

П 2
Д 30

Архив

П. Г. Демидов

ГОРЕНИЕ И СВОЙСТВА ГОРЮЧИХ ВЕЩЕСТВ

МОСКВА • 1962

ЧИТАТЕЛЬСКАЯ

П. Г. ДЕМИДОВ

П. 2
Д 30

ГОРЕНИЕ И СВОЙСТВА ГОРЮЧИХ ВЕЩЕСТВ

- 62477 -



ИЗДАТЕЛЬСТВО
МИНИСТЕРСТВА КОММУНАЛЬНОГО ХОЗЯЙСТВА РСФСР

Москва—1962

ЧИТАТЕЛЬНЫЙ ЗАЯ

ПРЕДИСЛОВИЕ

В современных условиях правильная разработка профилактических мероприятий, а также изыскание и успешное применение технических средств пожаротушения невозможны без знания физико-химических основ процесса горения.

Процесс горения—сложное физико-химическое явление. Научную основу его установил в середине XVIII века великий русский ученый М. В. Ломоносов. Он первый доказал, что горение есть химический процесс соединения горючего вещества с воздухом. Позднее французский ученый Лавуазье открыл кислород и сделал вывод, что горение есть соединение горючего вещества с кислородом воздуха.

С этого времени началось усиленное изучение горения различных видов топлива, которые наиболее широко использовались развивающейся техникой того времени.

Ученые нашей страны сделали большой вклад в науку по изучению и разработке физико-химических основ процесса горения.

Многие работы по исследованию механизма окисления и горения являются выдающимися, и их авторы были отмечены премиями.

Академик Н. Н. Семенов является лауреатом Нобелевской премии за создание теории цепных реакций, объясняющей окисление и горение веществ.

В результате большого внимания, которое уделяют Коммунистическая партия и Советское правительство развитию науки в нашей стране, многие вопросы, связанные с горением в условиях пожара, были исследованы, что позволило разработать новые огнегасительные средства, а также эффективные методы предупреждения пожаров и борьбы с ними.

Особенно большие исследования в области физики горения нефтепродуктов и тушения их были проведены за последние 15 лет в Центральном научно-исследовательском институте противопожарной обороны (ЦНИИПО), Энергетическом институте АН СССР (ЭНИИ) и ряде других научно-исследовательских и учебных институтов. В результате этих работ был накоплен большой экспериментальный материал, который получил надлежащее

теоретическое обобщение и изложен в монографии В. И. Блинова и Г. Н. Худякова «Диффузионное горение жидкостей» и сборнике статей ЦНИИПО «Новые способы и средства тушения пламени нефтепродуктов». В ЦНИИПО были проведены также исследования по горению и тушению твердых веществ различными средствами, которые позволили выяснить скорости горения, температурный режим на пожаре, интенсивность подачи огнегасительных средств и другие вопросы.

Первое наиболее полное учебное пособие по вопросам горения веществ применительно к специфике пожарного дела было создано в 1928 г. проф. Б. Г. Тидеманом и Д. Б. Сциборским. Их книга «Химия горения» на протяжении ряда лет являлась основным руководством по вопросам горения для пожарных работников. В настоящей книге автор поставил целью—создать учебное пособие для слушателей пожарно-технических учебных заведений на основе литературных данных по процессам горения и с учетом последних исследований по горению в условиях пожара.

Глава I

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ГОРЕНИИ

§ 1. Горение

и

Одним из первых химических явлений, с которым человечество познакомилось на заре своего существования, было горение. Вначале оно использовалось для варки пищи и обогрева жилища. Лишь через многие тысячелетия человек научился использовать его для превращения химической энергии горючих веществ в механическую, электрическую и другие формы энергии. Представления об этом явлении менялись у человека по мере накопления им все новых и новых фактов. Впервые правильное представление о процессе горения высказал гениальный русский ученый Михаил Васильевич Ломоносов (1711—1765 гг.), заложивший основы отечественной науки и установивший ряд важнейших законов современной химии и физики. Он провел большое количество опытов с прокаливанием свинца и олова в открытых и запаянных сосудах. Во всех опытах М. В. Ломоносов производил взвешивание вещества до прокаливания и после него. Он убедился, что металлы при прокаливании увеличиваются в весе за счет соединения их с «воздухом» (в то время кислород был неизвестен). В этих опытах он впервые установил основной закон химии — закон сохранения массы вещества.

В 1773 г. французский ученый Лавуазье, повторяя и дополняя опыт М. В. Ломоносова, сделал вывод, что только часть воздуха соединяется с металлом, причем эта часть составляет одну пятую объема воздуха и называется кислородом.

Так постепенно, трудами многих ученых создавалась наука о горении, которая играет большую роль в техническом прогрессе человечества.

