс» модель «Д-2», так и безусловную возможность его широкого применения для подрывных работ в шахтах.

## ГЛАВА X

### ДЫМ И ПЫЛЬ

#### 1. ДЫМ И ПЫЛЬ

Всякая гетерогенная (неоднородная) система состоит из нескольких фаз, отделенных «поверхностями раздела». В дальнейшем мы будем говорить почти исключительно о двухфазных системах. Если в такой системе мы будем перемещаться по какому-нибудь пути, то физико-химические свойства будут изменяться следующим образом: на неко-



тором участке пути они сохраняются постоянными, затем резко изменяются. Эти внезапные изменения будут происходить на поверхностях раздела двух фаз. Различные фазы гетерогенной системы могут иметь различный химический состав, но могут также состоять из одного вещества в различных физических состояниях. Различные части гетерогенной системы могут находиться в любом физическом состоянии. Единственным ограничением является невозможность образования гетерогенной системы из нескольких газообразных фаз, так как газы самопроизвольно смешиваются, не образуя поверхности раздела.

Особый интерес представляют гетерогенные системы, когда одна фаза распределена равномерно в виде небольших частиц более или менее одинаковой величины в другой. Такие системы называются «дисперсными системами».

Фаза, которая образует отдельные частицы, ограниченные поверхностями раздела, называется «дисперсной фазой».

Другая фаза, в которой распределена первая, называется «дисперсионной средой». Части ее не отделены друг от друга поверхностями раздела, и она тянется непрерывно, если обходить частицы дисперсной фазы.

Примером дисперсной системы может быть пена, которая представляет собой отдельные пузырьки газа, ограниченные поверхностями раздела, и окруженные жидкостью. Пузырьки газа являются дисперсной фазой. Они отделены друг от друга жидкостью. Жидкость же является в данном случае дисперсионной средой. Она является непрерывной, не разделенной на отдельные части.

Дисперсные системы, в которых дисперсионной средой является газ, обычно воздух, называются аэродисперсными системами или аэрозолями, по аналогии с системами, у которых дисперсионной средой является вода, и которые называются гидрозольями.

Дисперсная фаза аэрозолей может быть твердая или жидкая. К аэрозолям относятся пыли, туманы, облака, дымы.

Аэрозоли классифицируются по степеням дисперсности и физическому состоянию дисперсной фазы.

Уайтлоу-Грей и Патерсон<sup>(220)</sup> называют облаками и туманами аэрозоли, у которых дисперсная фаза — жидкость, и пылями, когда дисперсная фаза — твердое вещество. Степень дисперсности туманов и пылей невелика. Дымами называются аэрозоли высокой степени дисперсности, медленно оседающие и состоящие из частиц с малой упругостью пара. Немецкие авторы придерживаются другой классификации, называя аэрозоли с твердыми частицами — дымами, а с жидкими — туманами.

Джиббс<sup>(221)</sup> дает следующую классификацию, в которой он устанавливает численные границы.

К пылям он относит аэрозоли с частицами, обладающими диаметром выше  $10^{-3}$  см, туманами, если диаметр заключается между  $10^{-3}$  и  $10^{-5}$  и дымами с диаметром меньше  $10^{-5}$ .

Методы, которыми могут быть получены дисперсные системы, разделяются на две группы:

1. Дисперсионные процессы, сущность которых заключается в измельчении вещества, увеличений его степени дисперсности.

II. Конденсационные процессы, при которых дисперсные частицы получаются вследствие соединения между собой многих молекул.

I. К дисперсионным процессам принадлежит, во-первых, всякое механическое измельчение вещества посредством всевозможных мельниц, дезинтеграторов, а также в виде побочного процесса при работе различного рода машин.

Для получения гидрозолей коллоидной степени дисперсности существуют специальные коллоидные мельницы, например, мельница Плаусона, в которой дробящие части движутся с громадными скоростями. Посредством этой мельницы могут быть получены и аэрозоли с такой же степенью дисперсности. Для этого сначала получают золь в каком-нибудь летучем растворителе, а затем распыляют его в теплом воздухе. Растворитель испаряется, а измельченное вещество образует аэрозоль. Также могут быть получены аэрозоли путем тонкого распыления истинных (молекулярно-дисперсных) растворов твердого вещества в подходящем летучем растворителе.

К образованию очень тонких аэрозолей приводит диспергирование посредством взрыва. Ударная волна, движущаяся с громадной скоростью, преодолевает силы сцепления твердого или жидкого вещества и рассеивает в различные стороны мельчайшие его частицы, мешая при этом им соединяться вместе.

Метод взрыва применяется в военной технике для образования ядовитых дымов и завес. Он применялся также в лабораторной практике при изучении дымов. При этом обыкновенно применялась, в качестве взрывчатого вещества, гремучая ртуть.

Если жидкость растягивается в очень тонкий слой, как, например, при ударе струи о быстро вращающийся диск, или вытягивается в очень тонкую нить, то поверхность ее очень увеличивается, при этом вследствие действия сил поверхностного натяжения, стремящихся уменьшить поверхность, она распадается на капли. Часто этот процесс приводит к образованию аэрозоля — тумана.

II. К конденсационным процессам, приводящим к образованию аэрозолей, прежде всего относится конденсация насыщенного пара.

Причиной пересыщения пара, приводящего к образованию аэрозолей, часто бывает охлаждение, которое осуществляется в двух видах: поверхностное охлаждение и объемное охлаждение.

Если охлаждение происходит на твердой или жидкой поверхности, то жидкость на ней же и оседает в виде капель и аэрозоля не образуется. Если же охлаждение происходит на газообразной поверхности, то получается туман. Это бывает, если, например, в насыщенный парами воздух врывается струя холодного воздуха или при выходе в холодный воздух продуктов сгорания, насыщенных водяным паром.

Объемное охлаждение получается при адиабатическом расширении пара.

Однако, в том и другом случае получается сначала пересыщенный пар. Если воздух кроме пара ничего не содержит, например, был освобожден вполне от пыли, то конденсация паров не происходит, пока адиабатическое расширение не достигнет 1,25-кратного размера, что соответствует пересыщению пара в 4,2 раза.

Наибольшая степень дисперсности получается при расширении в 1,4 раза.

Если же в воздухе содержатся центры конденсации, то пересыщения не получается.

Центрами конденсации могут быть частицы пыли, ионы, электроны. Также ведут себя и другие жидкости, однако, возможная степень пересыщения для каждой жидкости своя. Например, бензол выдерживает пересыщение в 11 раз.

Если в пересыщенном паре происходит конденсация, то она продолжается до уничтожения пересыщения. Различные капли в образовавшемся тумане имеют обыкновенно различный размер.

Устойчивость таких аэрозолей зависит, во-первых, от степени дисперсности. Понятно, что аэрозоли с большей степенью дисперсности при прочих равных условиях будут устойчивее. Затем устойчивость аэрозолей повышает присутствие зарядов одинакового знака на частичках дисперсной фазы, а также адсорбированные их поверхностью пленки газа.

Металлические аэрозоли можно получить путем конденсации пара металла, образующегося в вольтовой дуге между металлическими электродами. Если металл не благородный, то при этом получается его окисел. Однако, если дугу образовать в атмосфере индифферентного газа, то можно получить аэрозоли даже неблагородных металлов.

Образующаяся на частицах пленка адсорбированного газа влияет на стойкость аэрозоля и на степень дисперсности.

К конденсационным процессам надо также отнести случаи получения аэрозоля при химических реакциях. Сюда относятся, например, реакция между  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$  с образованием дыма  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$  с образованием аэрозоля серы; дымы в случае возгонки различных веществ, например,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , нафталина; дымы при горении различных металлов, например,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$ . Сюда же относятся и дымы, получающиеся при неполном горении органических веществ.

## 2. СВОЙСТВА АЭРОЗОЛЕЙ

### Оптические свойства аэрозолей

Присутствие дисперсной фазы в газе понижает его прозрачность. Степень понижения зависит от концентрации дисперсной фазы и от ее оптических свойств.

Прозрачные частицы тумана, диаметр которых гораздо больше длины волны света, отражают и преломляют свет по законам геометрической оптики. Получается диффузное (рассеянное) отражение света. Если частицы непрозрачны, то свет поглощается. Свет, отраженный частицами тумана, является отчасти поляризованным.

Частицы дыма, диаметр которых значительно меньше длины волны света, рассеивают свет во все стороны и становятся источниками новых волновых поверхностей.

На этом основано явление Тиндаля, наблюдающееся, если в темной комнате через дисперсную систему пропустить узкий пучок лучей от

сильного источника света. Тогда ход лучей, вследствие их рассеяния частицами, можно видеть со стороны.

Если явление Тиндаля воспроизвести перед объективом микроскопа, пропуская луч в направлении, перпендикулярном к оси микроскопа, то отдельные частицы, рассеивающие свет, будут видны в виде блестящих точек на темном фоне, которые находятся в интенсивном движении (броуновское движение). Такая система аппаратов называется ультрамикроскопом (рис. 123). *A* — источник света — дуговая лампа, помещенная в закрытом фонаре; *P* — конденсатор; *W*, *S* и *O* — системы линз; *B* — диафрагма; *C* — кюветка, состоящая из металлического

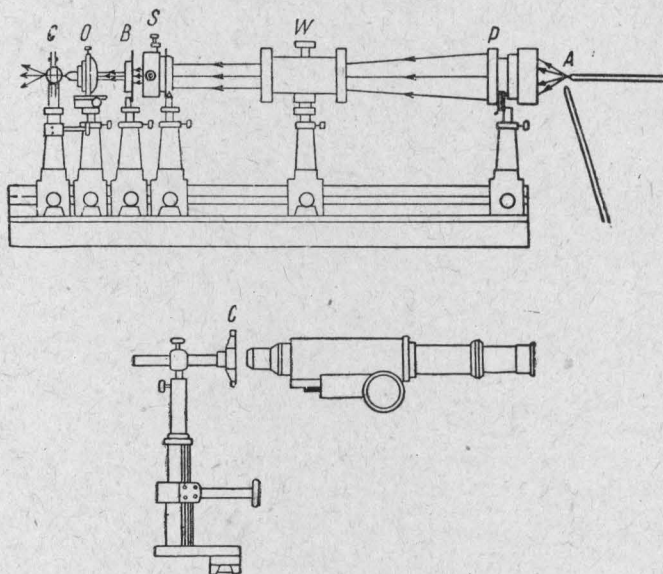


Рис. 123.

прямоугольного сосуда с тремя стеклянными окошками. Дым вводится через трубочки снизу вверх. Микроскоп располагается перпендикулярно к лучу, так что по отношению к рисунку он должен быть расположен со стороны, с которой смотрит на рисунок читатель.

Целевая диафрагма определяет глубину поля зрения. Чтобы измерить глубину, ее поворачивают на  $90^\circ$ , тогда глубина станет шириной и ее измеряют окулярным микрометром. Посредством ультрамикроскопа можно наблюдать броуновское движение (см. ниже) частиц, делать подсчеты числа частиц, а по числу частиц и концентрации, которая измеряется другим способом, можно вычислить размеры частиц. Делать заключение о размерах частиц по величине блика, который виден в ультрамикроскопе, нельзя, так как он представляет собой не истинное изображение частицы, как это бывает при рассматривании в микроскоп объектов порядка обыкновенных микроскопических величин, а некоторое дифракционное явление около частиц.



## Движение частиц

Частицы, суспендированные в газе, могут двигаться, во-первых, под влиянием внешней силы, например, тяжести, электрического поля, кроме того, они могут двигаться вследствие ударов газовых молекул.

Если маленькое шарообразное тело падает под влиянием силы тяжести в среде, обладающей некоторой вязкостью (газ или жидкость), то сначала скорость его увеличивается. С увеличением скорости увеличивается и сопротивление среды. С того момента, когда сопротивление среды станет равным силе тяжести, скорость делается постоянной. Стокс дал следующую формулу для этой скорости:

$$v = \frac{2}{9} r^2 \frac{(\rho - \rho')}{\eta} g$$

где  $r$  — радиус тела;

$\rho$  — плотность тела;

$\rho'$  — плотность среды;

$\eta$  — коэффициент вязкости дисперсионной среды; для воздуха при комнатной температуре он равен  $1,81 \cdot 10^{-4}$  пуаз;

$g$  — ускорение силы тяжести — 981 см/сек.

Для капель воды  $\rho = 1$ ;  $\rho'$  можно пренебречь:

$$v = \frac{2 \cdot 981 \cdot r^2}{9 \cdot 1,81 \cdot 10^{-4}} = 12 \cdot 10^5 r^2 \text{ см/сек.}$$

Формула Стокса применима в промежутке:  $r = 10^{-2}$  и  $r = 10^{-5}$  см.

Для этих радиусов получаются следующие величины скорости падения капель:

$r$	$v$
$10^{-2}$	4,32 м/час
$10^{-3}$	43,2 м/час
$10^{-4}$	43,2 см/час
$10^{-5}$	4,32 мм/час

Для частиц с радиусом меньшим  $10^{-5}$  Кюннингэм дал поправку к формуле Стокса:

$$v = v' \left( 1 + k \frac{\lambda}{r} \right)$$

где  $v$  — скорость падения частицы;

$v'$  — скорость, вычисленная по формуле Стокса;

$k$  — константа, равная приблизительно 0,86;

$\lambda$  — длина свободного пути газовых молекул; для воздуха  $\lambda = 10^{-5}$  см;

$r$  — радиус частицы.

Сопротивление, которое встречает частица при падении в газе, происходит от столкновения с движущимися частицами газа.

Если частица достаточно велика, то удары газовых частиц с различных сторон уравниваются, и частица, вследствие соударений, не получает движения. Если же частица мала, то эти удары не уравниваются и частица под влиянием их двигается, причем направление, в котором она будет перемещаться, является совершенно случайным.

При наблюдении в микроскоп кажется, что взвешенные частицы двигаются в различных направлениях и если проследить путь одной частицы, то он представляется в виде ломаной линии (рис. 124). Это движение называется по имени ученого, открывшего его, броуновским движением.

Эйнштейн вывел формулу для среднего перемещения частицы за время  $t$ :

$$A = \sqrt{\frac{RT}{N} \cdot \frac{t}{3\pi\eta r}}$$

Здесь  $A$  — среднее перемещение за время  $t$ ;

$N$  — число Авогадро;

$R$  — газовая постоянная;

$T$  — абсолютная температура;

$\eta$  — вязкость;

$r$  — радиус частицы.

Под средним перемещением понимается средняя из расстояний, взятых по прямой линии между двумя положениями частицы в начале и конце промежутка времени  $t$ .

Чем больше частица, тем меньше получает она скорость в броуновском движении и тем меньше эта скорость по сравнению со скоростью оседания (табл. 89).

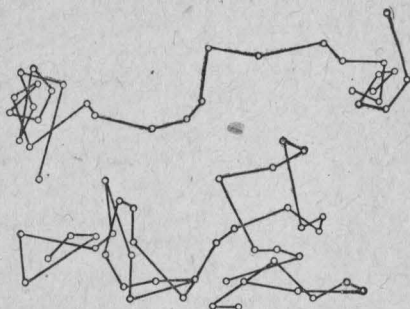


Рис. 124.

Таблица 89

Скорость, обусловленная силой тяжести, в см/сек.	Скорость, обусловленная ударами молекул, в см/сек.	Радиус частицы в см
$12 \times 10^{-8}$	$6,3 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-7}$
$3 \times 10^{-6}$	$2,8 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-7}$
$12 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-6}$
$3 \times 10^{-4}$	$8,9 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-6}$
$12 \times 10^{-4}$	$6,3 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-5}$
$3 \times 10^{-2}$	$2,8 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-5}$
$12 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$

### Электрические свойства аэрозолей

При действии некоторых факторов газы могут ионизироваться. Ионизация газа заключается в том, что в нем появляются положительно и отрицательно заряженные частицы. Эти заряды получаются из самих частиц газа. Частица газа теряет электрон и получается положительно заряженный ион. Свободный электрон долго существовать в газе не может. При столкновении с нейтральной частицей он к ней присоединяется и образуется отрицательный ион. Эти ионы присоединяют к себе одну или несколько частиц газа и получаются таким образом газовые ионы. Ланжевен (<sup>222</sup>) назвал такие ионы «малыми ионами».

Такие малые газовые ионы могут адсорбироваться частицами дисперсной фазы и тогда получаются «большие ионы».

Малые ионы двигаются под влиянием поля силы равной единице со скоростью около 1 см/сек. Большие ионы в том же поле движутся со скоростью около 0,003 см/сек. Причиной ионизации газа может быть действие ультрафиолетовых лучей, рентгеновских лучей, лучей радиоактивных веществ, контакт с нагретым телом (термоионы), трение о твердые или жидкие поверхности, химические реакции, электрический разряд.

В аэрозолях всегда некоторое число частиц имеет заряд.

Заряд может получиться:

I. Вследствие контакта с дисперсионной средой. Редж (<sup>223</sup>) показал, что при рассеивании частичек пыли в воздухе, они приобретают заряд, при этом:

1. Пыли, образованные неметаллическими элементами, получают положительный заряд.

2. Металлическая пыль — отрицательный.

3. Пыли кислотных окислов — положительный.

4. Пыли основных окислов — отрицательный.

5. Знак заряда для частичек солей зависит от относительной силы кислоты и основания. При распылении жидкостей увеличение поверхности сопровождается электризацией. При выходе пара из узкого отверстия происходит быстрое расширение, и частицы получающегося тумана оказываются наэлектризованными.

II. Частицы могут приобрести заряды вследствие непосредственной диссоциации или вследствие адсорбции ионов дисперсной среды. Сюда относится электризация дымов, получающихся при высокой температуре.

III. Частицы могут приобрести заряды непосредственным воздействием ионизирующих факторов: ультрафиолетового света, радиоактивных излучений.

Пары, получающиеся вследствие химических реакций, идущих без повышения температуры, оказываются незаряженными, при бурных реакциях, сопровождающихся повышением температуры, получают заряды того или другого знака.

Согласно закону Стокса, скорость, приобретенная частицей, находящейся в поле с напряжением  $x$  вольт на 1 см, равна  $\frac{xe}{6\pi\eta r}$ , где  $e$  — заряд частицы.

Чтобы получить значительные перемещения частиц требуются высокие напряжения полей. Действительно, так как в поле с градиентом потенциала 1 вольт на 1 см частица имеет скорость 0,003 см/сек, то при градиенте в 1000 вольт на 1 см она будет двигаться только со скоростью 3 см/сек. Под влиянием электрических полей незаряженные частицы тоже будут двигаться, так как в них будут индуцироваться электрические заряды.