Горением называется всякая химическая реакция, сопровождающаяся выделением тепла и излучением света.

Это общее определение горения показывает, что им может быть не только реакция соединения, но и разложения. Известно, что взрыв сопровождается выделением тепла и излучением света.

В то же время взрыв некоторых веществ представляет собой реакцию разложения, например: $2\text{NCl}_3 = 3\text{Cl}_2 + \text{N}_2$.

Горение веществ может протекать не только при соединении их с кислородом, но и при соединении с другими веществами. Известно, что горение многих веществ может происходить в среде хлора, паров брома, серы и т. д.

Горение возникает и протекает при определенных условиях: при наличии горючего вещества, кислорода (воздуха) и источника воспламенения. Горючее вещество и кислород являются реагирующими веществами. Для возникновения горения они должны быть нагреты до определенной температуры. Эту роль выполняет источник воспламенения. Поэтому под источником воспламенения понимается тепловой источник (пламя, искра, накалившее тело) или тепловое проявление какого-либо другого вида энергии: химической (экзотермическая реакция), механической (удар, сжатие, трение) и т. д. В установившемся процессе горения постоянным источником воспламенения является зона горения, т. е. та область, где происходит реакция, выделяется тепло и излучается свет. Для возникновения и протекания горения горючее вещество и воздух должны находиться в определенном количественном соотношении. Это касается не только горения газовых, паровых и пылевых смесей, но и горения твердых тел, при нагревании которых не выделяются пары и газы. В последнем случае это соотношение распространяется в основном на кислород, содержание которого в воздухе не должно быть ниже определенных величин. Для возникновения горения источник воспламенения должен иметь определенную температуру и запас тепла. Это относится и к реагирующей зоне при установившемся процессе горения.

Состав, агрегатное состояние и другие свойства горючих веществ различны, однако основные явления, протекающие при возникновении горения, одинаковы.

Горючие вещества могут быть твердыми, жидкими и газообразными. Твердые горючие вещества, в зависимости от состава и строения, ведут себя при нагревании различно. Некоторые из них, например, сера, стеарин, каучук плавятся и испаряются. Другие же, например, древесина, торф, каменный уголь, бумага при нагревании разлагаются с образованием газообразных продуктов и твердого остатка — угля. Третьи вещества при нагревании не плавятся и не разлагаются. К ним относится кокс, антрацит, древесный уголь.

Жидкие горючие вещества при нагревании испаряются, а некоторые могут и окисляться. Таким образом, большинство горючих веществ вне зависимости от их начального агрегатного состояния при нагревании переходят в газообразные продукты. Соприкасаясь с воздухом, они образуют горючие смеси. Горючие смеси могут образоваться также и в результате распыления твердых и жидких веществ. Когда вещество образовало с воздухом горючую смесь, оно считается подготовленным к горению. Такое состояние вещества представляет большую пожарную опасность. Она опре-

делается тем, что для воспламенения образовавшейся смеси не требуется мощного и длительно действующего источника воспламенения, смесь быстро воспламеняется даже от искры.

Подготовленность смеси к воспламенению определяется содержанием (концентрацией) в ней паров, пыли или газообразных продуктов.

Существуют минимальные и максимальные концентрации горючих веществ в воздухе, ниже и выше которых воспламенение невозможно. Эти концентрации называются нижним и верхним концентрационными пределами воспламенения. Горючие газы и твердые измельченные вещества (пыль) могут создавать горючие смеси при любой температуре. Твердые вещества, а также жидкости создают горючие смеси только при определенных температурах. Та наименьшая температура твердых и жидких горючих веществ, при которой они образуют концентрацию паров или газов, равную нижнему концентрационному пределу воспламенения, называется температурой вспышки. При температуре вспышки сгорает только образовавшаяся смесь паров и газов с воздухом, но дальнейшее горение веществ не происходит. Поэтому существует еще температура горючего вещества (твердого и жидкого), при которой от источника воспламенения загорается образовавшаяся смесь и горение вещества продолжается. Эта температура называется температурой воспламенения. Температура воспламенения по величине на несколько градусов выше температуры вспышки.

Если образовавшуюся горючую смесь нагревать, то при определенной температуре в ней начнется окисление. Окисление горючих веществ сопровождается выделением тепла, которое при малой скорости реакций может рассеиваться в окружающую среду. Только при определенной скорости окисления, когда не все выделяющееся тепло отводится в окружающую среду, начнется самонагревание смеси.

Температура горючей смеси, при которой начинается ее самонагревание до воспламенения, переходящего затем в горение, называется температурой самовоспламенения.

Теплота, выделяющаяся при горении, в большей части расходуется на нагревание продуктов сгорания, некоторая же часть ее передается горючим веществам на подготовку их к горению и часть рассеивается в окружающее пространство.

Таким образом, горению предшествуют процессы окисления и самовоспламенения, которые являются стадией возникновения горения. Эта стадия особенно интересует пожарных работников, ибо, исключив условия ее протекания, можно предотвратить возникновение пожаров и взрывов. В дальнейшем будут рассмотрены более подробно подготовка горючих веществ к горению и возникновение горения.

Хотя процесс горения относится к химическим явлениям, однако протекание его связано с физическими явлениями. Известно, что скорости химических реакций резко возрастают при повыше-

нии температуры. Горение паров или газов возможно только в смеси их с воздухом. Если такие смеси заранее не подготовлены, как, например, при горении древесины на пожаре, то они образуются в процессе горения.

При горении подготовленной горючей смеси, например, паров бензина с воздухом, пламя может распространяться быстро только при нагретой до высокой температуры смеси. Нагрев смеси перед фронтом пламени происходит за счет тепла, передаваемого от пламени. Следовательно, и в этом случае скорость распространения пламени, т. е. скорость химической реакции, регулируется скоростью физического явления — процессом передачи тепла.

§ 2. Горючие вещества

Горючим называется вещество, способное при химическом реагировании выделять тепло и излучать свет.

Таких веществ — большое количество, и с горением любого из них можно встретиться на пожаре. Практика тушения пожаров показывает, что тушить приходится главным образом те вещества, которые широко используются в народном хозяйстве. К ним в первую очередь относятся целлюлозные материалы — древесина, хлопок, ткани, солома, сено; различные виды топлива — нефть и нефтепродукты, каменный уголь, торф; продукты питания — зерно, мука, жиры; различное промышленное сырье и готовые изделия — каучук, резина, спирты, бензол, толуол, пластмассы, киноплёнка, и т. д.

Газы. По составу горючие газы делятся на индивидуальные (определенные химические соединения) и газовые смеси. В табл. 1 приведены состав и физические свойства наиболее распространенных индивидуальных газов и газовых смесей.

Таблица 1

Состав и физические свойства горючих газов

А. Индивидуальные газы

Наименование газов	Формула	Молекулярный вес	Плотность по воздуху	Критическая температура в °C	Критическое давление в ат
Ацетилен	C_2H_2	26,0	0,9	35,9	61,6
Водород	H_2	2,0	0,069	—240,0	12,8
Метан	CH_4	16,0	0,55	—82,5	45,8
Оксись углерода	CO	28,0	0,97	—139,0	35,0
Пропан	C_3H_8	44,0	1,5	95,6	42,0
Этан	C_2H_6	30,0	1,03	32,0	48,2
Этилен	C_2H_4	28,0	0,97	9,5	50,3

Б. Газовые смеси

Наименование газов	Средний состав газа в объемных %							
	CO	CO ₂	N ₂	H ₂	CH ₄	C _n H _m	H ₂ S	O ₂
Природные газы								
Саратовский	—	0,2	3,3	—	94,0	2,5	—	—
Дашавский	—	0,1	1,2	—	97,9	0,8	—	—
Генераторные газы								
Из кускового топлива:								
антрацит донецкий . . .	27,5	5,5	52,6	13,5	0,5	—	0,2	0,2
торф	28,0	8,0	45,3	15,0	3,0	0,4	0,1	0,2
древесина (щепа) . . .	29,0	6,5	46,9	14,0	3,0	0,4	—	0,2
Водяной газ								
Из кокса	37,0	6,5	5,5	50,0	0,5	—	0,3	0,2
Из антрацита	38,5	6,0	6,3	48,0	0,5	—	0,5	0,2
Газ пиролиза нефти . . .	0,8	0,5	0,2	14,0	41,5	43,0	—	—
Газ из сланцев	16,6	14,9	4,3	39,1	22,2	2,7	—	0,2

Газы в силу явления диффузии способны довольно быстро распространяться по всему объему помещения или емкости, где они находятся. В случае выхода газа из емкости в атмосферу он способен образовать взрывчатую смесь, состав которой не зависит от температуры и давления газа.

Хранение и транспортировка газов производятся под давлением, значительно превышающем атмосферное. Таким образом, горючие газы при хранении и транспортировке не смешиваются с воздухом, и горение их возможно только при аварии и при неплотностях емкостей, аппаратов и трубопроводов, а также при использовании газов в качестве топлива.

Обнаружение смеси горючих газов с воздухом не всегда происходит своевременно, ибо некоторые газы не имеют запаха и цвета. Для определения наличия и количества горючего газа в смеси пользуются различными методами газового анализа. Некоторые из них указаны в табл. 2.