### Устойчивость аэрозолей

Всякий аэрозоль представляет неустойчивую систему, частицы которой оседают под действием силы тяжести. Однако, если диаметр

частиц меньше, чем  $10^{-5}$  см, то броуновское движение настолько препятствует оседанию, что оно практически не имеет места и частицы оседают на нижних частях резервуара не больше, чем на стенках. Удаление частиц аэрозоля может быть ускорено перемешиванием, чтобы частицы чаще ударялись о стенки. Поэтому фильтры следует устраивать так, чтобы газ проходил возможно более извилистый путь. Чем больше частицы, тем они медленнее диффундируют. Этим объясняется странное, на первый взгляд, явление, что угольный фильтр, хорошо поглощающий газы, трудно задерживает дымы, так как, чтобы поглотиться, частица должна продиффундировать до стенки канала между кусочками угля. Это с большим успехом выполняют частицы газов и паров, чем частицы дыма.

Выпадению дисперсной фазы способствует коагуляция. Коагуляция — это укрупнение частиц, вследствие слипания при столкновениях. При этом понижается степень дисперсности. Коагуляции препятствуют пленки из нескольких слоев молекул газов, а также присутствие одноименных электрических зарядов. Если степень дисперсности такова, что получающиеся после столкновения частицы порядка  $0,1\mu$ , то они почти не участвуют в броуновском движении и на дальнейшее укрупнение их мало шансов. При более мелких частицах могут получаться после столкновений частицы второго, третьего и высших порядков.

Удаление адсорбированной пленки способствует коагуляции. Иногда газовая пленка может быть удалена введением какого-нибудь адсорбирующегося пара. Потеря ее возможна также механически при столкновениях или ударах о твердое тело.

На практике для удаления дисперсных частиц из аэрозоля употребляют аппарат Коттрелля, в котором как заряженные, так и незаряженные частицы осаждаются действием электрического поля высокого напряжения.

### Исследование аэрозолей

Для определения концентрации аэрозолей употребляются различные методы.

Проще всего определить концентрацию путем фильтрования определенного объема аэрозоля через взвешенный фильтр и повторного взвешивания фильтра. Для пылей фильтр можно устроить из трубочки, не особенно плотно набитой ватой. Употребляются также фильтры из бумажных гильз, в которые кладется комок ваты. До опыта и после опыта фильтр должен быть высушен, при одних и тех же условиях, до постоянного веса. Дым труднее задержать фильтром, но все-таки и это удавалось при употреблении фильтров из тонких асбестовых волокон, которые смачивались разбавленным коллоидом. Пользуются также электрическим осаждением, устраивая миниатюрный аппарат Коттрелля. Для определения числа частиц употребляются аппараты, основанные на другом принципе. Аэрозоль насыщается водяным паром и вводится в камеру определенного объема. Затем производится быстрое разрежение. Образуются на частицах, как на центрах конденсации, капельки тумана, которые оседают на стеклянное дно камеры.



Затем производят подсчет посредством микроскопического окуляра, в фокальной плоскости которого вставлено стекло с нанесенной на нем сеткой.

Для счета частиц дымов пользуются ультрамикроскопом, как это было описано выше.

### 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ ПЫЛИ

Уилер <sup>(169)</sup> определял температуру воспламенения пыли следующим образом.

В трубку длиной 140 см и диаметром 8 см вставлялась платиновая проволока, намотанная на тонкую кварцевую трубку, внутри которой находилась термopapa. Проволока накаливалась током до желаемой температуры. Пыль располагалась ровным слоем вдоль стеклянного цилиндра 45 см длиной и 2,5 см диаметром. Цилиндр помещался в трубке так, что его передний конец отстоял на 30 см от зажигателя. С другого конца вдвухался воздух под определенным давлением. Если происходило воспламенение, то опыт повторялся при более низкой температуре зажигателя.

Образцы пыли предварительно высушивались при 107° и просеивались через сито с 200 отверстиями на квадратный дюйм.

Числа, полученные по этому методу, Уилер назвал температурой воспламенения пыли.

Кроме того, он производил опыты в других условиях.

Спираль, свободно свернутая из медной сетки длиной 10 см, вставлялась в вертикально расположенную фарфоровую трубку диаметром 2,5 см. Трубка нагревалась электрическим током. Температура измерялась посредством термopapы. 0,2 г пыли вводились в горизонтальную трубку, соединенную с вертикальной, и посредством медленной струи воздуха постоянной скорости подводились к спирали. Температуру, при которой происходило воспламенение, Уилер назвал минимальной температурой воспламенения.

Некоторые из полученных цифр приведены в табл. 90.

Таблица 90

Вещество	Температура воспламенения	Минимальная температура воспламенения
Сахар . . . . .	805	540
Декстрин . . . . .	940	540
Жмыхи масляные . . . . .	945	620
Крахмал . . . . .	960	630
Опилки древесные . . . . .	970	635
Какао . . . . .	970	620
Пробка . . . . .	975	630
Древесная мука . . . . .	985	610
Манс . . . . .	1010	645
Мука . . . . .	1050	600
Брикеты . . . . .	1090	
Различные сорта битуминозных углей . . . . .	около 1000	
Сажа . . . . .	Не воспламенялась	

Горно-заводское бюро США пользовалось аппаратом <sup>(170)</sup> посредством которого можно было определить не только температуру, но и давление, получающееся при взрыве (рис. 125).

Аппарат состоит из сосуда емкостью 1400 см<sup>3</sup>. Внизу имеется распылитель в виде маленькой вороночки. Зажигательное приспособление состоит из накаливаемой платиновой проволоки, навитой на кварцевую трубочку. Все это обернуто тоненьким листком слюды, а затем платиновой жестью. Внутри трубочки помещается термopа. К верхнему горлу приспособлен манометр Кросби, вычерчивающий на барабане кривую давления. Струя воздуха вводилась посредством быстрого сжатия от руки резинового баллона. На пути струи воздуха расположен винтовой зажим, который заворачивался настолько, чтобы при сжатии баллона ртуть в манометре, присоединенном к другой трубке, идущей от баллона, поднималась на 20 см. Для трудновоспламеняющихся пылей употреблялся вместо воздуха кислород.

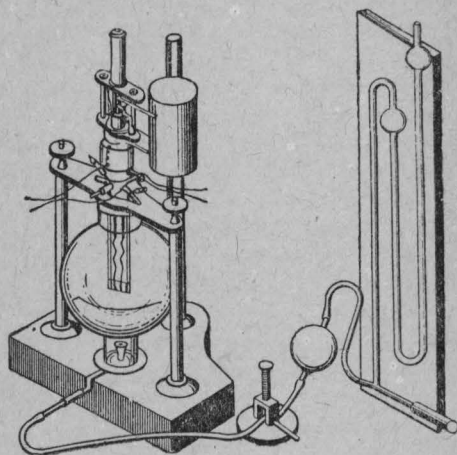


Рис. 125.

Результаты, полученные с этим прибором, хорошо согласовались с результатами, полученными в опытных шахтах. Приведем несколько чисел, полученных по этому методу в приборе, несколько измененном Тростелем и Фревертом.

Воспламенение производилось накаливанием зажигателя до 1200° или вольтовой дугой (табл. 91).

Давление в таблице дано в кг/см<sup>2</sup> сверх атмосферного.

Таблица 91

Сорт пыли	Концентрация в мг/л	Давление в кг/см <sup>2</sup>	
		запал — накаливаемое тело	запал — вольтова дуга
Каменный уголь Питсбургский	51,0	0,6	0,28
	13,7	0,08	0,07
	7,0	0,04	0,01
Сахар в порошке	51,0	0,8	0,68
	13,7	0,3	0,23
	7,0	0,15	0,09
Маисовый крахмал	51,0	0,96	0,98
	13,7	0,37	0,32
	7,0	0,15	0,07
Пшеничная пыль элеватора	51,0	0,85	0,67
	13,7	0,25	0,27
	7,0	0,04	0,05
Сера в порошке	51,0	0,72	0,71
	13,7	0,23	0,11
	7,0	0,09	0,01

Этот метод считается хорошим, так как дает числа близкие к экспериментальным данным, полученным с большими количествами пыли, в шахтах.

Как видно из таблицы, при пылевых взрывах получают давления того же порядка, как при газовых.

Как уже было указано, прибавление горючей пыли к взрывчатой газовой смеси увеличивает ее взрывчатость и значительно раздвигает предел взрывчатости. Так, в присутствии горючей пыли способны воспламеняться смеси светильного газа с воздухом, содержащие лишь 5% светильного газа.

Все сорта пыли по степени их способности давать взрывчатые смеси с воздухом Уилер делит на три класса.

**I класс** — легковоспламеняющиеся пыли. При их возгорании пламя быстро распространяется. Источник воспламенения может быть очень небольшой, например пламя спички.

**II класс** — легковоспламеняющиеся пыли, но при возгорании быстрое распространение пламени возможно лишь под влиянием сравнительно большого сильно нагретого источника тепла (вольтова дуга, продолжительное действие пламени газовой горелки).

**III класс** — невоспламеняющиеся обыкновенно пыли, вследствие следующих причин: а) с трудом образуют пыльное облако; б) сильно засорены негорючими примесями; в) составлены из материала, не обладающего достаточно быстрой горючестью.

Таблица 92

I класс		
Сахар	Мукомольная пыль	Сахарный сор
Декстрин (жареный)	Ржаная мука	Пробка
Крахмал	Мука других злаков	Манс
Какао	Циборий	Чай
Древесная мука	Пыль брикетов	Амбарная мука
Солод	Рисовая мука	Семена овощей
Шелуха овса	Бобы сои	Пыль граммофонных пластинок
II класс		
Копал	Жмыхи	Горчица
Кожа	Отруби	Шеллак
Кокосовый орех	Мельничная пыль	Тряпье
Древесные опилки	Рог	
Рис		
III класс		
Табак	Ретортный уголь	Древесный уголь
Сухие овощи	Рапс	Кокс
Костяная мука	Сажа	Графит карандашей
Копоть	Мякина	Костяной уголь
Очески мешков	Семена хлопчатника	

Наиболее огнеопасною по мнению Уилера является пыль первых четырех веществ: сахара, декстрина, крахмала и какао.

Различные сорта каменного угля дают при взрыве давление от 1,2 до 0,07 атм. (пыль антрацита).

Согласно американским данным, воспламеняемость угольной пыли возрастает вместе с увеличением содержания в углях летучих продуктов.

Температуры воспламенения, приведенные в таблицах, являются приблизительными.

Так например, температуру воспламенения сахарной пыли Уилер дает в  $540^{\circ}$ , Вейнман в  $425^{\circ}$ , а Бейерсдорфер в  $410^{\circ}$ . Данные Уилера на  $130^{\circ}$  отличаются от данных Бейерсдорфера. Такое значительное отклонение в опытных данных объясняется различием в аппаратуре и в методах производства опыта, различной теплоотдачей источника тепла и т. п. Что касается самого процесса взрыва, то он, повидимому, протекает в две фазы. Первоначально происходит воспламенение пыли и образование продуктов разложения и неполного сгорания (водород, углеводороды и окись углерода). Во вторую фазу происходит взрыв смеси этих продуктов с кислородом воздуха.

Правильность приведенной теории подтверждается нашими понятиями о пламени. Так как пламя представляет собой раскаленные газообразные тела, то при взрывах пыли, сопровождающихся пламенем, должны присутствовать горючие газообразные продукты. То же явление, т. е. присутствие горючих газов, всегда имеет место при взрыве металлической пыли. Объясняется это тем, что распыляемые металлы (особенно же алюминий, магний и их сплавы) способны разлагать воду даже при комнатной температуре, выделяя из воды водород. Этот процесс протекает более интенсивно при температурах выше  $30^{\circ}$ .

По данным Штокмейера, при размалывании алюминиевой бронзы (температура в мельнице была около  $31-37^{\circ}$ ), вследствие разложения распыленным металлом гигроскопической влаги, получилось столько водорода, что образовалась гремучая смесь.

Однако, некоторые авторы оспаривают присутствие таких больших количеств водорода при взрывах металлических пылей, тем более, что температура их воспламенения не очень высокая. Так, по данным Штокмейера, распыленный алюминий воспламеняется при  $230^{\circ}$ , тогда как температура воспламенения водорода  $580-590^{\circ}$ . Эту сравнительно невысокую температуру воспламенения можно объяснить следующим образом. Металлические пыли обыкновенно содержат небольшие количества смазочного масла. Весьма вероятно, что при нагревании оно дает горючие газы, понижающие температуру воспламенения металлической пыли.

Огнеопасность алюминиевых порошков и пыли исследована была В. Гливицким<sup>(187)</sup> в большом резервуаре емкостью в 43 л. Результаты исследований приведены в табл. 93.

Таблица 93

Диаметр частиц в $\mu$	Концентрация в мг/л	Давление в атм.
0,3	70	10,6
0,6	70	8,6
1,3	70	7,7
0,6	980	3,2
1,3	580	7,7
0,6	40	0,9



Опыты показали, что изменение концентрации кислорода в воздухе даже в пределах от 33% до 13% мало влияет на давление, развиваемое взрывом. Во всяком случае избыток алюминия в пыли выше стехиометрических соотношений, необходимых для полного сгорания алюминия, дает наивысшее давление.

Источником воспламенения и взрыва пыли могут служить: открытое пламя, тлеющий уголь, вольтова дуга, накалинные подшипники, оси вентиляторов и т. п.

Так как на зерновых мельницах часто происходили взрывы мучной пыли, то как в Европе, так и в Америке были поставлены опыты, имевшие целью определить причину этих взрывов. Оказалось, что даже небольшой тлеющий уголь, искры при ударе железа о камень не вызывают воспламенения и взрыва пыльного облака. Брошенные в мельницу 2 кг гвоздей и кремня не вызвали взрыва, хотя опыт повторялся 40 раз. Главными виновниками взрыва являются, повидимому, электрические искры, образующиеся на приводных ремнях и при трении частичек пыли внутри мельниц.

Согласно американским данным, ненатянутый приводной ремень может дать напряжение в 28 200 вольт, тот же ремень несколько туго натянутый — 24 800 вольт и нормально работающий ремень — 18 000 вольт. При этом ремень заряжается положительным электричеством, а металлический шкив получает отрицательный заряд.

Когда в Америке было сделано хорошее заземление всех мельничных частей, которые могут наэлектризоваться во время работы, то число взрывов мельничной пыли резко сократилось.

Интересно отметить, что взрывы пыли в Америке наблюдались в большом количестве во время жаркого, сухого лета. Это легко объяснить тем, что при дождливой погоде сырой воздух, являясь проводником электричества, понижал напряжение статического электричества на приводных ремнях и мельничной аппаратуре. Сухой же воздух жаркого лета не являлся проводником, и напряжение достигало нескольких тысяч вольт, появлялись электрические искры, от которых и происходили взрывы мельничной пыли.

Для лучшего использования твердого топлива его сжигают в пылевидном состоянии.

Так как угольная пыль взрывоопасна, то необходимо изучить те условия, при которых происходят взрывы угольной пыли, чтобы на основании опытного материала принять рациональные профилактические мероприятия. На основании ряда исследований, проведенных в этом направлении, в частности лабораторией по физике тепла Научно-исследовательского института физики Московского университета, инж. В. П. Ромадин<sup>(196)</sup> приходит к выводу, что каждая угольная пыль имеет свою определенную температуру, при которой может привести к самовоспламенению и взрыву.

Так например, в куче пыли кизеловского угля, размеры частиц которой были примерно 30 микрон, заметное разогревание началось через 25 мин. при пропускании воздуха, нагретого до 238°. То же явление происходило с бурым украинским углем при температуре свыше 160°. Он также указывает на большое значение при явлениях взрыва диаметра пылинок, причем каждый сорт угля имеет свои пре-

дельные размеры. Пыль донецкого газового угля диаметром больше 100 микрон не дает взрыва. Для кизеловского угля этот диаметр уже выше, а именно 125 микрон.

Большое значение при взрывах пыли имеет наличие в ней летучих веществ. Инж. В. П. Ромадин считает угольную пыль практически невзрываемой, если она содержит менее 10% летучих продуктов.

Многочисленные исследования взрывов каменноугольной пыли, проведенные как в различных приборах, так и в специально приспособленных для этого штольях, дали большой фактический материал, из которого можно сделать следующие выводы:

1. Образование взрывоопасной смеси угольной пыли с воздухом возможно при определенных размерах частиц диаметром, примерно, от 30 до 130 микрон.

2. Для каждого сорта угля имеется минимальная предельная концентрация угольной пыли в воздухе, ниже которой взрыв не происходит (для Макеевского пласта минимальная концентрация пыли, дающая воспламенение, определена в  $17 \text{ г/м}^3$ , а для Смолянского —  $19 \text{ г/м}^3$ ).

3. Наличие в пыли летучих продуктов увеличивает ее взрывоопасность.

4. Присутствие в воздухе даже незначительных количеств горючих газов (например, 2—3% метана) повышает способность пыли к воспламенению.

5. Чем интенсивнее импульс, вызывающий взрыв пыли, тем интенсивнее сила взрыва.

6. Избыток в воздухе углекислого газа, водяных паров, инертных газов прежде всего снижает концентрацию кислорода, а вместе с тем и интенсивность взрыва пыли и, достигнув определенного предела, делает пыль негорючей.

7. Добавление к горючей пыли негорючей при определенных концентрациях последней делает пылевое облако из этой смеси негорючим.

8. Интенсивность взрыва пыли зависит от ее концентрации.

## ГЛАВА XI

### ВЕЩЕСТВА, ПРЕДОХРАНЯЮЩИЕ ГОРЮЧИЕ МАТЕРИАЛЫ ОТ ГОРЕНИЯ (АНТИПИРЕНЫ)

#### 1. АНТИПИРЕНЫ

Универсального средства, делающего горючие материалы огнестойкими, нет. Однако, как раньше, так и в настоящее время производятся большие исследования в том направлении, чтобы защитить горючий материал от горения, от огня. Те вещества, которые служат для этой цели и являются для горючего материала огнезащитными, получили название «антипирены». Этот термин содержит в себе два греческих слова «анти» — против и «пюр» — огонь. Чтобы защитить горючий материал от огня, его пропитывают или покрывают каким-

либо негорючим и препятствующим горению составом. Цель такого состава состоит не в том, чтобы сделать горючий материал абсолютно негорючим (это идеал), но предохранить его от быстрого загорания, и чем продолжительнее он будет сопротивляться пламени и высокой температуре пожара, тем ближе он к идеалу.

Те вещества, которыми обыкновенно пользуются в различных рецептах, по их свойствам можно разбить на две группы. К первой группе отнесем такие вещества, которые при нагревании легко переходят в газообразное состояние, причем образующиеся пары и газы препятствуют горению. Вторая группа веществ характерна тем, что при нагревании эти вещества сравнительно легко плавятся или дают неплавкую землистую массу, препятствующую горению.

Как для парообразования, так и для плавления требуется затрата тепла. Ввиду этого температура тел, соприкасающихся с плавящимися или испаряющимися веществами, будет понижена. Действительно, если пропитать горючий материал сравнительно легкоплавкими или легко испаряющимися веществами, то при повышении температуры они, плавясь и испаряясь, будут поглощать тепло от горючего материала и тем самым понижать его температуру.