Методы газового анализа

Таблица 2

Метод	Сущность метода
Волюмометрический	Измерение сокращения объема, происходящего в результате абсорбции, сжигания и каталитического окисления горючего компонента смеси
Термохимический	Измерение теплового эффекта химических реакций

Метод	Сущность метода
Денсиметрический	Измерение плотности газа
Диффузионный	Измерение диффузионного эффекта
Адсорбционный	Определение адсорбции или десорбции анализируемого компонента газовой смеси
Оптический	Измерение поглощения инфракрасных лучей, применение ультрафиолетовых лучей (интерферометрические измерения), измерение поглощения света, спектральные измерения

Методом адсорбции определяют те газы, которые способны поглощаться жидкими поглотителями. Если горючий компонент смеси поглощен каким-либо поглотителем, происходящее при этом изменение объема газовой смеси покажет объем горючего компонента. Поглотителями для непредельных углеводородов служат дымящая серная кислота, водный раствор бромистого калия, смесь двуххромовокислого калия с серной кислотой.

Методом сжигания пользуются при определении концентрации предельных углеводородов, для которых не найдены поглотители, а также водорода и окиси углерода. По количеству образовавшегося при сжигании углекислого газа или по сокращению объема газовой смеси судят о концентрации горючих веществ.

Выделение тепла при окислении горючего компонента в смеси может также служить мерой для определения его концентрации (термохимический метод). На этом принципе работают газоанализаторы ПГФ-11, применяемые пожарно-испытательными станциями.

Для определения концентрации горючих газов используется также и диффузионный эффект. Измерение диффузионного эффекта основано на способности газов диффундировать через пористые перегородки с различной скоростью. Так, легкие газы — метан, водород — диффундируют со значительно большей скоростью, чем азот и кислород. Поэтому этот метод применяется для отделения метана и водорода от воздуха. Измеряя давление при диффузии, можно определить концентрацию легких горючих газов в воздухе.

Среди физических методов анализа особое место занимает метод адсорбции, характеризующийся сравнительной простотой разделения сложной газовой смеси на компоненты. Этот метод применяется главным образом для определения концентрации газов, отличающихся по своим критическим температурам. В качестве адсорбента чаще всего применяют активированный уголь. Концентрацию горючего газа определяют по увеличению веса активированного угля или по объему неадсорбированной фазы. Во всех указанных методах анализ газовых смесей производится при помощи специальной аппаратуры с применением различных химических веществ.

Жидкости. Горючие жидкости по своему составу подразделяются на индивидуальные, имеющие определенный состав, и сложные — смеси двух или нескольких жидкостей.

В табл. 3 приведен в качестве примера состав жидкостей первой и второй групп.

Таблица 3

Состав и физические свойства горючих жидкостей

А. Индивидуальные жидкости

Наименование жидкостей	Формула	Удельный вес	Температура кипения в °С	Плотность пара по отношению к воздуху	Растворимость в воде
Спирты					
Метиловый	CH_3OH	0,791	64,7	1,1	Растворяется
Этиловый	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,789	78,4	1,59	То же
Пропиловый	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	0,804	97,8	2,1	»
Бутиловый	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	0,810	118,0	2,5	Частично растворяется
Ароматические углеводороды					
Бензол	C_6H_6	0,878	80,1	2,7	Не растворяется
Толуол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	0,866	110,6	3,1	То же
Ксилол-пара	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	0,861	138,3	3,7	»
Сложные и простые эфиры					
Диэтиловый эфир	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	0,714	34,6	2,5	Частично растворяется
Этилацетат	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	0,891	77,1	3,0	Не растворяется
Амилацетат	$\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	0,880	142,0	4,5	То же

Б. Смеси горючих жидкостей

Наименование жидкости	Удельный вес	Состав в %			Плотность пара по отношению к воздуху
		С	Н	О+Н+S	
Бензин	0,73—0,795	85,1	14,9	0	3,0—3,4
Керосин	0,81—0,84	86,0	14,0	0	5,6—6,4
Дизельное топливо (соляр)	0,882—0,90	86,3	13,4	0,3	7,4—9,0
Мазут	0,935—0,957	84—88	11—14	0,5—2,0	—

Большинство горючих жидкостей состоит из углерода и водорода. Удельный вес их меньше единицы, поэтому нерастворимые

в воде жидкости способны плавать на воде, что представляет значительные неудобства в процессе их тушения.

Жидкости горят в газообразной фазе. Образование горючих смесей из паров различных жидкостей с воздухом связано с температурой жидкости. Эта характерная особенность жидкостей объясняется способностью их испаряться и создавать насыщенные пары.