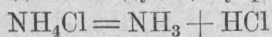
Кроме того, плавящееся негорючее вещество, распределяясь во время горения по поверхности пропитанного материала, заполняет его поры, доступ воздуха к горючему материалу будет затруднен, и он не так легко воспламенится.

**I группа. Вещества, дающие при нагревании негорючие пары и газы.** К этой группе относятся аммониевые соли и кислые соли угольной кислоты, так называемые **бикарбонаты**.

Аммониевые соли распадаются под влиянием тепла на аммиак и свободную кислоту: если кислота летуча, то она соединяется с аммиаком на воздухе обратно в аммониевую соль, образуя негорючий белый дым. Соли угольной кислоты при нагревании распадаются с выделением углекислого газа, препятствующего горению. Применение же кислых солей угольной кислоты (бикарбонатов) более выгодно, ибо распад их происходит уже при менее высокой температуре.

**Нашатырь или хлористый аммоний** —  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Уд. вес 1,52. Очень хорошо растворим в воде: при  $15^\circ$  в 100 г воды можно растворить 55 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

При  $335^\circ$  нашатырь возгоняется не плавясь; при этой же температуре происходит распад по следующему равенству:

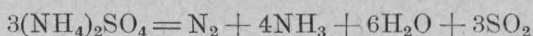


Получившиеся аммиак и хлористоводородный газ, при понижении температуры, обратно соединяются в нашатырь, образуя белый дым. Скрытая теплота парообразования нашатыря при  $350^\circ$  равна 709 кал. Из одного грамма нашатыря образуется около 0,8 л газообразных продуктов.

**Серноаммониевая соль** —  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Уд. вес 1,77. Насыщенный водный раствор серноаммониевой соли содержит при  $20^\circ$  около 43%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Уже при  $100^\circ$  начинается разложение серноаммониевой соли. Первоначально она переходит в кислую серноаммониевую соль  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , согласно следующему равенству:



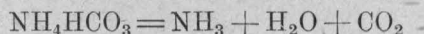
При температуре около 300° распад возрастает, причем продуктами разложения являются: азот, аммиак, сернистый газ и вода



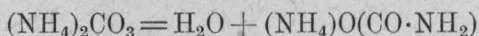
При полном распаде 1 г этой соли дает около 0,8 л перечисленных выше газообразных продуктов. Для пропитывания обыкновенно употребляют 10 и 20% растворы.

Углеаммониевая соль —  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Уд. вес около 1,6.

Эта соль крайне нестойкая и легко распадается уже при обыкновенной температуре на аммиак, углекислый газ и воду:



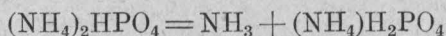
Кроме того, теряя воду, средняя углеаммониевая соль образует также аммониевую соль карбаминовой кислоты:



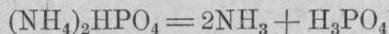
Ввиду этого продажная углеаммониевая соль представляет собою главным образом смесь средней соли и кислой, содержащую также небольшие количества карбаминовоаммониевой соли. Хранить ее необходимо в закрытых сосудах, в противном случае она улетучится. Насыщенный при 20° водный раствор содержит около 17%  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Вследствие нестойкости углеаммониевая соль употребляется для пропитки лишь в смеси с другими веществами.

Фосфорноаммониевая соль —  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Уд. вес 1,62.

На воздухе легко теряет аммиак, переходя в фосфорноодноаммониевую соль:



Насыщенный при 10° водный раствор содержит около 37%  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . При нагревании фосфорноаммониевая соль теряет весь аммиак и переходит в ортофосфорную кислоту:



Образовавшаяся ортофосфорная кислота легко плавится (при 42°), хорошо пропитывает горючий материал и, предохраняя его от соприкосновения с воздухом, препятствует его воспламенению.

При дальнейшем нагревании (около 260°) ортофосфорная кислота, теряя воду, образует пиррофосфорную кислоту, которая около 300° переходит в метафосфорную.

При 260°:  $2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  — пиррофосфорная кислота, при 300°:  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 = \text{H}_2\text{O} + 2\text{HPO}_3$  — метафосфорная кислота.

Таким образом, огнестойкость горючего материала, пропитанного фосфорноаммониевой солью, вызывается главным образом тем, что при нагревании образуются негорючие легкоплавкие фосфорные кислоты. Применяют фосфорноаммониевую соль в смеси с другими веществами.



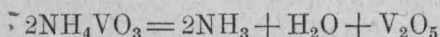
Вольфрамовоаммониевая соль —  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ . При нагревании эта соль распадается с выделением аммиака и воды



Оставшийся вольфрамовый ангидрид плавится лишь при высокой температуре, около  $1473^\circ$ . Получается эта соль растворением вольфрамовой кислоты в крепком аммиаке.

Ванадиевоаммониевая соль —  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ .

Белый порошок, плохо растворимый в холодной воде. При нагревании эта соль теряет аммиак и воду, образуя ванадиевый ангидрид, плавящийся при  $685^\circ$ :



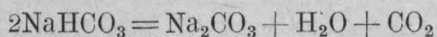
Ванадиевоаммониевая соль хотя хорошо предохраняет пропитанные материалы от воспламенения, однако она не имеет большого применения ввиду ее дороговизны. Ванадиевые соли ядовиты.

Из других солей, выделяющих при нагревании негорючие пары и газы, приведем лишь двууглекислую натриевую соль, имеющую большое применение в пожарном деле.

Двууглекислая натриевая соль (двууглекислая сода; бикарбонат натрия; кислая угленатриевая соль) —  $\text{NaHCO}_3$ . Уд. вес 2,21.

Растворимость двууглекислой соды в два раза меньше, чем соды. Насыщенный при  $20^\circ$  раствор соды содержит 17,6 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в 100 частях раствора, тогда как приготовленный при той же температуре раствор двууглекислой соды содержит лишь 8,7 г  $\text{NaHCO}_3$ . (При  $10^\circ$  в 100 см<sup>3</sup> воды можно растворить 7,58 г  $\text{NaHCO}_3$ ).

Уже при обыкновенной температуре (правда, крайне незначительно) начинается распадение кислой угленатривой соли по нижеследующему равенству, причем процесс этот заканчивается при  $112\text{--}118^\circ$



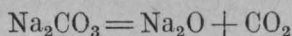
Образовавшаяся сода при дальнейшем нагревании, а именно около  $850^\circ$ , начинает плавиться.

Ввиду того, что двууглекислая сода легко рассыпается в мелкий порошок и плохо держится на пропитанном объекте, ею пользуются для пропитки лишь в смеси с другим веществом, плотно пристающим к пропитываемому материалу.

**II группа. Вещества, плавящиеся при нагревании и дающие негорючий остаток.** Сода (угленатриевая соль) —  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Уд. вес 1,5.

Насыщенный содовый раствор при  $10^\circ$  содержит 11%, а при  $20^\circ$  — 17,6%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . На воздухе сода выветривается, теряет кристаллизационную воду и распадается в белый порошок. При  $34^\circ$  она плавится в своей кристаллизационной воде и при  $100^\circ$  теряет всю воду. Безводная сода, или так называемая кальцинированная сода с уд. весом 2,5 плавится при  $850^\circ$ .

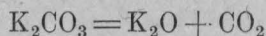
Уже при этой температуре начинается ее частичный распад на окись натрия и углекислый газ:



Раствор соды обладает щелочными свойствами.

Поташ (углекалиевая соль) —  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Кристаллизуется обыкновенно с двумя частицами воды —  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . При  $25^\circ$  насыщенный раствор содержит до 53%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . При  $0^\circ$  в 100 см<sup>3</sup> воды можно растворить 89 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . На воздухе поташ распыляется, притягивая из воздуха влагу. При  $130^\circ$  он теряет воду и около  $890^\circ$  — плавится. Уд. вес поташа — 2,29, а водного  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — 2. Раствор поташа щелочной. Подобно соде углекалиевая соль при высокой температуре распадается с выделением углекислого газа:



Растворимое или фуксово стекло (соли натрия и калия кремниевой кислоты): кремнениатриевая соль —  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , кремнекалиевая соль —  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ .

В воде соли эти хорошо растворимы, образуют вязкую жидкость щелочного характера. Температура плавления  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  — около  $1088^\circ$ , а  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  — около  $966^\circ$ . Обе эти соли давно применяются для придания огнестойкости горючим веществам.

Среди всех материалов, служащих для пропитки, Патера (171) считает растворимое стекло наилучшим. Однако, оно не применяется для пропитки тканей, так как вследствие своих щелочных свойств оно разрушает как краски, так и самую ткань. Кроме того, растворимое стекло изменяется на воздухе (притягивает углекислый газ, образуя соду) и легко вымывается. Ввиду этого при пропитке к нему прибавляют различные примеси, образующие с растворимым стеклом огнестойкую нерастворимую массу. Для этих целей служат: асбест, мел, костяная мука, глина, известь и т. п.

Квасцы —  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Уд. вес 1,74. На воздухе легко выветриваются. Насыщенный при  $15^\circ$  раствор квасцов содержит 4,8% безводной соли, а при  $30^\circ$  — 7,74% (при  $16^\circ$  100 г воды растворяют 15 г водной соли).

Квасцы плавятся при температуре  $92,5^\circ$  в своей кристаллизационной воде и при этом сильно вспучиваются, переходя в безводную соль так называемые жженые квасцы. При высокой температуре квасцы распадаются с выделением серного ангидрида ( $\text{SO}_3$ ).

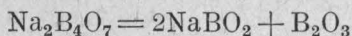
Раствор квасцов обладает кислотными свойствами. Квасцы не годятся для непосредственной пропитки тканей, потому что они действуют на окраску, делают ткань ломкой и легко крошатся. Главным образом они употребляются для пропитки дерева. Если даже небольшим количеством квасцов пропитать горючий материал, то воспламеняемость его будет заметно понижена. Поэтому квасцы являются хорошим противопожарным материалом и их часто применяют в различных рецептах.

Вместо калиевых квасцов можно применять и другие двойные соли алюминия. Конечно, их растворимость и температура плавления будут иные.

	Растворимость в г в 100 г воды при 16°	Температура плавления
Калиевые квасцы — $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	15	92,5°
Натриевые квасцы — $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	51	66°
Аммониевые квасцы — $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	12	94,5°

Бура —  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Уд. вес водной соли 1,72, а безводной 2,37.

Растворимость буры небольшая. Насыщенный при 10° раствор содержит 1,6%, а при 30° — 3,75% буры (проценты вычислены на безводную соль). При нагревании бура теряет кристаллизационную воду и вспучивается. Безводная соль плавится около 741° (по другим данным — около 878°), образуя бесцветную стеклообразную массу, так называемое стекло буры. Бура при этом частично распадается на метаборнонатриевую соль  $\text{NaBO}_2$ , и на борный ангидрид  $\text{B}_2\text{O}_3$  по следующему равенству:



При температуре около 741° бура плавится, покрывает горючий материал как бы стеклообразной негорючей пленкой, которая препятствует ему воспламениться.

Раствор буры имеет щелочную реакцию.

Борная кислота —  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Уд. вес 1,5.

Растворимость борной кислоты — незначительная.

100 г воды растворяют:	при 0°	12°	20°
	1,59	2,9	4,9 г $\text{H}_3\text{BO}_3$
100 г насыщенного раствора содержат:			
	при 0°	12°	20°
	2,59	3,69	4,9 г $\text{H}_3\text{BO}_3$

Уже при 70° борная кислота начинает распадаться, теряя воду.

При 150° получается  $\text{H}_3\text{BO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{HBO}_2$  — метаборная кислота; около 160° получается  $4\text{HBO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$  — тетраборная кислота.

При более высокой температуре получается борный ангидрид  $\text{B}_2\text{O}_3$ , плавящийся около 577°.

Поваренная соль —  $\text{NaCl}$ .

Уд. вес 2,2. Температура плавления около 800°.

100 г воды растворяют:	при 0°	10°	20°
	35,63	35,69	35,82 г $\text{NaCl}$

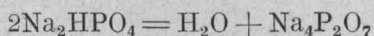
Вольфрамонариевая соль —  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

В воде хорошо растворима. Насыщенный при обыкновенной температуре раствор этой соли содержит около 42%  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ .

Безводная соль плавится около 800°.

Фосфорнонатриевая (фосфородвунариевая) соль —  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Кристаллизуется в крупных легко выветривающихся кристаллах. Растворимость ее сильно возрастает с температурой. Насыщенный при 10° раствор содержит 3,75% безводной соли, при 30° — 19%, а при 100° — 50%. Раствор обладает слабо щелочными свойствами. Уже при 38° фосфорнонатриевая соль плавится в своей кристаллизационной воде. При 100° кристаллизационная вода улетучивается. При дальнейшем нагревании эта соль теряет воду, переходя в соль пиррофосфорной кислоты:



Пиррофосфорнонатриевая соль плавится при 970°.

Иногда, вместо натриевой соли, употребляют фосфорнокалиевую соль.

Хлористый кальций —  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Уд. вес 1,65. Температура плавления шестиводной соли около 29,5°. Хлористый кальций хорошо растворим в воде.

100 г воды растворяют: при 0° 10° 15° 20°  
49,6 60 66 74 г  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

100 г насыщенного раствора содержат:

при 0° 10° 15° 20°  
% безводного  $\text{CaCl}_2$  37,5 39,4 — 42,7

Температура плавления безводного хлористого кальция около 774°. Раствор хлористого кальция замерзает при низкой температуре.

%  $\text{CaCl}_2$  . . . . . 10 15 20 25 30

Темп. замерзания раствора — 5,89° — 10,96° — 18,57° — 29,90° — 48°.

Хлористый магний —  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . (Кристаллизуется также с 2 и 4 частицами воды). Уд. вес  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 1,56$ ; уд. вес  $\text{MgCl}_2 = 2,32$ .

Насыщенный при обыкновенной температуре раствор хлористого магния содержит около 35%  $\text{MgCl}_2$ . Безводный хлористый магний плавится около 711—718°.

Серномagneзиевая соль (сернокислый магний)  $\text{MgSO}_4$ . Кристаллизуется обыкновенно с 7 частицами воды.

Уд. вес  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 1,68$ . Уд. вес  $\text{MgSO}_4 = 2,66$ .

Насыщенный при обыкновенной температуре раствор серномagneзиевой соли содержит около 24%  $\text{MgSO}_4$ . Безводная соль плавится около 1120°.

Серноцинковая соль (цинковый купорос)  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Уд. вес 1,96. Уд. вес  $\text{ZnSO}_4 = 4$ .

Насыщенный раствор цинкового купороса содержит:

при 0° 10° 15° 25°  
29,4 32 33,4 36,6%  $\text{ZnSO}_4$  (безводной)

Безводная соль плавится при красном калении.

Так как цинковые соли обладают антисептическими свойствами, то они не только делают пропитанный ими горючий материал огнестойким, но также предохраняют его от гниения.



## 2. ОГНЕЗАЩИТНЫЕ СОСТАВЫ

Испытание огнезащитных свойств различных химических соединений и составленных из них смесей, главным образом, проводят с деревом, пропитывая или обмазывая его исследуемым составом.

Испытуемые образцы, сделанные из одного и того же сорта дерева и имеющие одинаковые размеры, подвергаются после соответствующей обработки действию высокой температуры в специально сконструированных для этой цели печах. Печи эти не стандартизованы и исследователи обычно сами занимаются их конструкцией.

Тот состав, который при лабораторных испытаниях выявил наиболее эффективные огнезащитные свойства, исследуется дальше. Им пропитывают или покрывают деревянные домики (скворешницы), которые затем сжигают, придерживаясь методики, рекомендованной Государственным научно-экономическим институтом проектирования инженерных сооружений (172).

Исследовав ряд огнезащитных составов, И. А. Целиков и С. Г. Веденкин<sup>(173)</sup> считают наиболее приемлемыми следующие смеси:

- I. Нашатыря — 16%, хлористого цинка — 4%, воды — 80%.
- II. Нашатыря — 13%, фосфорнокислого аммония — 4%, буры безводной — 3%, воды — 80%.
- III. Нашатыря — 16%, фосфорнокислого аммония — 4%, воды — 80%.
- IV. Нашатыря — 13%, сернокислого магния — 3—4%, буры — 3—4% и остальное вода.
- V. Сернокислого аммония — 20%, фосфорнокислого аммония — 5%, воды — 75%.
- VI. Сернокислого аммония — 20%, буры — 4% и воды — 76%.

В этих рецептах главной составной частью являются соли аммония.

Некоторые исследователи, как например Л. Я. Богданов, большое значение придают тем антипиренам, в состав которых входят кристаллогидраты. Однако, при оценке эффективности различных солей приходится учитывать не только кристаллизационную воду, но прежде всего состав самих солей. Многие исследователи, в том числе П. П. Серебрянников,<sup>(175)</sup> отмечали большую эффективность соединений кальция, калия и бромидов, и меньшую эффективность соединений натрия и хлоридов. Только всестороннее изучение как самого горючего вещества, так и применяемых для его огнезащиты антипиренов, дадут возможность ближе подойти к разрешению этого очень сложного и вместе с тем крайне актуального вопроса.

Исследования огнезащитных свойств химических веществ, проведенные ЦНИИЛХом в специально сконструированной для этих опытов печи, дали возможность, согласно отчету П. П. Серебрянникова,<sup>(175)</sup> распределить 19 антипиренов по эффективности их огнезащитных свойств в следующем порядке.

В проведенных ЦНИИЛХом испытаниях лесные материалы опрыскивались растворами различных веществ:

- 1)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  — фосфорная кислота
- 2)  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  — диаммоний-фосфат

- 3)  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  — моноаммоний-фосфат
- 4)  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$  — монокальций-фосфат
- 5)  $\text{NaOH}$  — едкий натр
- 6)  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  — ацетат кальция
- 7)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  — хлористый аммоний
- 8)  $\text{CaCl}_2$  — хлористый кальций
- 9)  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  — ацетат натрия
- 10)  $[\text{CaCl}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4]$  — солянокислый раствор трикальций-фосфата
- 11)  $\text{ZnCl}_2$  — хлористый цинк
- 12)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  — сернокислый аммоний
- 13)  $\text{KCl}$  — хлористый калий
- 14)  $\text{FeCl}_3$  — хлорное железо
- 15)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  — динатрий-фосфат
- 16)  $\text{MgCl}_2$  — хлористый магний
- 17)  $\text{MgSO}_4$  — сернокислый магний
- 18)  $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$  — сальвинит
- 19)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  — гашеная известь

Аналогичные испытания, проведенные в канадских лабораториях по исследованию лесных материалов, дали примерно такую же последовательность в расположении различных химических веществ по степени их огнезащитной эффективности. Необходимо подчеркнуть, что как в списке ЦНИИЛХа, так и канадских лабораторий первое место занимает фосфорная кислота. Действительно, в большинстве удачно составленных рецептов огнезащитных смесей обычно на первом месте стоят соли фосфорной кислоты. Однако, предложенное распределение различных химических веществ по их огнезащитной эффективности лишь примерное. Выбор защитного материала зависит не только от характера горючего материала, но и в не меньшей степени от методики и соответствующих требований, предъявленных к антипиренам. Те вещества, которые подобраны более или менее удачно для задержки пожара лесных и степных материалов, например едкий натр, вследствие своих едких свойств и изменчивости на воздухе и т. п. оказываются неприемлемыми для огнезащиты деревянных сооружений, декораций и т. п.