Пар, находящийся в подвижном равновесии с жидкостью, называется насыщенным. Он образуется не только в закрытом сосуде, но и в открытом. В открытом сосуде количество молекул, отрывающихся от жидкости, не равно числу конденсирующихся, так как некоторая часть молекул пара уходит из сосуда в воздушное пространство. В связи с этим количество жидкости, находящейся в открытом сосуде, при испарении непрерывно уменьшается, и может наступить такой момент, когда вся жидкость испарится.

Насыщенный пар, выходя из открытого сосуда в воздух, разбавляется им и становится ненасыщенным. Следовательно, в воздухе помещений, где находятся емкости с горючими жидкостями, имеется ненасыщенный пар этих жидкостей.

✓ Давлением насыщенного пара жидкости называется то максимальное давление, которое имеет пар при данной температуре, находясь в соприкосновении с жидкостью.

Давление насыщенного пара измеряется в миллиметрах ртутного столба (мм рт. ст.). Для индивидуальных жидкостей оно зависит только от температуры и природы жидкости.

С повышением температуры жидкости давление насыщенного пара увеличивается, но для каждого значения температуры оно постоянно, в каких бы условиях жидкость ни находилась.

Для определения давления насыщенного пара жидкости при заданной температуре можно пользоваться формулой Клаузиуса:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{r}{RT^2}, \quad (1)$$

где: P — давление насыщенного пара в мм рт. ст.;

T — абсолютная температура в $^{\circ}\text{K}$;

r — теплота испарения в $\text{ккал/г} \cdot \text{моль}$;

R — газовая постоянная в $\text{ккал/г} \cdot \text{моль} \cdot \text{град}$.

Для ориентировочных расчетов можно пользоваться упрощенной формулой:

$$\lg P = -\frac{A}{T} + C, \quad (2)$$

где: P — давление насыщенного пара в мм рт. ст.;

T — абсолютная температура в $^{\circ}\text{K}$;

A и C — постоянные величины, которые можно вычислить, определив давление пара при двух различных температурах. При этом постоянная A связана с молекулярной теплотой испарения r следующим соотношением:

$$r = 4,571 A.$$

Для практических расчетов целесообразнее пользоваться уравнениями, даваемыми методами относительного расчета, при которых сравниваются давления пара двух жидкостей при равных температурах. Одним из таких уравнений является уравнение Киреева [1]:

$$\lg P_a = K \lg P_b + C, \quad (3)$$

где: P_a, P_b — давление насыщенного пара жидкостей A и B при равных температурах;

K и C — постоянные величины для данной пары жидкостей, определяемые по двум известным точкам для жидкости A , если они для жидкости B известны.

Определение насыщенного пара смесей значительно усложняется. Жидкости при смешении друг с другом ведут себя различно. Некоторые из них не растворяются друг в друге или растворяются частично, другие же растворяются в любых соотношениях.

Давление насыщенного пара смеси нерастворимых жидкостей равно сумме давлений пара жидких компонентов в свободном состоянии:

$$P_{см} = P_1 + P_2, \quad (4)$$

где: $P_{см}$ — давление насыщенного пара смеси;

P_1 и P_2 — давление насыщенного пара компонентов смеси при равной температуре.

Давление насыщенного пара растворимой смеси равно сумме произведений давления пара компонента на молекулярную долю его в смеси:

$$P_{см} = P_1 m_1 + P_2 (1 - m_1), \quad (5)$$

где m_1 — молекулярная доля первого из компонентов смеси. Если состав смеси выражен в весовых процентах и q_1 есть весовой процент первого компонента смеси, а q_2 — второго, то молекулярная доля первого компонента смеси будет равна:

$$m_1 = \frac{\frac{q_1}{M_1}}{\frac{q_1}{M_1} + \frac{q_2}{M_2}},$$

где M_1 и M_2 — молекулярные веса компонентов смеси.

На рис. 1 изображено изменение давления насыщенного пара растворимой и нерастворимой смесей в зависимости от состава смеси.

Здесь P_1 и P_2 — давления насыщенных паров компонентов смеси. Давление насыщенных паров нерастворимой смеси (прямая 1) не изменяется от состава смеси, а растворимой (прямая 2) изменяется в пределах от величины давления одного ком-

Давление насыщенного пара жидкостей в мм рт. ст.

Наименование жидкостей	Температура в °С									
	-30	-20	-10	0	10	20	30	40	50	
Амилловый спирт	—	—	—	0,6	1,33	2,77	5,54	10,57	19,36	
Ацетон	11,2	—	38,7	63,33	110,32	184,0	280,0	419,3	608,81	
Бутиловый спирт	—	—	—	—	2,03	4,71	9,2	17,9	33,1	
Бензол	3,59	7,43	14,63	26,6	44,75	74,8	118,4	181,5	268,7	
Бутилацетат	—	—	3,6	7,0	13,9	25,0	42,7	70,9	—	
Бакинский авиобензин	—	—	—	88	114	154	210	283	377	
Грозненский авиобензин	—	—	—	132	156	188	266	372	512	
Грозненский автобензин	—	—	—	40	50	70	98	136	180	
Крекинг-автобензин	—	—	—	60	84	108	144	197	276	
Метиловый спирт	—	6,27	13,47	26,82	50,18	88,67	150,0	243,5	381,7	
Метилацетат	—	19,0	35,15	62,1	104,8	169,8	265	—	—	
Пропиловый спирт	—	—	—	3,27	7,14	14,5	27,8	50,8	88,5	
Сероуглерод	22,0	48,48	81,0	131,98	203,0	301,8	437,0	617,0	856,7	
Скипидар	—	—	—	2,07	2,94	4,45	6,87	10,8	16,98	
Толуол	0,73	1,74	3,42	6,67	12,7	22,3	37,2	59,3	93,0	
Этиловый спирт	—	2,5	5,6	12,2	23,8	44,0	78,1	133,4	219,8	
Диэтиловый эфир	37,6	67,0	112,3	184,39	286,8	432,7	634,8	907,0	1264,8	
Этилацетат	—	6,5	12,9	24,2	42,8	72,8	118,7	183,3	282,3	

понента смеси до величины давления другого при данной температуре. У сложных смесей некоторых горючих жидкостей (нефть, бензин, керосин) давление насыщенного пара при одной и той же температуре зависит от объема жидкости и воздушного пространства над ней. Если, например, объем бензина в емкости в несколько раз превышает объем воздушного пространства над ним, то давление насыщенного пара — максимальное. С увеличением объема воздушного пространства над бензином давление насыщенного пара его при той же температуре уменьшается. Это объясняется тем, что при испарении бензина в большей степени испаряются низкокипящие продукты, и в меньшей — высококипящие. Состав бензина меняется, поэтому меняется и давление насыщенного пара над ним. В СССР давление насыщенного пара нефтепродуктов принимается при соотношении жидкой и паровой фаз 1 : 4.

Для большинства жидкостей давление насыщенного пара при различной температуре известно. В табл. 4 приведено давление насыщенных паров ряда легко воспламеняющихся жидкостей при некоторых температурах.

Однако часто требуется определить давление пара при температурах, не приведенных в данной таблице. В этом случае удобнее пользоваться номограммой, построенной по уравнению (3) и изображенной на рис. 2. Посередине номограммы помещена шкала давления насыщенного пара жидкостей, а по бокам — шкалы температур. По обеим сторонам шкалы

давления расположены точки, относящиеся к различным жидкостям. Точка 3 относится к сероуглероду, точка 13 — к толуолу. Для того чтобы определить давление насыщенного пара жидкости при заданной температуре, надо положить линейку на лист бумаги так, чтобы соединить показание температуры с центром кружка искомой жидкости. Место, где линейка пересечет шкалу давлений, покажет давление насыщенного пара данной жидкости при заданной температуре.

Например, требуется определить давление насыщенного пара сероуглерода при температуре -10° . Для этого в списке жидкостей, помещенном под номограммой, находим сероуглерод и принадлежащую ему точку 3, которая лежит в левой половине номограммы. На левой шкале температур находим деление, соответствующее -10° , и соединяем его с точкой 3 прямой АВ. При

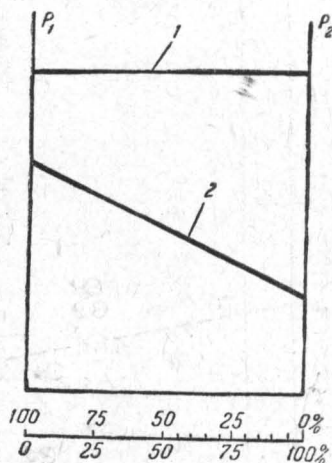


Рис. 1. Изменение давления насыщенного пара смесей: 1 — смесь нерастворимых жидкостей; 2 — смесь растворимых жидкостей.