Судя по проведенным испытаниям, очень удачный рецепт, служащий для огнезащитной пропитки деревянных сооружений, разработан ЦНИИПО [см. статью инж. П. С. Прохорова<sup>(211)</sup>].

Аммофоса [смесь $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ с $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ ]	250 г
Сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	50 »
Керосинового контакта <sup>1)</sup>	30 »
Воды	720 »

Перечисленные вещества растворяют в воде в указанной последовательности и полученный раствор при помощи малярной кисти трижды наносят на поверхность деревянного предмета.

Много работавший по пожарному делу А. Эйхенгрюн<sup>(176)</sup> дает интересную характеристику тем веществам, которые обычно

<sup>1)</sup> Отход, получаемый при очистке нефтей серной кислотой и содержащий сульфогидрогеновые кислоты. Употребляется в текстильной и жировой промышленности. Известен под названием контакта Петрова.

рекомендуются для пропитки горючих материалов, чтобы придать им огнестойкость. Наименее пригодными, действующими лишь в концентрированном виде, он считает следующие соединения: борную кислоту и ее соли, углеаммониевую соль, хлористый кальций, железный и медный купорос, соду, хлористый магний, сернокалиевую соль, поваренную соль, гипосульфит, глауберову соль, щавелевоаммониевую, уксусноцинковую и некоторые другие.

Более пригодными являются серноаммониевая соль, хлористый цинк, квасцы, серноалюминиевая соль, серномагнезиевая и им подобные. Однако, эти соли действуют разрушительно на горючий материал, делая его хрупким и ломким.

Не действующими на пропитываемый материал и наиболее пригодными являются фосфорноаммониевая соль, фосфорноаммонийномагнезиевая соль и хлористый магний. Но их действие недолговечно, ибо первые две крошатся и легко выпадают, а хлористый магний гигроскопичен.

Лучше всего от воспламенения предохраняет смесь оловянно-натриевой соли с вольфраматово-натриевой, но смесь эта дорога.

Что касается растворимого стекла, то в смеси с другими веществами (мел, гипс, асбест, окись цинка, охра и т. п.) оно дает хорошую огнестойкую покрышку, но, конечно, не годится для гибкого материала.

На основании своих многолетних изысканий Эйхенгрюн пришел к тому выводу, что наилучшими веществами для придания огнестойкости являются бромистые соединения и в первую очередь бромистый аммоний.

По данным автора, горючие материалы, пропитанные его составом в 1922 г. и пролежавшие 6 лет, полностью сохранили свою огнестойкость, что было доказано соответствующими испытаниями в 1928 г. Конечно, вопрос этот не решен еще в окончательном смысле, тем более, что бромистые соединения сравнительно дороги.

### **Огнезащитные краски**

Кроме пропитки, дерево можно предохранить от воспламенения посредством окраски огнезащитными красками. Наиболее подходящими для этой цели являются так называемые силикатные краски.

В состав их входит жидкое (растворимое) стекло, а также различные красящие вещества. Кроме того, прибавляют асбест, тальк, мел и пр.

Большое достоинство этих красок заключается в том, что при накаливании они образуют легкоплавкую корку, которая, хотя и покрывается пузырями, но в хороших сортах при этом не крошится и не отваливается. Таким образом, эта корка предохраняет долгое время дерево от загорания. Краски эти могут быть приготовлены различных цветов, и строения, выкрашенные ими, имеют довольно красивый вид.

Недостаток их заключается в слабой способности сопротивляться атмосферным воздействиям. Они легко размываются дождем. Кроме того, углекислота, содержащаяся в воздухе, постепенно разлагает затвердевший силикат. При этом получается сода, которая появляется на окрашенной поверхности в виде белесоватых пятен, и коллоидная кремневая кислота, легко вымываемая водой.

В настоящее время заводом имени Менделеева в Ленинграде предложены силикатные краски, которые, повидимому, являются стойкими к действию воды. В предварительных опытах в состав их вводились остатки от переработки нефелинов (нефелиновый шлам), а также от переработки бокситов (бокситовый шлам). Оба эти вещества содержат  $2\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , т. е. основные кальциевые соли кремневой кислоты.

Состав одного образца этих красок следующий: асбеста — 17%; бокситового шлама — 5%; мела — 8%; жидкого стекла 30-процентного — 70%.

Избыток извести дает с жидким стеклом нерастворимую кремнекальциевую соль и потому эта краска быстро твердеет (схватывается). Это обстоятельство несколько затрудняет обращение с этими красками, так как жидкое стекло приходится примешивать к краске перед ее употреблением. Зато краска повидимому получается водостойкой. Перед окраской следует покрыть окрашиваемую поверхность горячим раствором жидкого стекла. Полевые испытания, произведенные с домиками, окрашенными этой краской, дали хорошие результаты как в смысле огнестойкости, так и в смысле водостойкости. Окончательную оценку эта краска, конечно, может получить только по окончании долгосрочных испытаний в естественных условиях применения.

### 3. МЕТОДИКА ИСПЫТАНИЯ ОГНЕЗАЩИТНЫХ СОСТАВОВ

В настоящее время имеется очень большое количество рецептов, которые должны по мнению предлагавших их авторов прекрасно защитить горючий материал от действия огня. Действительно, деревянные модели, покрытые предложенным составом, иногда прекрасно выдерживают действие огня и высокой температуры. Казалось бы, что вопрос разрешен, что огнезащитный состав найден и следует только приступить к его массовому изготовлению. Однако, при применении такого состава постоянно обнаруживались те или иные его дефекты и предложенный состав оказывался неприемлемым. Надо было выработать особые методы исследования огнезащитных материалов, которые могли бы действительно дать правильную оценку предлагаемым составам, выявляя как их положительные качества, так и отрицательные.

Эта в высшей степени важная и ответственная работа проведена была химической лабораторией Института материалов ЦНИУ совместно с Центральным пожарным отделом ГУКХ НКВД инж. И. А. Целиковым, С. Г. Веденкиным, Н. В. Кикиным и Д. М. Карельским<sup>(173)</sup>.

Хотя авторы и не считают свою работу окончательно законченной, однако ввиду ее большого значения приведем основные положения и методику исследования.

Последовательность испытания.

I. Предварительные испытания состава.

II. Химический анализ состава.

III. Длительные испытания.

IV. Выяснение вопросов, связанных с обработкой огнезащитным составом различных предметов.



V. Влияние состава на внешний вид и механические качества обработанных предметов.

VI. Заключение о степени пригодности испытуемого состава к употреблению.

### I. Предварительные испытания

1. Определение опасных для здоровья веществ (цианистых, роданистых, мышьяковистых, ртутных и свинцовых).
2. Оценка степени огнезащитности испытуемого состава посредством сравнения с соответствующими определенными хорошо известными уже составами, принятыми в качестве стандартных.
3. Стойкость состава по отношению к воде.

### II. Химический анализ

1. Качественный и количественный анализ состава.
2. Отношение составных частей к огню.
3. Степень устойчивости состава к атмосферным воздействиям.
4. Влияние состава на механические свойства обрабатываемого материала.
5. Влияние состава на развитие домового грибка.
6. Особенности (положительные и отрицательные) испытуемого состава, отличающие его от других составов.
7. Наличие в Союзе веществ, входящих в состав, и их стоимость.

### III. Длительные испытания

Заготовка различных объектов, покрытых испытуемым составом (строганные и нестроганные доски, фанера, картон, щиты, железные листы). В случае испытания пропиточных свойств заготавливаются строганные и нестроганные доски, кругляк, картон и иногда войлок. Хранение образцов для водостойких составов — под открытым небом, и для неводостойких — в закрытых помещениях. Периодическое сожжение образцов в строго определенных условиях, при одной и той же влажности образцов и тем же источником огня, причем сжигать не менее двух экземпляров образцов каждого вида. Сожжение повторять через 6 месяцев, а затем через 1, 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>, 2, 3, 4 и 5 лет. Внимательно следить за изменениями, если таковые обнаружатся при длительном хранении образцов.

### IV. Вопросы обработки испытуемым составом

1. Его сложность.
2. Расход краски на 1 м<sup>2</sup> поверхности.
3. Глубина пропитывания.
4. Время просыхания нанесенного слоя.

### V. Влияние состава на внешний вид и механические качества предметов

1. Изменение окраски.
2. Изменение механических свойств. (177).
3. Влияние пропитки на развитие грибков.

Кроме этих длительных методов испытания огнезащитных составов, вышеуказанными авторами выработаны были также методы ускоренных испытаний. Однако, предлагая эти методы, авторы совершенно правильно отмечают, что ускоренные испытания имеют лишь ориентировочный характер и окончательную оценку огнезащитному составу могут дать лишь результаты длительных испытаний.

### Методика ускоренных испытаний

1. Влияние углекислоты. Двух-трехдневное действие на изготовленные образцы углекислого газа и паров воды при повышенной температуре.

2. Влияние влажности. Действие на образцы насыщенного водяными парами воздуха и непосредственное действие воды.

3. Устойчивость по отношению к колебаниям температуры.

4. Вымываемость пропиточных составов из древесины. Исследование образцов, покрашенных масляною краскою и не покрашенных.

5. Влияние огнезащитного состава на ржавление (разъедание) металлических предметов, соприкасающихся с пропитанной древесиной.

6. Вымываемость пропиточного состава из тканей. Влияние стирки и утюжки.

7. Огнезащитные качества испытуемого состава. Исследование результатов сжигания.

Методика испытания огнезащитных свойств составов была разработана авторами особенно подробно.

Для испытания действия высокой температуры на огнезащитные составы сконструирована была особая электрическая печь, подобная той, в которой производились такие же испытания Вейсом в Америке.

Внутренняя часть печи представляет собой алюминиевый цилиндр (рис. 126) длиной 30 см и диаметром 7,5 см. Он хорошо изолирован слюдой и обмотан попеременно с асбестовым шнуром никелинковою проволокою, которая и служит для нагревания цилиндра электрическим током. Наружною частью печи является жестяная банка (диаметром 15 см и высотой 29,5 см). Пространство между цилиндром и банкою заполнено асбестовым порошком. Ко дну банки прикреплен второй цилиндр, диаметр которого несколько больше первого. Внизу этот цилиндр закрыт крышкой, в которой проделаны отверстия для входа в аппарат воздуха. Для наблюдения за процессом, происходящим внутри прибора, в боковой части нижнего цилиндра сделано отверстие, закрытое прозрачной слюдой. В точно определенное место печи помещают в подвешенном состоянии точеные деревянные цилиндрики диаметром 2 см и высотой 3 см. На расстоянии 1,5 см над цилиндром расположен газовый рожок, назначение которого — поджигать выделяющиеся при нагревании испытуемых материалов горючие газы.

Рядом с цилиндром помещают термопару, показывающую температуру той части печи, в которой помещен цилиндрок. Испытание проводится обычно при температуре печи 300—450°.

В электрической печи определяют:

1. Момент вспышки газов, образовавшихся при разложении древесины цилиндрика.
2. Время загорания цилиндрика.
3. Начало яркого горения.
4. Время горения цилиндрика в нижней ненагретой части печи до момента угасания пламени.
5. Поднятие цилиндрика вверх и время его вторичного загорания.
6. Начало яркого горения.
7. Конец горения.

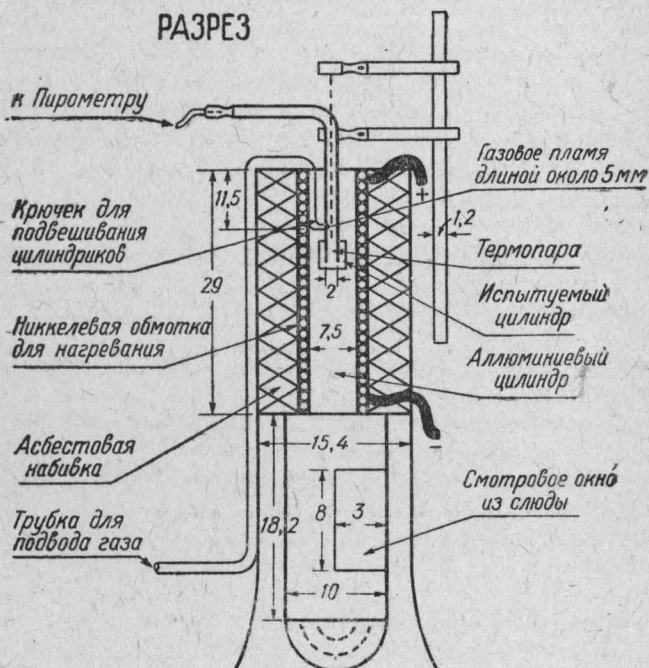


Рис. 126.

Чтобы показать, какие результаты получаются при работах с электрической печью, приведем один из протоколов по исследованию огнезащитных составов: Ходаровского и «Пеге» (см. табл. 95).

Полученные результаты достаточно ясно показывают, который из двух составов имеет лучшие огнезащитные свойства. При испытании образцов досок пламенем газовых горелок авторы предлагают помещать образцы в горизонтальную раму размерами  $40 \times 17,5$  см, сделанную из углового железа толщиной 2,5 мм. Рама имеет борт высотой в 2 см. Вложенный в эту раму образец, чтобы он не коробился, следует прижать второй рамой несколько меньшего размера. При помощи винтовых зажимов испытуемый образец крепко зажимается между двумя рамами. Рамы помещают на подставку, имеющую 4 ножки высотой 18 см. Применяемые для испытания 2 газовые горелки также должны иметь определенные размеры. Высота их — 13 см. Высота пламени,

## Цилиндрики еловые

Испытуемый состав	Необработанный цилиндр мин. сек.	Состав Ходоровского мин. сек.	Состав лаборатории «Пере» мин. сек.
Вспышка газов . . . . .	1 12	1 20	1 58
Загорание образца . . . . .	1 14	1 22	2 07
Начало яркого горения . . . . .	1 17	1 23	2 09
Перенос образца вниз . . . . .	2 30	2 30	2 30
Пламя гаснет . . . . .	Горит ярко	Не гаснет	2 52
Поднятие вверх . . . . .	3 00	3 00	3 00
Загорание образца . . . . .	— —	— —	3 11
Яркое горение . . . . .	— —	3 00	3 36
Конец горения . . . . .	4 09	4 07	4 40

которое должно быть бесцветно: 13 см для одной горелки и 15 см для другой. Диаметр пламени для первой горелки — 20 мм, для другой — 23 мм. Температура пламени в том месте, где оно соприкасается с испытуемым образцом, должна быть 930°. Расстояние между горелками — 16,5 см.

Все изменения, происходящие с испытуемыми образцами во время действия на них пламени газовых горелок, должны быть тщательно зафиксированы. Для лучшего наблюдения целесообразно поместить соответствующим образом зеркала и при их помощи внимательно следить за проходящими изменениями. Если нет газовых горелок, то нагревание образцов можно производить паяльными лампами. Авторы пользовались паяльной керосиновой лампой типа Бартель на 2 л. Испытуемый образец помещался в раму, ставился вертикально и на расстоянии 16 см перед ним устанавливался конец трубки паяльной лампы. При помощи манометра измерялось давление внутри паяльной лампы, причем при давлении в 2 атм. температура того места пламени, которое соприкасалось с испытуемым образцом, была 700°, а при 2,5 атм. около 780°.

Чтобы придать огнезащитным составам антисептичность, лучше всего прибавить к ним соли фтористоводородной кислоты. По мнению В. М. Копытковского<sup>(172)</sup>, фтористый натрий в количестве от 1/2 до 1% не только придает антисептичность огнезащитному составу, но и предохраняет дерево от домового грибка. Вместо минеральных антисептиков, можно брать органические, как, например, производные фенольного ряда.

Большая работа, относящаяся к применению карбонатов кальция и магния для нанесения огнезащитного слоя на деревянные материалы, сделана В. М. Солововым.<sup>(174)</sup> Согласно проведенным опытам, наилучшими составами, приготовленными на растворимом стекле, оказались следующие семь:

- 1) 70% магнезита + 5% опилок + 25% растворимого стекла
- 2) 70% доломита + 5% опилок + 25% растворимого стекла
- 3) 70% известняка + 5% опилок + 25% растворимого стекла
- 4) 75% магнезита + 25% растворимого стекла
- 5) 75% доломита + 25% растворимого стекла
- 6) 50% магнезита + 50% растворимого стекла
- 7) 50% доломита + 50% растворимого стекла



Минимальная толщина слоя обмазки, достаточная для надежной защиты дерева, определена автором в 10 мм.

Конечно, окончательную оценку предлагаемым различными авторами антипиренам должен дать ЦНИИПО после соответствующих испытаний в естественных условиях их применения.

В связи с сильным развитием электротехники, большое значение получило испытание изоляционного материала на его огнестойкость.

Чтобы получить сравнимые результаты, в Германии выработаны были особые условия испытания (178). Стержень, диаметром 1 см, сделанный из изоляционного материала, нагревают в течение 1 мин. пламенем особой бунзеновской горелки. Диаметр отверстия этой горелки должен быть равен 9 мм, а пламя — высотой в 10 см.

Горелку наклоняют на 45° и стержень вводят в пламя с таким расче-

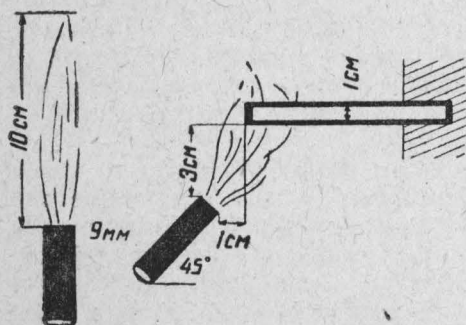


Рис. 127.

том, чтобы пламя захватывало 15 мм стерженька, и нижняя часть его отстояла бы от горелки на 3 см (рис. 127).

Так как при этом опыте может плавиться и капать изоляционный материал стерженька, то, чтобы он не попал в горелку, кончик стерженька должен отстоять на 1 см от нижнего края поставленной наклонно горелки.

Смотря по полученным результатам, изоляционные материалы делятся на 3 группы:

О группа. После удаления пламени стерженек горит больше  $\frac{1}{4}$  мин.

I группа. После удаления пламени стерженек горит меньше  $\frac{1}{4}$  мин.

II группа. Пламя горелки не поджигает стерженька.

## ГЛАВА XII

### ПЕНА И ХИМИЧЕСКИЕ ОГNETУШИТЕЛИ

Мы знаем три условия, без которых горение невозможно: а) наличие горючего материала, б) кислорода и в) температуры.

Действие огнетушителей основано главным образом на том, чтобы лишить горящее вещество притока кислорода и тем прекратить пожар. Для достижения этого необходимо поверхность горящего тела покрыть каким-нибудь негорючим веществом — твердым, жидким или газообразным.

Смотря по тому, какое вещество дает огнетушитель, удобнее всего разбить все огнетушители на три группы: I — пенные огнетушители, образующие слой пенистой массы, отдельные пузырьки которой содержат углекислый газ; II — жидкие огнетушители, действующие

каким-нибудь специальным жидким химическим составом, и III — сухие огнетушители, действующие негорючим порошком.

**I группа. Пенные огнетушители** особенно ценны в тех случаях, когда приходится тушить какие-либо горящие материалы, удельный вес которых легче воды и для тушения которых вода не годится. Поэтому наибольшее применение они нашли при тушении горячей нефти, керосина, бензина, бензола, скипидара и т. п.

Пена представляет собой дисперсную систему, состоящую из пузырьков газа, отделенных друг от друга слоем жидкости.

Рассмотрим условия, которые должны быть налицо, чтобы такая дисперсная система могла существовать хотя бы некоторое время.

Во всякой жидкости существует поверхностное натяжение. Сущность этого явления заключается в том, что на поверхности жидкости действуют силы в направлении касательной к этой поверхности. Эти силы стремятся сократить поверхность жидкости до минимума. Поверхностное натяжение измеряется суммой этих сил, приложенных к единице длины произвольной линии, проведенной на поверхности жидкости.

Если мы будем увеличивать, растягивать поверхность, то нам придется производить работу против сил поверхностного натяжения.

Если мы приведем в соприкосновение две капли, то поверхность их будет больше, чем у капли, которая бы получилась от слияния этих капель. Поэтому система из двух соприкасающихся жидких шаров (капель) будет неустойчива и силы поверхностного натяжения заставят жидкость принять такую форму, чтобы поверхность ее была наименьшая. Поэтому-то две капли при соприкосновении сливаются. То же самое происходит с пузырьком с жидкими стенками, он стремится слиться, если соприкасается с поверхностью жидкости или с поверхностью другого такого же пузырька.

Чистые жидкости не образуют пены.

Таким образом, пенообразование является процессом, происходящим вопреки поверхностному натяжению. Отсюда можно сделать вывод, что все, что понижает поверхностное натяжение тем самым способствует образованию пены.

Существуют вещества, способные понижать поверхностное натяжение жидкости, к которой они прибавлены. Такие вещества называются поверхностно активными. Для воды это будут различные органические вещества, в состав которых входит полярная группа, например  $\text{COOH}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CO}$ , двойная связь и др. Относительно таких веществ легко проверить правило, данное Траубе. Оно заключается в следующем: если сравнивать между собой различные органические вещества, принадлежащие к одному и тому же классу (например, спирты или кислоты), в отношении их поверхностной активности, то их можно расположить в определенный ряд. В этом ряду поверхностная активность будет возрастать по мере увеличения длины углеводородной цепи. Эти ряды называются рядами Траубе.

Посмотрим теперь, как же будут вести себя поверхностно активные вещества в жидкости.

Если увеличивать поверхность жидкости, то приходится производить работу против сил поверхностного натяжения. Предположим,

мы увеличили поверхность жидкости так, что некоторая линия, проведенная условно на поверхности  $AB$  (рис. 128) заняла положение  $A'B'$ .

Предположим, что поверхностное натяжение жидкости равно  $\sigma$  дин/см, тогда сумма всех сил, против которых мы совершали работу, будет  $\sigma \cdot AB$ , причем работу нам пришлось провести на пути  $AA'$ , следовательно она равна произведению  $\sigma \cdot AB \cdot AA'$ . Это произведение  $AB \cdot AA'$  является ничем иным, как площадью полученной новой поверхности  $S$ , а таким образом работа будет равна  $\sigma S$ . Этому же будет равна и поверхностная энергия полученной поверхности.

Если к воде прибавлено какое-нибудь вещество, понижающее поверхностное натяжение  $\sigma$ , то очевидно, что с увеличением его концентрации при неизменной поверхности произ-

ведение  $\sigma S$ , т. е. поверхностная энергия, будет уменьшаться. Благодаря этому должен будет протекать тот процесс, который будет приводить поверхностную энергию к минимуму. Таким образом, поверхностно активное вещество будет скопляться на поверхности и образовывать на ней адсорбционную пленку.

Этот закон высказал и строго доказал Гиббс. Присутствующие в жидкости взвешенные вещества и аморфные осадки, как например осадок гидрата окиси алюминия в густопенных огнетушителях, также будут скопляться на поверхности раздела.

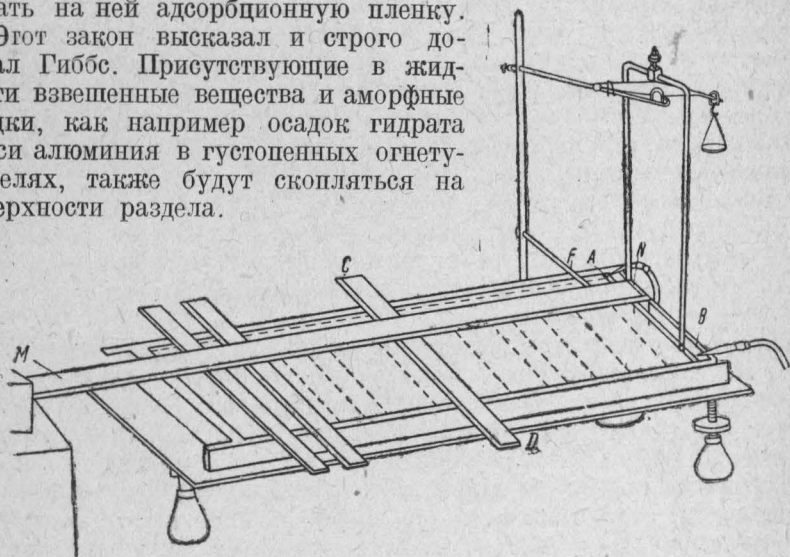


Рис. 129.

Свойства пленок, образующихся на жидкости, исследовал Лэнгмюр. Он пользовался следующим прибором (рис. 129). Прибор состоит из кюветки со строго параллельными стенками. Кюветка наполняется до краев водой, на воду кладется пропитанная парафином бумажка, чуть-чуть не доходящая до краев кюветки. В бумажке сделаны два круглых отверстия, в которые входят легкие палочки, являющиеся

составной частью весов, расположенных над кюветкой. Отверстия широкие и потому трения почти нет. Призма весов опирается на пластинку, прикрепленную к стоящему сбоку штативу. С одного конца коромысла сделана чашечка, с другого противовес. Опыт начинают с того, что (еще до наложения бумажки *B*) очищают поверхность воды от случайных активных молекул, проведя по ней справа налево бумажкой. Затем на поверхность накладывается вторая бумажка *C*. Бумажки *B* и *C* ограничивают некоторый прямоугольник. На поверхность этого прямоугольника наносят каплю поверхностно активного вещества, растворенного, например, в петролейном эфире. Вещество распространяется по поверхности. Чтобы оно не перешло на правую сторону от *B*, устанавливают две трубочки *A*, через которые вдвуют воздух, регулируя дутье так, чтобы вещество не могло проходить в щелочки между концами бумажки и краями кюветки. Если теперь мы будем подвигать бумажку *C* к *B*, то пленка будет сжиматься и производить давление на *B*. Это давление можно измерить, накладывая на чашечку разновесы. Чтобы вычислить давление, необходимо вес разновесок, положенных на чашечку, умножить на отношение длины коромысла к длине вертикальной палочки.

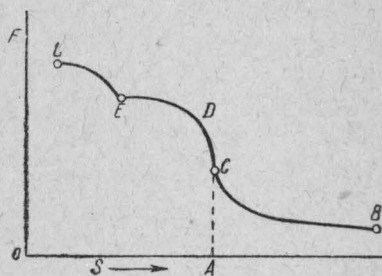


Рис. 130.

Если на оси абсцисс откладывать площадь пленки, а на оси ординат давление, то получается некоторая кривая (рис. 130). Участок кривой *CB* показывает, что с увеличением площади давление уменьшается. Кривая имеет вид гиперболы, следовательно здесь имеется аналогия закону Бойля-Мариотта, только вместо объема стоит площадь  $FS = \text{const}$ .

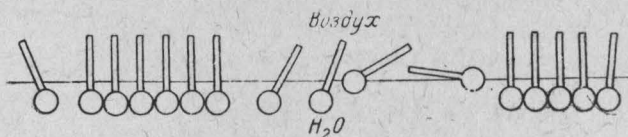


Рис. 131.

Пленка ведет себя как двухмерный газ, так как молекулы, образующие пленку, находятся на большом расстоянии друг от друга. Начиная с некоторой точки *C*, соответствующей площади *A*, кривая резко поднимается вверх, а затем в точке *B* становится горизонтальной, т. е. давление почти не изменяется. Это аналогично конденсации газа в жидкость или в твердое вещество, при постоянной упругости пара. Поверхность, соответствующая точке *E*, сплошь заполнена молекулами. Пленка как бы представляется жидкой или твердой. Молекулы расположены в один слой и при дальнейшем сжатии пленки происходят опять резкие перегибы, которые соответствуют изломам пленки, причем части ее вползают одна на другую. Это дает картину образования поверхностной пленки, изображенную на рис. 131.



Молекулы поверхностно активного вещества располагаются так, что их полярная группа находится в воде, а углеводородная цепь расположена в газовой фазе. Пока пленка ведет себя как газ, молекулы располагаются так, как показано на средней части рисунка. При определенном сжатии они расположатся одна возле другой в один слой и если дальнейшее сжатие без разрушения пленки невозможно, то пленка ведет себя как твердое вещество.

Понятно, что образование на поверхности пузырьков пены таких твердых пленок, имеющих свойства очень вязкой жидкости, делает пену стойкой, так как тогда силы поверхностного натяжения не могут заставить пузырьки слиться вместе. Чем прочнее эта пленка, тем более стойкой делается пена.

Следовательно, вторым условием стойкости пены будет образование на ее по-

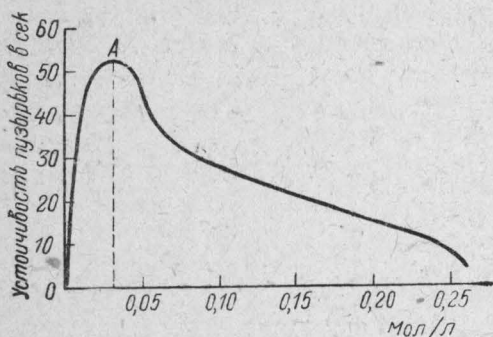


Рис. 132.

верхности пленки из поверхностно активного вещества.

На рис. 132 изображена стойкость элементарной пены (пузырька) в зависимости от концентрации растворимого поверхностно активного вещества (амилового спирта) <sup>(224)</sup>. Как видно из рисунка, стойкость пены увеличивается до определенной концентрации, а затем падает. На рис. 133 изображено то же для нерастворимого, образующего коллоидные растворы, вещества сапонины. <sup>(225)</sup> Как видно, стойкость увеличивается до некоторого предела и при дальнейшем увеличении концентрации остается постоянной.

Барти дал еще одно условие стабильности пены, сводящееся к тому, что растворы поверхностно активных веществ пенятся лучше всего при ненасыщенности поверхностного слоя.

Талмуд считает, что хотя прочность пены обуславливается прочностью поверхностных пленок, но степень стабильности обуславливается также скоростью стекания жидкости через капиллярные пространства между поверхностными слоями пузырьков.

Скорость стекания жидкости связана с длиной цепи стабилизатора и, как показали работы П. Ребиндера и А. Трапезникова, <sup>(210)</sup> чем длиннее цепь, а следовательно, чем менее растворимы и менее гидратированы молекулы, образующие адсорбционный слой, тем она больше.

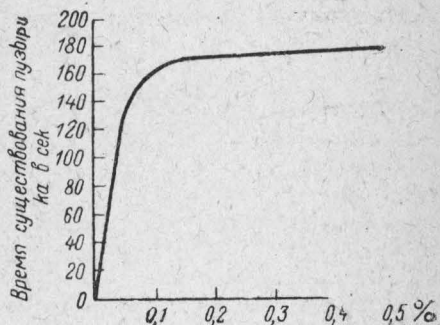


Рис. 133.

Этим объясняется, что с уменьшением длины цепи прочность поверхностных слоев уменьшается, однако стабильность пены возрастает.

Если на поверхности пены адсорбируются твердые вещества, то ее устойчивость обыкновенно возрастает. Такая пена называется трехфазной. К этому типу относятся пены густопенных огнетушителей и пеногенераторов.

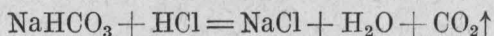
Дерягин и Обухов, <sup>(207)</sup> изучая поверхностное натяжение и упругость адсорбционного поверхностного слоя пен, вывели формулу, характеризующую упругость формы пены в целом, и сконструировали специальный прибор, <sup>(208)</sup> при помощи которого они смогли измерить избыточное давление внутри ячеек пены и определить удельную поверхность и степень дисперсности пен. Работая с растворами сапона, они пришли к выводу, что с увеличением концентрации сапона увеличивается не только прочность поверхностного слоя, но и его упругость.

Получение пены в огнетушителях основано на химической реакции, протекающей между двумя растворами: одним, содержащим какую-нибудь соль угольной кислоты, и другим, содержащим кислоту.

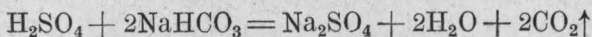
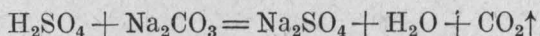
Для первого раствора, называемого часто щелочным, применяют обыкновенно двууглекислую соду и такие вещества, которые придают пене стойкость, как например клей, сапонин, глюкоза, порошок лакрицы.

Второй раствор — кислый — содержит какую-нибудь кислоту (серную, соляную, щавелевую), либо соль, в состав которой входит слабое основание и сильная кислота, например серноалюминиевая соль  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Подобного рода соли при растворении в воде придают ей кислые свойства.

Напишем химическую реакцию, протекающую между первым раствором, содержащим кислую угленатриевую соль, и вторым, в котором, предположим, имеется соляная кислота:



Средняя угленатриевая соль (сода), реагируя с кислотой, также выделит углекислый газ, но выгоднее пользоваться кислой солью (двууглекислой содой), ибо она с одним и тем же количеством кислоты даст в два раза больше углекислого газа. Это видно из следующих равенств:

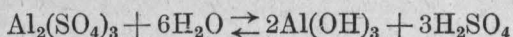


Конечно, двууглекислую соду можно заменить любой другой кислой солью угольной кислоты, хорошо растворимой в воде, хотя бы кислой углекалиевой  $\text{KHCO}_3$ .

Посмотрим теперь, что происходит при растворении серноалюминиевой соли в воде.

Так как соль эта составлена сильной кислотой — серной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и слабым основанием — гидратом окиси алюминия —  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , то при растворении в воде соль эта вступает в реакцию с водою (явление гидролиза). Однако, реакция не идет до конца и устанавливается хими-

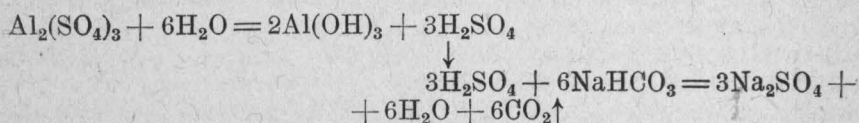
ческое равновесие, с одной стороны, между серноалюминиевой солью и водой, и с другой стороны — между образовавшейся водной окисью алюминия и серной кислотой:



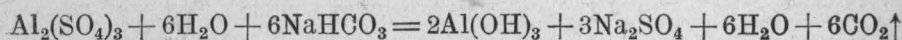
Как известно, химическое равновесие нарушается и обратимая реакция переходит в прямую в том случае, когда одно из реагирующих веществ удаляется из сферы реакции.

Подобное явление происходит как раз в момент взаимодействия содового раствора с раствором серноалюминиевой соли. Двууглекислая сода вступает в реакцию с серной кислотой серноалюминиевого раствора, образуя сернонатриевую соль. Вследствие этого серная кислота связывается и уходит из реакции, нарушая тем самым химическое равновесие. Так как серной кислоты нет, то равновесие нарушено и новые порции серноалюминиевой соли вступают в реакцию с водой, образуя новые количества гидрата окиси алюминия и серной кислоты, которая в свою очередь опять уходит из реакции, прореагировав с двууглекислой содой первого раствора. В конце-концов реакция между серноалюминиевой солью и водой доходит до конца.

Этот процесс можно изобразить в следующем виде:



Обе реакции можно соединить в одну:



100 см<sup>3</sup> правильно приготовленной смеси (по 50 см<sup>3</sup> каждого раствора) должны дать 600—800 см<sup>3</sup> пены. Средний уд. вес пены около 0,15.

Чтобы прекратить пожар, необходимо сплошь покрыть горящее место слоем пены; высота этого слоя должна быть не менее 5 см.

Как уже было указано, пеногонные огнетушители применяются с большим успехом при тушении нефтяных пожаров, и многие американские нефтяные хранилища снабжены специальной пенообразующей установкой, которая может в любой момент покрыть поверхность хранящейся нефти слоем пены.

Объем резервуаров с пенообразующими смесями зависит от величины поверхности нефтяных хранилищ. Слой пены, по американским данным, должен быть высотой около 15 см. Эта величина меняется в зависимости от величины поверхности нефти, от условий, при которых происходит пожар (открытое помещение или закрытое) и т. п.

Что касается русских огнетушителей, то они подробно описаны Ф. М. Михайловым. (179) Наиболее распространенные в СССР пенные огнетушители автор делит на два типа: жидкопенные и густопенные.

Жидкопенные огнетушители дают меньшие пены и сама пена менее устойчива, чем пена густопенных огнетушителей, которая, являясь более компактной, легче сбивает пламя.

Приведем рецепты жидкопенного и густопенного огнетушителя.

### Жидкопенный огнетушитель «Богатырь» № 1

Щелочная часть:

NaHCO<sub>3</sub>..... 300 г  
Лакричный экстракт..... 50 »  
Вода ..... 9 л

Кислотная часть:

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 40° Be ..... 235 г

### Густопенный огнетушитель «Богатырь» № 3

Щелочная часть:

NaHCO<sub>3</sub>..... 500 г  
Лакричный экстракт ..... 70 »  
Вода ..... 9 л

Кислотная часть:

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 65,5° Be ..... 180—200 см<sup>3</sup>  
Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 35° Be ..... 170 см<sup>3</sup>

Чтобы предохранить щелочную часть от замерзания и тем самым иметь возможность пользоваться огнетушителями во время морозов, добавляют еще 2400 г NaCl и от 30 до 360 г технического глицерина.