своем продолжении прямая пересекает шкалу давлений насыщенного пара в точке *В*. Эта точка соответствует давлению паров, равному 80 мм рт. ст. Следовательно, давление насыщенного пара

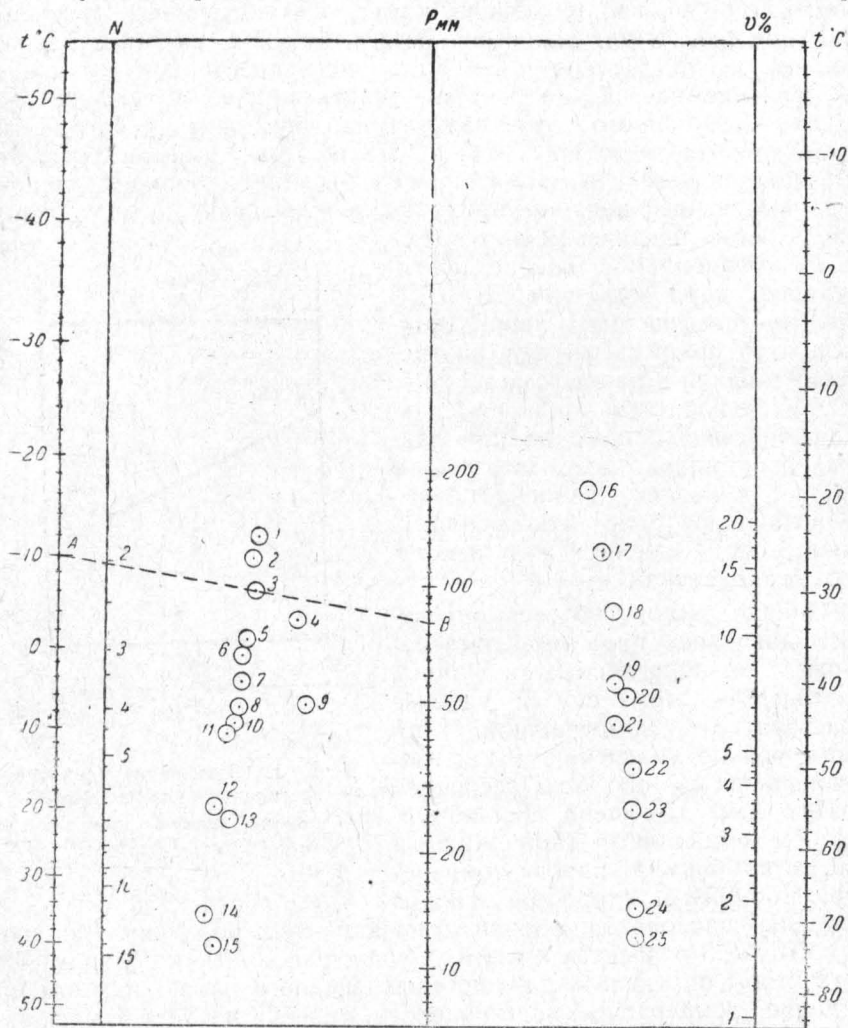


Рис. 2. Номограмма для определения давления насыщенного пара:

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

сероуглерода при температуре -10° равно 80 мм рт. ст. Если точка, принадлежащая жидкости, находится в правой половине номограммы, температура берется по правой шкале температур, а давление находится как и прежде.

Давление насыщенных паров прямо пропорционально количеству их над поверхностью жидкости. Чем выше давление, тем больше паров. Давление насыщенных паров есть величина максимальная и постоянная при данной температуре, поэтому и количество паров в воздухе при этой температуре в одинаковом объеме постоянно и не может превышать определенную величину. Концентрацию насыщенных паров в воздухе можно определить расчетным путем, если известна температура жидкости.

Допустим, имеется смесь насыщенных паров с воздухом.

Обозначим объем смеси при давлении $P_{общ}$ через V . Тогда парциальному давлению паров в смеси $P_{пар}$ соответствует объем:

$$V_{пар} = \frac{VP_{пар}}{P_{общ}}$$

Если объем смеси V принят за 100% объемных, то объем паров $v_{пар}$ будет составлять:

$$V_{проц} = \frac{v_{пар} \cdot 100}{V}$$

Подставив вместо $v_{пар}$ его значение, получим:

$$V_{проц} = \frac{P_{пар} \cdot 100}{P_{общ}}, \quad (6)$$

где: $P_{пар}$ — давление насыщенных паров жидкости в мм рт. ст.;

$P_{общ}$ — общее давление смеси в мм рт. ст.;

$V_{проц}$ — концентрация паров в объемных процентах.

Для определения концентрации насыщенных паров в граммах на 1 л смеси обозначим объем грамм-молекулы пара при различной температуре через V_t .

Объем килограмм-молекулы газов и паров при 0° и давлении 760 мм рт. ст. равен 22,4 м³. Для определения объема килограмм-молекулы воздуха при разных давлениях и температурах пользуются формулой:

$$V_t = \frac{22,4 \cdot 760 (t + 273)}{273 \cdot P} \quad (7)$$

где: V_t — объем килограмм-молекулы в м³ при заданных условиях давления и температуры;

t — температура в °C;

P — давление в мм рт. ст.