Можно получить также пену непосредственным действием воды на пеногенераторный порошок, представляющий собой обычно смесь двууглекислой соды с сульфатом алюминия. При взаимодействии с водой сульфат алюминия благодаря гидролизу образует свободную серную кислоту, которая, вступая в реакцию с двууглекислой содой, выделяет углекислый газ, образующий пену. Если применять вместо кристаллического — плавеный сульфат алюминия, то, как показали опыты ЦНИИПО, склонность порошка к слеживанию значительно падает.

Приведем состав пеногенераторного порошка, выработанного ЦНИИПО [см. статью инж. А. М. Земского (<sup>213</sup>)].

Плавеный сульфат алюминия ..... 50 в. ч.  
NaHCO<sub>3</sub>..... 40 » »  
Лакричный экстракт ..... 3 » »

Если взять вместо лакричного экстракта пудру, приготовленную из мыльного корня, то наиболее эффективными являются следующие соотношения составных частей смеси:

Плавеный сульфат алюминия ..... 50 в. ч.  
NaHCO<sub>3</sub>..... 50 » »  
Пудра мыльного корня..... 4 » »

Ценные огнетушители применяются в тех случаях, когда горящее вещество не разрушает пены. Если же приходится тушить такие вещества, которые, как например спирт, разрушают водяную пену, то в этих случаях пенные огнетушители являются малопригодными. Даже при незначительной поверхности горящего спирта для ликвидации огня требуется большое количество быстро подающейся на поверхность пены, причем спирт после ликвидации пожара всегда является загрязненным.

Для разработки таких пенных огнетушителей, которые были бы пригодными для тушения горючих жидкостей, разрушающих обычную водяную пену, проведена была большая исследовательская работа научными работниками ЦНИИПО. Все свои исследования они проводили главным образом на винном спирте. Как показали их опыты, наиболее приемлемой для тушения оказалась масляная пена, образу-



щаяся при действии серной кислоты на смесь минерального масла (автол или цилиндрическое масло) с двууглекислой содой. В качестве стабилизатора, затрудняющего выпадение соды в осадок, следует еще добавить к минеральному маслу около 6% тавота [См. статью Л. М. Розенфельда <sup>(214)</sup>].

Необходимо отметить, что масляная пена, в противоположность водяной, почти не загрязняет спирт, оставшийся в резервуаре после ликвидации пожара.

Как показали поставленные у нас в СССР опыты, для вполне эффективного тушения пожаров черных нефтепродуктов можно с успехом применять распыленную воду. <sup>(215)</sup>.

Для тушения пожаров в электрических установках пенные огнегасители неприменимы, ибо пенная масса электропроводна.

**II группа. Жидкие огнегасители, заполненные особым химическим составом.** Из различных химических соединений наибольшее распространение в этих огнегасителях получил четыреххлористый углерод —  $CCl_4$ . Это — жидкость, уд. веса 1,6 с температурой плавления —  $23^\circ$  и температурой кипения  $76,8^\circ$ .

Так как скрытая теплота испарения четыреххлористого углерода незначительна (46,5 кал. на 1 г вещества), то он, попав на горящее тело и переходя в парообразное состояние, поглощает незначительное количество тепла, и почти не влияет на температуру пламени.

Огнегасительные свойства четыреххлористого углерода выражаются в том, что он, легко образуя негорючие газообразные продукты, почти в 5,5 раза более тяжелые, чем воздух, обволакивает ими горящее тело и тем самым гасит пламя.

Им пользуются при тушении пожара различных электрических установок, ибо его электропроводность минимальна.

Произведенные в Германии опыты показали <sup>(180)</sup>, что четыреххлористым углеродом можно тушить пожар электрических установок даже в 1 млн. вольт. Также пользуются им и при тушении горящих щелочных металлов, карбидов и т. п., т. е. в тех случаях, когда нельзя пользоваться водой.

В 1926 г. в Америке <sup>(198)</sup> больше половины всех огнегасителей (а их изготовлено было около 604 000) приходилось на долю четыреххлористого углерода.

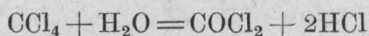
Четыреххлористый углерод легко растворим в бензине, керосине, бензоле, и при значительном содержании четыреххлористого углерода (больше 50%) горючесть этих веществ резко падает.

Чтобы понизить температуру замерзания четыреххлористого углерода, его смешивают с хлороформом и другими негорючими органическими соединениями.

Благодаря своей негорючести, сравнительно невысокой температуре кипения и способности растворять эфиры и масла, четыреххлористый углерод начинает находить себе большое применение в промышленности и в сельском хозяйстве. Для борьбы с различными зерновыми вредителями обычно применяют в сельском хозяйстве сероуглерод. Однако, его крайняя огнеопасность постоянно служит причиной возникновения многочисленных пожаров. Если же смешать 70% четыреххлористого углерода с 30% сероуглерода, то эта смесь, не являясь огне-

опасной, в то же самое время сохраняет свои токсические свойства

✓ Несмотря на хорошие огнегасительные свойства, четыреххлористый углерод имеет и свои отрицательные стороны. Прежде всего, пары его действуют на человека подобно парам хлороформа, т. е. вызывают обморочное состояние. Кроме того, при тушении пожаров четыреххлористым углеродом всегда образуется некоторое количество крайне ядовитого газа — фосгена  $\text{COCl}_2$ . Дело в том, что четыреххлористый углерод при температуре около  $250^\circ$  вступает в реакцию с парами воды, образуя хлористоводородный газ и фосген:



Накаленные металлы способствуют этому распаду. Действительно, если пожар происходит в небольшом закрытом помещении, или когда имеются сильно раскаленные металлические предметы, то при тушении огня четыреххлористым углеродом необходимо всегда пользоваться противогазом.

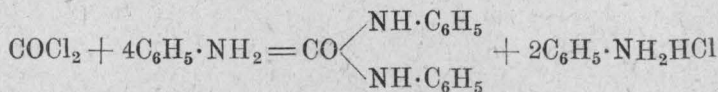
При тушении пожара четыреххлористым углеродом в дымовых газах, согласно работам американских ученых, <sup>(193)</sup> присутствует фосген в среднем около  $23,6 \text{ см}^3/\text{м}^3$ .

Прибавление к четыреххлористому углероду определенных химических соединений препятствует образованию фосгена. Произведенные в этом направлении работы показали, что к таким веществам следует отнести: сольвентнафту, декалин, керосин, 3—5% аммиак, 3% трикрезилфосфат, анилин, бензол и др.

Присутствие фосгена в воздухе можно обнаружить при помощи реактивной бумажки, особым образом приготовленной. В  $100 \text{ см}^3$  бензола растворяют два вещества:  $0,3 \text{ г}$  1, 3, 6 — нитрозодиэтиламинофенола и  $0,25 \text{ г}$  р-ди-метиламинофенола. Фильтровальную бумажку смачивают этим раствором и высушивают. Если в  $1 \text{ м}^3$  воздуха имеется  $8 \text{ мг}$  фосгена, то уже через 2 минуты желто-бурое окрашивание переходит в зеленое. При меньшей концентрации фосгена (5 или  $3 \text{ мг}$  в  $1 \text{ м}^3$  воздуха) указанное окрашивание появляется: в первом случае — через 4 мин. и во втором случае через 15 мин. Чувствительность этого реактива, согласно исследованиям А. Е. Кретьева <sup>(181)</sup>, оказывается не столь велика, и требуется большой промежуток времени для того, чтобы обнаружить в воздухе указанные выше концентрации фосгена.

Автор предлагает для его качественного определения более доступный метод. Берут две сообщающиеся промывные склянки, в которых налит 4% раствор анилина в воде, и пропускают через них испытуемый воздух со скоростью  $150\text{—}300 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Если в воздухе присутствует фосген, то в склянках появляется довольно быстро (иногда через минуту) осадок дифенилмочевины.

Реакция протекает по следующему уравнению:



При пользовании четыреххлористым углеродом надо следить за тем, чтобы он не попал в глаза, так как в этом случае получается сильное их раздражение.

Из других органических жидкостей, употребляемых в огнетушителях, упомянем еще бромистый метил  $\text{CH}_3\text{Br}$ . Он кипит при  $4,5^\circ$  и его уд. вес 1,7. Пары его почти в три раза тяжелее воздуха.

При тушении этим веществом не получается особо ядовитых продуктов. Кроме того, бромистый метил неэлектропроводен, поэтому он вполне удовлетворяет требованиям, предъявляемым к хорошему огнетушительному средству.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1

Упругость паров воды

t°	мм Hg	t°	мм Hg	t°	мм Hg	t°	мм Hg	t°	мм Hg
—	—	0	4,579	26	25,209	52	102,09	78	327,3
—	—	1	4,926	27	26,739	53	107,20	79	341,0
—	—	2	5,294	28	28,349	54	112,51	80	355,1
—	—	3	5,685	29	30,043	55	118,04	81	369,7
—	—	4	6,101	30	31,824	56	123,80	82	384,9
—	—	5	6,543	31	33,695	57	129,82	83	400,6
—	—	6	7,013	32	35,663	58	136,08	84	416,8
—	—	7	7,513	33	37,729	59	142,60	85	433,6
—	—	8	8,045	34	39,898	60	149,38	86	450,9
—	—	9	8,609	35	42,175	61	156,43	87	469,7
—	—	10	9,209	36	44,563	62	163,77	88	487,1
— 15	1,436	11	9,844	37	47,067	63	171,38	89	506,1
— 14	1,560	12	10,518	38	49,692	64	179,31	90	525,76
— 13	1,691	13	11,231	39	52,442	65	187,54	91	546,05
— 12	1,834	14	11,987	40	55,324	66	196,09	92	566,99
— 11	1,987	15	12,788	41	58,34	67	204,96	93	588,60
— 10	2,149	16	13,634	42	61,50	68	214,17	94	610,90
— 9	2,326	17	14,530	43	64,80	69	223,73	95	633,90
— 8	2,514	18	15,477	44	68,26	70	233,7	96	657,62
— 7	2,715	19	16,477	45	71,88	71	243,9	97	682,07
— 6	2,931	20	17,535	46	75,65	72	254,6	98	707,27
— 5	3,163	21	18,650	47	79,60	73	265,7	99	733,24
— 4	3,410	22	19,827	48	83,71	74	277,2	100	760,00
— 3	3,673	23	21,068	49	88,02	75	289,1	—	—
— 2	3,956	24	22,377	50	92,51	76	301,4	—	—
— 1	4,258	25	23,756	51	97,20	77	314,1	—	—

Таблица 2

Упругость насыщенных паров воды при температурах выше 100° C

t°	Атм.	t°	Атм.	t°	Атм.	t°	Атм.	t°	Атм.
100	1,0000	160	6,100	220	22,889	280	63,295	340	144,20
110	1,4139	170	7,817	230	27,603	290	73,42	350	163,16
120	1,9594	180	9,895	240	33,027	300	84,78	360	184,07
130	2,6660	190	12,386	250	39,234	310	97,40	370	207,49
140	3,567	200	15,341	260	46,300	320	111,43		
150	4,698	210	18,823	270	54,291	330	126,99		



Таблица 3

Упругость насыщенного пара жидкостей в мм Hg и вес в г литра их насыщенного пара

Температура °C	мм Hg	г/л	мм Hg	г/л	мм Hg	г/л	мм Hg	г/л	мм Hg	г/л
	муравьиная кислота		уксусная кислота		метиловый спирт		четырёххлористый углерод		скипидар	
0	12,0	0,0324	—	—	26,82	0,05618	32,95	0,2942	2,07	0,01656
10	18,4	0,04795	5	0,01699	50,18	0,1000	55,67	0,4829	2,94	0,02278
20	31,4	0,0793	11	0,03612	88,67	0,1695	90,99	0,7580	4,45	0,03317
30	51,6	0,1257	19	0,06037	149,90	0,2772	142,27	1,1490	6,87	0,05258
40	82,3	0,1877	30	0,09215	243,51	0,4394	214,81	1,6714	—	0,07487
50	127,2	0,2819	53	0,15770	381,68	0,6739	314,38	2,398	16,98	0,1147
60	191,3	0,4107	87	0,25134	579,93	1,006	447,43	3,315	26,46	0,1735
70	280,0	0,6015	131	0,36710	857,16	1,464	621,15	4,463	40,64	0,2585
80	399,8	0,8358	195	0,53143	1238,47	2,083	843,29	5,894	61,30	0,4162
90	558	1,1330	285	0,7549	1741,67	2,907	1122,26	7,622	90,61	0,5447
100	762	1,5094	405	1,1452	2405,15	3,984	1467,09	9,711	131,11	0,7679

Продолжение

Температура °C	Толуол		Сероуглерод		Бензол		Нафталин		Бензин уд. вес 0,719	
									г. °C	мм Hg
0	7,2	0,03891	127,91	0,569	25,31	0,1160	0,022	0,000125	0	55
10	13,0	0,06775	198,46	0,855	45,25	0,2000	0,047	0,000340	10,4	78
20	22,5	0,11328	298,03	1,250	75,65	0,3239	0,080	0,000560	23,1	128
30	37,4	0,1822	434,62	1,770	120,24	0,4969	0,135	0,000915	34	178
40	59,9	0,2821	617,53	2,460	183,62	0,7319	0,320	0,002097	40,2	220
50	92,8	0,4233	857,07	3,333	271,37	1,0502	0,810	0,005140	54,4	343
60	139,5	0,6169	1164,51	4,450	390,10	1,4658	1,830	0,011277	61,2	424
70	204,1	0,8770	1552,09	5,848	547,42	2,0757	3,950	0,02361	70,2	522
80	291,6	1,2083	2032,55	7,540	751,86	2,6614	7,40	0,04301	82,6	654
90	407,5	1,6544	2619,08	9,615	1012,75	3,687	12,60	0,07117	92,0	760
100	553,3	2,2313	3325,15	12,107	1340,00	4,432	18,50	0,1017	—	—

Температура °C	мм Hg	г/л	мм Hg	г/л	мм Hg	г/л	мм Hg	г/л	мм Hg	мм Hg
	вода		эфир		алкоголь этиловый		ацетон		пентан	гексан
-70	—	—	—	—	—	—	0,34	—	—	—
-60	—	—	4,1	—	0,045	—	—	—	—	—
-50	—	—	—	—	0,12	—	2,4	—	—	—
-40	—	—	19,0	—	0,39	—	—	—	—	—
-30	—	—	37,6	—	1,04	—	11,2	—	37,95	6,95
-20	—	—	—	—	2,5	—	—	—	68,85	14,10
-10	2,149	—	112,3	—	5,9	—	38,7	—	114,3	25,90
0	4,579	0,00504	184,39	0,787	12,2	0,0313	63,33	0,235	183,25	45,45
10	9,209	0,00951	286,83	1,192	23,6	0,0587	110,32	0,374	281,8	75,00
20	17,535	0,01753	432,78	1,752	43,9	0,1020	108,08	0,571	420,2	120,0
30	31,824	0,03086	634,80	2,512	78,8	0,1747	280,05	0,845	610,9	185,4
40	55,324	0,05119	907,04	3,500	135,3	0,2896	419,35	1,222	873	276,7
50	92,51	0,08336	1264,80	4,785	222,2	0,4688	608,81	1,724	1193	400,9
60	149,38	0,13114	1725,01	6,410	352,7	0,7385	860,96	2,390	1605	566,2
70	233,7	0,19928	2304,90	8,430	542,5	1,1352	1189,90	3,245	2119	787,0
80	355,1	0,29582	3022,79	10,917	812,6	1,6954	1611,05	4,329	2735	1062
90	525,76	0,42829	3898,26	13,986	1187,0	2,4648	2140,82	5,700	3498	1407
100	760,00	0,60590	4953,30	17,764	1697,6	3,4940	2796,20	7,375	4410	1834

Упругость пара керосина в мм водяного столба

Таблица 4

°C	мм	°C	мм	°C	мм	°C	мм	°C	мм	°C	мм
0	34,5	6	45	12	57	18	73	24	95	30	129
1	36	7	47	13	59	19	76	25	100	31	136
2	37,5	8	49	14	61,5	20	79	26	105	32	144
3	39	9	51	15	64	21	82,5	27	110	33	155
4	41	10	53	16	67	22	86	28	116	34	163
5	43	11	55	17	70	23	90	29	122	35	174

## Жидкости

Название вещества	Его формула	Температура плавления	Температура кипения	Скрытая теплота плавления	Скрытая теплота кипения	Критическая температура	Критическое давление
		°C	°C	кал. на 1 г вещества	кал. на 1 г вещества	°C	атм.
Анилин . . . . .	$C_6H_5NH_2$	— 6,2	184,4	21	104,3	425,7	52,4
Ацетон . . . . .	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$	— 94,3	56,1	19,6	125	232,8	52,2
Бензол . . . . .	$C_6H_6$	5,5	79,6	30	94,5	289	47,9
Вода . . . . .	$H_2O$	0	100	79,6	539	374	217,5
Глицерин . . . . .	$C_3H_5(OH)_3$	17,9	290	47,5	—	—	—
Ртуть . . . . .	$Hg$	— 38,8	356,9	2,8	65	1077	456
Серный эфир . . . . .	$C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$	— 116,3	34,5	23,5	86	193	35,6
Серовуглерод . . . . .	$CS_2$	— 111,6	46,3	—	84	273	72,3
Скипидар . . . . .	$C_{10}H_{16}$	—	около 160	—	74	—	—
Спирт винный . . . . .	$C_2H_5OH$	— 117,3	78,5	25,7	202	243	63
Спирт древесный . . . . .	$CH_3OH$	— 97,8	64,5	23,7	263	240	78,5
Толуол . . . . .	$C_6H_5CH_3$	— 95,1	110,5	—	86,5	320,6	41,6
Хлороформ . . . . .	$CHCl_3$	— 63,5	61,2	—	59	260	54,9
Четыреххлористый углерод . . . . .	$CCl_4$	— 23	76,8	4,2	46,5	—	—

Таблица 6

## Газы

Название вещества	Его формула	Температура плавления	Температура кипения	Критическая температура	Критическое давление
		°C	°C	°C	атм.
Азот . . . . .	$N_2$	— 209,8	— 195,8	— 147,1	33,5
Аммиак . . . . .	$NH_3$	— 77,7	— 33,3	130	115
Ацетилен . . . . .	$C_2H_2$	— 81,8	— 83,6	35,9	61,6
Водород . . . . .	$H_2$	— 259	— 252,7	— 239,9	12,8
Воздух . . . . .	—	—	— 194,2	— 140	39
Гелий . . . . .	$He$	— 272,2	— 268,9	— 267,9	2,26
Закись азота . . . . .	$N_2O$	— 102,4	— 89,5	35,4	75
Кислород . . . . .	$O_2$	— 218,4	— 183,0	— 118,8	49,7
Метан . . . . .	$CH_4$	— 184	— 161,4	— 95	50
Окись углерода . . . . .	$CO$	— 207	— 192	— 138	34,6
Сернистый газ . . . . .	$SO_2$	— 72,7	— 10	155,4	78,9
Сероводород . . . . .	$H_2S$	— 82,9	— 59,6	99,6	89,3
Углекислый газ . . . . .	$CO_2$	— 56,6	— 78,5	31,2	73
Фосген . . . . .	$COCl_2$	— 104	8,3	182	56
Хлор . . . . .	$Cl_2$	— 101,6	— 34,6	144	76

Название жидкого и твердого топлива	Количество воздуха, необходимого для сжигания 1 кг		Количество продуктов горения в м <sup>3</sup> при температуре 1 кг			Название газообразного топлива	Количество воздуха, необходимого для сжигания 1 м <sup>3</sup>	
	в кг	в м <sup>3</sup>	0°	300°	600°		в кг	в м <sup>3</sup>
Дерево воздушно-сухое . . . . .	5,9	4,6	4,2	8,8	13,5	Колошниковый газ . . . . .	1,1	0,85
Торф воздушно-сухой . . . . .	7,5	5,8	4,8	10	15,3	Генераторный газ . . . . .	1,0—1,62	0,8—1,25
Бурый уголь (лигнит) сухой . . . . .	9,1	7,0	5,5	11	17,5	Водяной газ . . . . .	3	2,3
Каменный уголь тощий . . . . .	10,3	8	8,4	17,7	27,0	Водород . . . . .	3,2	2,5
Каменный уголь жирный . . . . .	0,4—11,5	8,8—8,9	8,2	17,2	26,3	Окись углерода . . . . .	3,2	2,5
Антрацит . . . . .	11,6	9,0	8,7	18,4	28	Газ при сухой перегонке дерева	3,7	2,85
Кокс . . . . .	11,6	9,0	8,4	17,7	27	Коксовальный газ . . . . .	5,9	4,6
Нефть тяжелая . . . . .	14,0	10,8	8,0	16,9	25,8	Светильный газ . . . . .	6,5	5,0
						Естественный газ . . . . .	9,4	7,3
						Метан . . . . .	9,7	7,5
						Ацетилен . . . . .	16,2	12,5
						Этилен . . . . .	19,4	15,0

1) Таблица составлена Р. Анпелем (заимствована из руководства М. Г. Окнова). <sup>(54)</sup>



## УКАЗАТЕЛЬ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arrhenius. Z. phys. Ch. 4. 426, 1889.
2. Haber u. Oppenheimer. Z. phys. Ch. 16. 443. 321. 441, 1932.
3. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. 282, 1934.
4. Загулин и Лейпунский. Z. phys. Ch. (B). 1. 362, 1928; 3. 215, 1929.
5. Bodenstein. Z. phys. Ch. 85. 329, 1913.
6. Nernst. Z. Elektroch. 24. 335, 1918.
7. Cremer. Z. phys. Ch. 128. 285, 1927.
8. Bach. C. r. 124. 951, 1897.
9. Engler. Ber. 30. 1669, 1897.
10. Staudinger. Ber. 58. 1075, 1925.
11. Moureu, Dufraisse, Choux. C. r. 184. 413. 29.
12. Grun, Ulrich. Wirt. Ber. 53. 987, 1920.
13. Liveing and Dewar, Proc. Roy. Soc., 30, 498, 580, 1880; 33, 274; 1882. Huggins. Proc. Roy. Soc., 30, 576, 1880.
14. Kemble. Physical Review, 30, 387, 1927.
15. Кондратьев и Зискин. Ж. Ф. Х. IX.4. 542, 1937 и X.2. 360, 1937.
16. Bohnhoeffer u. Haber. Z. phys. Ch. 137. 263, 1928, Naturw. 18, 441, 1930. Z. phys. Ch. 10, 133, 1930.
17. Kistiakowsky. J. Am. Soc. 52, 1868, 1930.
18. Bates a. Lavin. J. Am. Soc. 55, 81, 1933.
19. Rieche u. Hitz. Ber. 62, 2458, 1929.
20. Б. М. Нейман. Успехи химии. 7, 341, 1938.
21. Callender. Engineering. 123. 147. 182. 210, 1927.
22. Bone. J. Chem. Soc. 83. 1088, 1903 и 1599, 1933.
23. Berl, Heise u. Winnacker, Z. phys. Ch. 139. A. 453, 1928.
24. Sihvonen. Z. Elektroch. 36. 806, 1930 и. 40. 456, 1934.
25. Boersch u. Meyer. Z. phys. Ch. 29. 59, 1935.
26. L. Meyer. Z. phys. Ch. 17. 385, 1932. Z. Elektroch. 40. 640, 1934 и. 41. 136, 1936.
27. Shah J. Chem. Soc. 125, 1288, 1924.
28. Read a. Wheeler. J. Chem. Soc. 32, 1936.
29. Процесс горения угля. Изд. Главэнерго под ред. Предводителя. 48, 1938.
30. Перцов и Карапетьянц. Ж. П. Х. 9. 7. 1269, 1936.
31. Франк-Каменецкий. Успехи химии. VII, 9, 1277, 1938.
32. Helmholtz. Vorhandl. Ver. Beförderung gew. in Preussen, 1869, 68.
33. Pringsheim. Wied. Ann. 49. 347, 1893.
34. Р. Вуд. Физическая оптика, 1936.
35. Е. и В. Кондратьевы. Ж. Ф. Х. IX. 737. 746, 1937.
36. Perkin. J. Chem. Soc. 41. 363, 1882.
37. Allaire. C. r. 168. 729, 1919. White a. Price. J. Chem. Soc. 16. 109, 1920. Mc. David. J. Chem. Soc. III. 1003, 1917.
38. М. Нейман. Успехи химии. 7, 341, 1938.
39. Л. Гибианский. Acta phys. Chim. URSS. IX. 3—4. 539. 621, 1938.
40. Вирбянц и Семцов. Нефтяное хозяйство. 8. 91, 1932.
41. Э. Шварц. Пожары и взрывы от химикотехнических причин, 1929.
42. В. Н. Верховский. Техника и методика химического эксперимента, 1929.
43. J. Am. Soc. 869, 1931.
44. Pollizer. Z. ang. Ch. 684, 1922.
45. Kurlbaum. Z. phys. Ch. 3. 187, 1902.
46. Fery. C. R. 13. 909, 1903. Jones, Lewis, Friauf, Perrot. J. Am. Soc. 53. 869, 1933. Jones u. Kahn. Ann. phys. 44. 749, 1914.
47. Kaveler a. Ber Lewis. Chem. Reviews. 21. 3. 421, 1937.

48. К. Н. Ногин. Сухая перегонка дерева. ГНТИ, 1931.
49. Sabatier et Mailhe. С. г. 147, 16, 1908.
50. С. Ellis. The chemistry of petroleum derivatives. New-York, 1934.  
В русском переводе Эллис. «Химия углеводородов нефти и ее производных»  
под редакцией проф. Б. Р. Казанского и С. С. Наметкина. ОНТИ, 1938 г.
51. М. Г. Окнов. Топливо и его сжигание, 162, ОНТИ, 1934. 215, ОНТИ, 1934.
52. A. Haid, A. Schmidt. 1309. Z. ang. chem. 50, 1928, 26.
53. Масленников. Сгорание и детонация. 118. ОНТИ, 1933.
54. Д. Менделеев. Основы химии. т. II, 251, 1928.
55. Л. Пиатти. Рекуперация летучих растворителей. 61, ОНТИ, 1934.
56. C. V. Rechenberg. Einfache und fraktionierte Destillation in Theorie und Praxis, 1923.
57. В. Киреев. Ж. Ф. Х. 2, 233, 1931.
58. А. М. Трегубов. Нефтяное хозяйство. I. 68, 1935.  
А. М. Трегубов. Основные начала перегонки и ректификации. ГОНТИ, Баку—  
Москва, 1938.
59. М. Баранаев. Кинетика испарения. Успехи химии. VII. 8. 1231, 1938.
60. С. П. Склиаренко и М. К. Баранаев. Ж. Ф. Х. VI. 9. 1180, 1935, 1184.
61. Стефан. Успехи химии. VII. 8. 1239, 1938.
62. А. Пашквер и Г. Лурье. Ж. Ф. Х. V 10—1429, 1935.
63. А. Пашквер и Манкаш. Ж. Ф. Х. XI—I—125, 1938.
64. М. М. Кусаков. Методы определения физико-химических характеристик неф-  
тяных продуктов. 20. 25, 1928.  
И. И. Ползик. Нефтяное хозяйство. 6. 829. 1927.  
Д. М. Журавлев. Труды НАТИ, 19. 29, 1931.
65. В. Штерн, В. Кравец, А. Соколик. Ж. Ф. Х. XI. 5. 706, 1938.
66. Fischer. Zeit. f. Elektroch. 30. 29, 1924.
67. Труды Опытного завода синтетического каучука литер «Б» стр. 105, 1933 г.
68. Mason, Wiler. J. Chem. Soc. 117. 1227, 1920.
69. Ellis I. Chem. Soc. 123, 1435, 1923.
70. Grussard. Compt. Rendus. 158, 125, 340, 1914.
71. Nusselt. Ver. deutsch. Ingen. 59. 872, 1915.
72. Daniel. Proc. Roy. Soc. 126, 393, 1930.
73. Coward, Paymann. Chem. Reviews 21. N 3. 359, 1937.
74. В. А. Михельсон. Собрание сочинений, 1930 г. I т. стр. 87.
75. Stevens. Natl. Advisory. Comm. aeronaut. Rept. 305, 1929.
76. Smith, Picker. I. Research. Natl. Bur. Standarts 17, 7, 1936, p. 900.
77. Smits F. Chem. Reviews. 21, N 3, 400, 1937.
78. Ubellode, Koelliker. J. Gasbel, 59, 49—57, 1916.
79. Stevens. Natl. Advisory. Comm. Aeronaut Tech. Rept. № 176, 1923.  
Stevens J. Am. Soc. 48, 1896 (1926); Ind. and Eng. Chem. 20, 1018, 1928.
80. Flock, Marvin. Chem. Reviews. 21, N 3, 376, 1937.
81. Ellis. Fuel in Science and Practic 7. 197, 1928.
82. Воронков, Соколик. Ж. Ф. Х. № 1, вып. 10, стр. 1385, 1935.
83. Charman. J. Chem. Soc. 119. 1677, 1921.
84. Payman. Ind. and Eng. Chem. 20, 1026, 1928.
85. Stevens. Nat. Adv. Comm. for Aeronautics 327, 1930.
86. Passauer, Gas und Wasserfach. 73, 313. 343, 369, 1930.
87. Tammann, Thiele. Zeit. f. anorg. und allgem. Chemie, 192, 65, 1930.
88. Хвольсон. Курс физики, т. III. 307, 1925.
89. Семенов. Сборник Сгорание и детонация. 1932, 155.
90. Конторова, Тодес. Ж. Ф. Х. т. IV, I, 81, 1933.
91. Загулин, Ж. Ф. Х. т. IV, вып. I, 92, 1933.
92. Нейман, Сербинов. Ж. Ф. Х. т. IV, вып. I, 41, 1933.
93. Копп, Ковальский, Загулин. Zeit. Phys. Chemie B: 6, 307, 1930.
94. Taylor, Jones, Morgan. Phil. Mag. (6) 63, 359, 1922.
95. Holm. Phil. Mag. (1), 14, 18, 1932.
96. Ulmann-Hiller. Die Benzinlagerung, 1929.
97. Thornton. Proc. Roy. Soc. London (A) 90, 272, 1914.
98. Schläpfer. Mitteilungen d. Schweiz. Acetilenvereins 4, 68, 1917.
99. Соколик, Щелкин. Ж. Ф. Х. т. IV, I, 1933.
100. Becker Z. f. Physik. 8, 321, 1922.
101. Laffitte. Comp. Rend. 186, 915, 1928.

102. Соколик. Ж. Ф. X. т. VII, вып. 4, 571, 1936.
103. Соколик. Ж. Ф. X. 1937, 688.
104. Соколик. Ж. Ф. X. т. X, вып. 3. 484, 1937.
105. Guenther von Elbe, Bernard Lewis. Ch. Rev. 21, 319, 1937.
106. Нейман, Тутакин. Изв. Акад. Наук, СССР, 1938.
107. Newitt. Chem. Rev. 21, 279, 1937.
108. Pease. J. Am. Soc. 51, 1839, 1929.
109. Taylor, Jones, Morgan a. Wheeler. Phil. Mag. 6. 63. 359, 1922.  
Holm. Phil. Mag. 7. 14, 1932 и 15. 440, 1933.
110. Н. Семенов. Успехи химии. 5. 343, 344, 1936.
111. Prausnitz. Z. f. an. Chemie 41, 20, 500, 1928.
112. Dixon. J. Chem. Soc. 51, 1932.
113. Ind. Eng. Chem. 20, 1928.
114. Burgees and Wheeler. I. Chem. Soc., 99. II.
115. Rec. de Trav. chim. Pay Bas. 43. 80, 1924.
116. Wite. J. Chem. Soc. 121, 22, 125.
117. Фокин и Павлов. Методы расчета типовой химической аппаратуры; с атласом, 1933.
118. А. Соколик. Горение и детонация в газах. ГТТИ, 1934.
119. R. Bethke. Wie schütze ich mein Betrieb vor Feuerschaden. 106, 1927.
120. A. Odillon. Dictionnaire du feu. Paris, 1935.
121. И. Крылов. Минеральные и растительные масла.
122. А. Ф. Добрянский. Анализ нефтяных продуктов. 216, 1932. Нефтяное изд.
123. Schlutter. Mitteil. d. Deutschen Materialprüfungsanstalten. IV, 1929.
124. Ormandy and Cravien. Chem. Trade Jour. 70. 41. Chem. Zentr. Blatt. II. 763, 1922.
125. Thornton. Phil. Mag. 53. 190, 1917.
126. М. В. Бородулин. Ж. Ф. X. О. 54, 195, 1924.
127. E. Kadmer. Chem. Ztg. 90. 51, 1930.
128. Lunge Berl. Chem. Tech. Unters. — method. III, 1923.
129. Masson and Hamilton. Ind. Eng. Chem. 21. 544, 1929.
130. Раковский. Химическая кинетика и катализ. Гостехиздат, 1932.
131. Техническая энциклопедия, т. I, 1927.
132. Masson a. Hamilton. Ind. Eng. Chem. 20. 813, 1928.
133. R. Wheeler. Jour. Chem. Soc. 121. 2079, 1922.
134. M. Prettre Com. r. 187. 763, 1928.
135. K. Bunte. Zeit. an. Chemie 5, 1926.
136. Jentzsch. Flüssige Brennstoffe. VDI. Verlag, 1926.
137. C. Zerbe u. F. Eckert. Zeit. an. Chemie. 38. 593, 1932.
138. H. Schwarzg u. Lauprer. Об обугливание сена. Перевод под ред. Стадникова, 1926.
139. S. G. Camble. A practical treatise on outbreaks of fire, 1926.
140. P. Klason. Zt. f. angew. Chemie. 25. 1205.
141. Melau. Chem. Ztg. 59. 581, 1932.
142. W. Bancroft. Applied Colloid chemistry, 1926.
143. Материалы I-й Всесоюзной конференции по изменчивости углей при хранении, 1932.
144. Журнал прикладной химии II. 3, 1924.
145. Труды Дальневосточного гос. института. Серия 7. 12, 1929. Владивосток.
146. Д. И. Яковлев. Журнал прикладной химии. 3. 488, 1936.
147. И. Фогель. Ацетилен. ОНТИ, 1934.
148. Д. Алексеев. Известия Педагогического Шелапутинского института, Москва 4. 1, 1915.
149. Rimarski. Jahresb. d. Chem. Tech. — Reichs. 8. 43, 1930.
150. Caro. Handbuch für Acetylen, 1904.
151. Schleumberger u. Piotrowski. Zeit. f. kompr. flüss. Gase 17. 49, 1915.
152. Schliephake, Nagel u. Schemel. Zeit. ang. Chemie 43. 302, 1930.
153. Е. Абезгауз. Н. Токарев и Н. Некрасов. Ж. Ф. X. VI. 6. 715, 1935.
154. Zaps. Feuer u. Explosionsgefahren in Kraftwagenhallen, 1922.
155. Färber. Zeitung 68, 511, 1932.
156. Chem. Zeitung 30, 1932.
157. Lenze u. Metz. Zeit. ges. Schils. u. Sprengstoff. 27, 255, 293, 337, 373, 1931.
158. P. Laffitte et A. Perisot. C. R. 203. 1516, 1936.

159. Н. Кочкин. Взрывчатые вещества, 1924.
160. Паскаль. Взрывчатые вещества, пороха, боевые газы. 80, 1932.
161. Н. А. Соколов. Курс теории взрывчатых веществ. 257, 1937.
162. M. Trautz. Lehrbuch der Chemie. III Bd., 1924.
163. В. Л. Биленко. Кардокс и его применение в горном деле. ГНТИ, 1932.
164. А. В. Сапожников. Заводы для производства порохов и взрывчатых веществ.
165. Clément Rivière. Matières plastiques. Gr. encyclop. industr. I. B. Baillière, 1924.
166. Neubabelsberg — Z. and. Chemie. 1372, 1906.
167. Rimers Chem. Ztg. 24. 233. 1932.
168. К. А. Андреев. Ж. П. Х. II, 4. 486, 1929.
169. R. V. Wheeler. Jour. Chem. Soc. 103, 1715.
170. P. Beyersdorfer. Staubexplosionen, 1925.
171. L. Andrés. Feuersicher-Geruchlos-, Wasserdichtmachen, 1922.
172. Б. Ф. Копытовский. Способы придания огнестойкости дереву. Сообщение Государственного научно-экономического института проектирования инженерных сооружений. 29, 1931.
173. Н. Целиков, С. Веденкин. Огнезащитные краски и составы. 1930.
174. М. В. Соловов. Огнезащита дерева. НТИ, 1937.
175. П. П. Серебренников. Механизация, химизация и аэрофикация средств борьбы с лесными пожарами. Отчеты Центрального научно-исследовательского института Лесного хозяйства, 1939 г.
176. Eichengrün. Z. ang. Chem. 9. 1923.
177. Е. И. Савков. Методы испытания физико-химических свойств древесины, 1929.
178. Hütte. Taschenbuch der Stoffkunde. 1926.
179. Ф. М. Михайлов. Ручные химические огнетушители, 1929.
180. Эльманович — Четыреххлористый углерод, 1933.
181. Е. А. Кретов. Ж. П. Х. 4. 486, 1929.
182. Э. Гаусбранд. Выпаривание, конденсация, охлаждение.
183. Coward, Carpenter, Payman J. Chem. Soc., 115, 1927.
184. Pletz. Gasbeleuchtung. L. VII, 1914.
185. Bone, Newitt, Towned. Proseedings Royal. Soc. A. 103, 1923. 104, 1924.
186. K. Elgi, E. Rüst. Несчастные случаи в химических работах, 1926.
187. W. Gliwitzky. Zeit. Ver. dtsh. Ing. 80. 687, 1936.
188. Л. Быков и Н. Цольвер. Предварительные результаты опытов в испытательной штольне по изучению взрываемости каменноугольной пыли. Гос. соц. эк. изд., 1931.
189. Ричардсон и Саттон. Ind. Eng. Chem. 20, 1928.
190. Meyercheim, Frank. Zeit. ang. Chem. 47, 1926.
191. Э. Мекстед. Катализ и его промышленное применение. 368, 1936.
192. I. van Heiningen. Rec. Trav. chim. Pays. Bas. 55. 65, 85, 1936.
193. Yant, Olson, Storch, Littlefield, Scheffan. Ind. Eng. Chem. Analyt. 8. 20, 1936.
194. E. C. Williams. Journ. Soc. Chem. Ind. 55. 580, 1936.
195. I. Breton. Ann. Office nat. Combustibles liquides. II. 487, 1936.
196. В. П. Ромадин. Пылеприготовление и пылесожигание 228, 1936.
197. С. Н. Ушаков. Пластические массы из эфиров целлюлозы. ГНТИ, 1933.
198. Zeit. ang. Chem. 20. 500, 1928.
199. Laffitte. Bulletin Soc. Chim. 4. 51. 281, 1932.
200. Патри. Горение и детонация взрывчатых веществ, 1938.
201. А. Капустинский и И. Коршунов. Ж. Ф. Х. 11. 213 и 220, 1938.
202. P. Schläpfer u. M. Brunner. Schweiz. Arch. angew. Wiss Tech. 4. 42, 1938.
203. M. Prettre. Mem. Poudres 27. 274, 1937.
204. H. Muraour. Frans. Faraday Soc., 43. 989, 1938.
205. R. Stadler. Zeit. ges. Schiess, u. Sprengstoffwiss 33, 269—302—334, 1938.
206. W. Y. Conway. Y. Chem. Educat. 15. 243, 1938.
207. Дерягин и Обухов. Ж. Ф. Х. 2. 745, 1931.
208. Дерягин и Обухов. Ж. Ф. Х. 3. 293, 1936.
209. В. Крым и С. Семенхин. Химия твердого топлива. 8. 782, 1937.
210. П. Ребиндер и А. Трапезников. Доклады Академии наук. 18. 423, 430, 1938.
211. П. С. Прохоров. Научно-технический бюллетень ЦНИИПО, 6. 1939.



212. И. М. Коренман. Органические вещества в воздухе промышленных предприятий, 1935.  
Т. Дерренс. Растворители, 1933.  
Иордан. Химическая технология растворителей, 1934.  
Р. Боуль. Растворители жиров, масел, восков, смол, 1932.
213. А. М. Земский. Научно-технический бюллетень № 1 ЦНИИПО, 31, 1939 г.
214. Л. М. Розенфельд. Научно-технический бюллетень № 1, ЦНИИПО, 15, 1939.
215. А. Королев. Тушение пожаров распыленной водой.
216. Coward a. Hartwell I. Chem. Soc. 1996, 2076, 1932.
217. Thiele I. Ind. Eng. Ch., 259, 1927.
218. Kirkby a. Wheeler I. Chem. Soc. 3203, 1928.
219. Научно-технический бюллетень ЦНИИПО, I, 36, 1939 г.
220. Уайтлоу-Грей и Патерсон. Дым. ОНТИ, 1934.
221. В. Е. Джиббс. Пыль и ее опасность в промышленности. Ленинград, 1930;  
Вильям Гиббс. Аэрозоли. Ленинград, 1929.
222. Langevin. Ann. Ch. Ph., 289. 1903.
223. Rudge Phil. Mag. (1915); (16), 23, 852.
224. P. Rehbinden u. E. Wenström. Koll. Zeit. B. 53. 145, 1930.
225. Л. Талмуд и С. Суховольская. Стабильность элементарной пены.  
«Цветные металлы». Москва, 1930.
226. Lewis and Elbe. Combustion flames and explosions in gases. Cambrige, 1938.

## АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- |  |  |
|--|--|
| <p>Абсолютно черное тело 145.<br/>Азиды 59.<br/>Азотистоводородная кислота 59.<br/>Активация молекул 86.<br/>Аммиак 18.<br/>Аммонал 294.<br/>Аммонит 293.<br/>Антидетонаторы 274.<br/>Антипирены 309.<br/>Аррениуса теория 83.<br/>Атомы свободные 86, 103.<br/>Ауэровские колпачки 133.<br/>Ацетилен и его производные 15, 59.<br/>Ацетицеллюлоза 79.<br/>Аэродисперсные системы 296.<br/>Аэрозолей устойчивость 302.<br/>Аэрозоли 297</p> <p>Беллит 74<br/>Бенгальские огни 79.<br/>Бензин 24.<br/>Боденштейна теория 87.<br/>Больдмана теория 83.<br/>Бомба калориметрическая 115.<br/>— Рейда 43.<br/>— Сарро и Вьелля 285.<br/>Броуновское движение 300.<br/>Бунзеновской горелки метод 240.<br/>Бэтса и Лавина схема (цепная) 99.</p> <p>Вейса печь 321.<br/>Вероятность обрыва и продолжения цепи 91.<br/>Взрыв тепловой 149.<br/>— цепной 150.</p> | <p>Взрывная камера Диксона 254.<br/>Взрывчатая желатина 69.<br/>Взрывчатые вещества безопасные 292.<br/>Взрывчатых веществ воспламенение 275.<br/>— — — классификация 57, 80.<br/>— — — работа 290.<br/>— — — скорость сгорания 283.<br/>— — — теплота разложения 290.<br/>Взрывчатых веществ чувствительность 277.<br/>— — — химическая стойкость 284.<br/>Взрывы газовых смесей 149.<br/>— печей 12.<br/>Водород 10.<br/>Водяной газ 10.<br/>Воздух жидкий 294.<br/>Волна сжатия 259.<br/>Воспламенение вынужденное 153.<br/>Выветривание углей 222.</p> <p>Габера схема (цепная) 98, 101.<br/>Генераторный газ 11.<br/>Гидроксидационная схема (Бон) 104.<br/>Гольма теория 257.<br/>Гопкалит 12.<br/>Горения нормальная скорость 235.<br/>— химический процесс 6.<br/>Гремучая кислота 52.<br/>Гремучий студень 69.<br/>Гризутин 69.<br/>Гуше формула 291.<br/>Гюньо кривая 267.</p> |
|--|--|

Дальтона формула 36.  
Детонации гашение 272.  
— гидродинамическая теория 264.  
Детонация 236, 258.  
— в моторах 274.

Дефлаграция 236.  
Диазосоединения 60.  
Динамиты 69.  
Динамический метод определения пара 47  
Динитробензол 73.  
Динитроглицерин 69.  
Дисперсные системы 296.  
Диссоциация продуктов горения 126.  
Дихлорацетилен 18.  
Дым 295.  
Дюринга формула 36.

Законы о газах 26.

Излучение черное, серое 144.  
Индукционный период 109.  
Иодное число 232.  
Ионы газовые 301.

Кадмера формула 193.  
Калориметр Юнкера 117.  
Карбо-динамит 69.  
Карбонит 69.  
Кардокс 295.  
Кизельгур-динамит 69.  
Кинетика реакций горения 83.  
Кирхгофа закон 132.  
Кистяковского схема (цепная) 99.  
Клазона диаграмма 218.  
Классификация взрывчатых веществ по  
Виллю 278.  
Классификация взрывчатых веществ по  
скорости разложения 284.  
Классификация горючих жидкостей 181.  
— пылей 306.  
— углей 229.

Клаузиуса уравнение 34.  
Коволем 288.  
Коллоидный хлопок 65.  
Копер 277.  
Крамера теория 89.  
Крезилит 73.  
Кремера схема 89.  
Кремерный цилиндр 285.  
Курльбаума метод определения темпера-  
туры пламени 145.

Лампа вольфрамовая 145.  
Ле-Шателье формула 178.  
Люминесценция 131.

Магний олеиновокислый 25.  
Максвелла теория 83.  
Манометр Кьюзнера 172.  
Менделеева формула 118.  
Метан 13.  
Метилхлорацетилен 18.

Механизм сгорания газообразных и жид-  
ких веществ 98.  
Механизм сгорания угля 112.  
Моль-оксиды 107.  
Монобромацетилен 18.  
Мононитроглицерин 69.  
Монохлорацетилен 18.  
Монохлординитроглицерин 69.  
Мыльного пузыря метод 245.

Нерста схема 88.  
Нефтяной скипидар 25.  
Нитробумага 67.  
Нитрованная солома 67.  
Нитроглицерин 67.  
Нитроджут 67.  
Нитрокрахмал 67.  
Нитроманнит 67.  
Нитросоединения 60.  
Нитрохлоргидрин 69.  
Нормальной скорости распространения  
пламени определение 240.

Огнезащитные краски 318.  
— составы 316.  
Огнезащитных составов испытание 319.  
Огнеопасные вещества классификация 53.  
— жидкости 21.  
Огнетушители пенные 325, 329.  
— тетрахлорные 332.

Озониды 57.  
Окись углерода 11.  
Опасные расстояния 291.  
Определение способности углей к само-  
возгоранию 226.  
Определение степени огнеопасности жид-  
костей 194.

Парциальное давление 27.  
Пена 325.  
Пентакарбонил железа 274.  
Перекиси 57.  
Пероксидная теория 105.  
Пикриновая кислота 72.  
Пироксилин 65.  
Пироксилин-динамит 69.  
Пиротехнические материалы 79.  
Пирофорический уголь 214.  
Пирофорическое железо 224.  
Пламени свечение 131.  
— температура 141.  
— температуры определение 143.  
— цвет 135.

Пламя 130.  
— обращенное 134.  
— свечи 21.  
— холодное 108, 139.  
Порох бездымный нитроглицериновый 71.  
— — пироксилиновый 70.  
— пикриновоаммиачный 73.  
— Фонтенеля 73.  
— черный 64.

Пределов взрыва определение 176.  
 Пределы воспламенения газовых смесей 160.  
 — вспышки нижний, верхний 180.  
 Предохранительные трубки Праусница 254.  
 Претра схема (цепная) 99.  
 Прибор Абеля-Пенского 184.  
 — Берля и Кунце 282.  
 — Бренкена 182.  
 — Геберта 255.  
 — горнозаводского бюро США 305.  
 — Денштедта 227.  
 Прибор Иенча 206.  
 — Макея 234.  
 — Маркуссона 183.  
 — Мартенса-Пенского 187.  
 — Тага 186.  
 — Эрдмана 230.  
 Пыли пожарная опасность 304.  
 Пыль 295.  
 — каменноугольная 309.  
 Радикалы свободные 102.  
 Распространение пламени в трубах 248.  
 Расчет границ взрыва 177.  
 — давления при взрыве взрывчатых веществ 287.  
 Расчет необходимого для горения количества воздуха 31.  
 Расчет теоретической температуры горения 123.  
 Расчет температуры вспышки 189.  
 Рихтерол 25.  
 Робурит 74.  
 Рудничный газ 13.  
 Самовозгорание 213.  
 — дерева 217.  
 — жиров 232.  
 — ископаемого топлива 220.  
 Секурит 74.  
 Семенова теория 89.  
 Скорость цепной реакции 92.  
 Сложные эфиры азотной кислоты 61.  
 Смесы взрывчатых веществ 63.  
 Соли азотной кислоты 62.  
 Самовозгорания каменных углей теории 222.  
 Самовозгорание угля древесного 219.  
 — удобрений 216.  
 Самовоспламенение 153.  
 Самовоспламенения область (водород) 100.  
 Светильный газ 14.  
 Семенова схема (цепная) 99.  
 Сероводород 13.  
 Серы горение 102.  
 Сетка Дэви 251.  
 Скорость горения. Влияние диаметра труб 251.  
 Скорость горения нормальная 235.  
 — — переменная 258.  
 — — фундаментальная 236.  
 — испарения 48.

Скорости пламени изучение. Фотографический метод 249.  
 Смесы горючих газов с воздухом 26.  
 Сорреля прибор 44.  
 Стекло растворимое 313.  
 Странствование газов 175.  
 Сухая перегонка (продукты) 9.  
 Температура взрыва максимальная 174.  
 — — вспышки взрывчатых веществ 276.  
 Температура вспышки жидкостей 180, 191.  
 — — инициальная 217.  
 — — самовоспламенения газовых смесей 153.  
 Тем-ра самовоспламенения жидкостей 196.  
 — — твердых тел 204.  
 Тепловое распространение пламени 236.  
 Теплопроводная способность 115.  
 Тетразены 60.  
 Тетразолы 60.  
 Тетракарбонил никеля 274.  
 Тетранитроглицерин 69.  
 Тетраэтил свинец 274.  
 TNT 75.  
 Толит 75.  
 Трауцля способ 122.  
 Трегубова формула 38.  
 Трикрезилфосфат 78.  
 Тринитрокрезол 73.  
 Тринитротолуол 74.  
 Трифенилфосфат 78.  
 Тритол 75.  
 Туман 297.  
 Углеводородов горение 102.  
 Ультрамикроскоп 299.  
 Упругость пара 33, таблица упругости пара 335.  
 Уравнение Ван-дер-Ваальса 28.  
 — Клапейрона 26.  
 Условия совместного хранения и перевозки огнеопасных веществ 92.  
 Формула Аррениуса 85.  
 Фосген 333.  
 Фосфора горение 101.  
 Фотохимические реакции 86.  
 Füllpulver 0,2 75.  
 Фульминаты 59.  
 Хлора кислородные соединения 58.  
 Холодное пламя 108, 139.  
 Христиансена теория 89.  
 Целлюлоид 75.  
 Цепи сплошь разветвленные 96.  
 Цепные реакции 87.  
 Цепных реакций признаки 97.  
 — — — — — схемы 98.  
 Эйнштейна закон 87.  
 Экразит 73.  
 Энергетический толчок 83.  
 Эфир петroleйный 25.  
 — этиловый 24.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
Предисловие редактора . . . . .	5
<b>Глава I. Горение . . . . .</b>	<b>6</b>
1. Химический процесс горения. . . . .	—
2. Условия, необходимые для горения, и продукты сгорания. . . . .	7
<b>Глава II. Горючие газы и пары и их смеси с воздухом . . . . .</b>	<b>10</b>
1. Горючие газы . . . . .	—
2. Огнеопасные жидкости, пары которых дают с воздухом взрывчатые смеси. . . . .	21
3. Смеси горючих газов и паров с воздухом . . . . .	26
4. Об упругости пара жидкостей . . . . .	33
5. О скорости испарения жидкостей . . . . .	48
<b>Глава III. Огнеопасные вещества . . . . .</b>	<b>53</b>
1. Классификация огнеопасных веществ . . . . .	—
2. Взрывчатые вещества . . . . .	57
3. Пороха и технические взрывчатые вещества. Черный порох . . . . .	64
4. Целлюлоид . . . . .	75
5. Пиротехнические материалы . . . . .	79
6. Условия совместного хранения и перевозки огнеопасных веществ . . . . .	82
<b>Глава IV. Кинетика и механизм реакций горения . . . . .</b>	<b>83</b>
1. Цепные реакции . . . . .	—
2. Механизм сгорания газообразных и жидких веществ . . . . .	98
3. Механизм сгорания угля . . . . .	112
<b>Глава V. Тепловой эффект и температура горения. . . . .</b>	<b>115</b>
1. Теплотворная способность топлива . . . . .	—
2. Теоретическая температура горения и жаропроизводительная способность топлива . . . . .	120
<b>Глава VI. Пламя . . . . .</b>	<b>130</b>
1. Образование пламени . . . . .	—
2. Свечение пламени . . . . .	131
3. Цвет пламени и его яркость . . . . .	135
4. О холодном пламени . . . . .	139
5. Температура пламени . . . . .	141
6. Определение температуры пламени . . . . .	143
<b>Глава VII. Воспламенение . . . . .</b>	<b>147</b>
1. Взрывы газовых смесей . . . . .	—
2. Вынужденное воспламенение и пределы воспламенения . . . . .	160
3. Расчетное определение температуры вспышки . . . . .	189
4. Температура самовоспламенения жидких и твердых горючих веществ . . . . .	196
5. Самовозгорание . . . . .	213
<b>Глава VIII. Распространение горения в газовых смесях. . . . .</b>	<b>235</b>
1. Нормальная скорость горения . . . . .	—
2. Распространение пламени в трубах . . . . .	248



3. Влияние диаметра труб на скорость горения . . . . .	251
4. Типы горения с переменной скоростью и детонация . . . . .	258
<b>Глава IX. Горение и взрыв взрывчатых веществ . . . . .</b>	<b>275</b>
1. Способы воспламенения взрывчатых веществ . . . . .	—
2. Химическая стойкость . . . . .	281
3. Ход взрыва и явления, его сопровождающие . . . . .	283
4. Определение давления при взрыве взрывчатого вещества . . . . .	287
5. Безопасные взрывчатые вещества . . . . .	292
<b>Глава X. Дым и пыль . . . . .</b>	<b>295</b>
1. Дым и пыль . . . . .	—
2. Свойства аэрозолей . . . . .	298
3. Определение пожарной опасности пыли . . . . .	304
<b>Глава XI. Вещества, предохраняющие горючие материалы от горения (антипирены). . . . .</b>	<b>309</b>
1. Антипирены . . . . .	—
2. Огнезащитные составы . . . . .	316
3. Методика испытания огнезащитных составов . . . . .	319
<b>Глава XII. Пена и химические огнетушители. . . . .</b>	<b>324</b>
<b>Приложения . . . . .</b>	<b>335</b>
<b>Указатель литературы . . . . .</b>	<b>340</b>
<b>Алфавитный указатель . . . . .</b>	<b>344</b>

Отв. ред. Д. А. Франк-Каменецкий. Техн. редактор Л. В. Воронцовская. Корректор Н. Б. Александрова.

Сдано в набор 2/III 1940 г.

Подписано в печать 11/VI 1940 г.

Изд. № 253. Индекс К-14 Леноблгорт № 2257. Печ. л. 21<sup>3</sup>/<sub>4</sub>. Авт. л. 23,69. Уч.-изд. л. 23,93.

Тираж 7000 экз. Тип. зн. в 1 п. л. 48 800.

Цена книги 7 р. 25 к. Переплет 1 р. 75 к.

2-я типография Огиза РСФСР треста «Полиграфкнига» «Печатный Двор» им. А. М. Горького.  
Ленинград. Гатчинская, 26.