Вес 1 л пара равен $\frac{M}{V_t}$, где M — молекулярный вес пара.

Если давление пара $P_{общ}$, то на 1 мм рт. ст. давления приходится вес пара, равный $\frac{M}{V_t \cdot P_{общ}}$, а на $P_{пар}$:

$$G = \frac{M \cdot P_{пар}}{V_t \cdot P_{общ}} \text{ г/л}, \quad (8)$$

где: G — концентрация насыщенных паров в г/л;

V_t — объем грамм-молекулы паров при различной температуре в л.

✓ **Пример.** Пары этилового спирта воспламеняются от открытого пламени при 12°. Определить концентрацию паров при этой температуре в г/л, если давление смеси равно 780 мм рт. ст.

Решение. Давление пара этилового спирта при 12° находим по номограмме, оно равно 28 мм рт. ст.

Молекулярный вес этилового спирта 46. Объем грамм-молекулы V_t при 12° и давлении 780 мм рт. ст. составляет:

$$V_t = \frac{22,4 \cdot 760 (12 + 273)}{273 \cdot 780} = 22,8 \text{ л.}$$

Подставляем имеющиеся данные в формулу (8):

$$G = \frac{46 \cdot 28}{22,8 \cdot 780} = 0,072 \text{ г/л.}$$

Концентрация паров этилового спирта при 12° равна 0,072 г/л.

При решении практических вопросов пожарной безопасности производства иногда требуется перевести значение концентрации из одной размерности в другую. Если из формулы (6) определить значение $P_{пар}$ и подставить его в формулу (8), то получим выражение, посредством которого можно концентрацию паров, выраженную в объемных процентах, перевести в г/л и наоборот:

$$G = \frac{M \cdot V_{проц}}{V_t \cdot 100} \text{ г/л;} \quad (9)$$

$$V_{проц} = \frac{G \cdot V_t \cdot 100}{M} \quad (10)$$

Определять концентрации паров методом расчета можно в закрытых и открытых емкостях, аппаратах, где имеется жидкость. Насыщенные пары бывают не только над поверхностью жидкости, но и во всем свободном объеме емкости при определенном соотношении в ней паровой и жидкой фаз. Это показывают анализы по определению концентрации паров бензина на различной высоте от уровня в резервуаре (табл. 5).

Таблица 5

Распределение паров бензина в свободном объеме резервуара [2]

В резервуаре бензина 1-го сорта		В резервуаре авиабензина	
расстояние от борта резервуара в м	содержание паров бензина в %	расстояние от борта резервуара в м	содержание паров бензина в %
2,74	24,2	1,50	27,4
4,11	24,2	2,20	27,3
5,48	24,2	2,35	Уровень бензина
6,00	Уровень бензина	—	—

При больших соотношениях паровой и жидкой фаз (50 : 1—100 : 1) содержание паров по высоте емкости становится постоянным и уменьшается по мере удаления от поверхности жидкости.

Продолжительность достижения концентраций насыщенных паров в емкости зависит от скорости испарения жидкости. Бензин, например, при 20° создает насыщенные пары почти за 15 мин. от начала испарения (табл. 6).

Таблица 6

Скорость создания насыщенных паров [2]

Время с начала испытания	15 мин.	1 час	3 часа	5 час.	17 час.
Содержание паров бензина в воздухе в объемных процентах . . .	21,9	21,9	22,4	22,4	22,4

Приведенные в таблице цифры получены при статической испаряемости бензина, когда испарение происходит в неподвижную газовую среду. При динамической испаряемости, т. е. испаряемости движущейся жидкости или неподвижной жидкости в движущуюся газовую среду, создание концентраций насыщенных паров с воздухом происходит значительно быстрее.

Твердые вещества. По составу твердые горючие вещества делятся на индивидуальные и сложные. Состав сложных горючих веществ выражается содержанием в них углерода C, водорода H, кислорода O, азота N, серы S, золы A и влаги W. Он может отдельно характеризовать органическую, горючую, сухую и рабочую массу горючего вещества. Каждая из этих характеристик определяется компонентами, включенными в нее. Наглядное представление о них дает следующая схема:

С о с т а в						
C	H	O	N	S	A	W
Органическая масса						
Горючая масса						
Сухая масса						
Рабочая масса						

Таблица 7

Состав и физические свойства твердых горючих веществ

А. Индивидуальные вещества

Наименование вещества	Формула или химический знак	Удельный вес	Температура плавления в °С	Температура кипения в °С
Алюминий	Al	2,7	640	1800
Каучук натуральный	(C ₁₀ H ₁₆) _x	0,92—0,96	220	—
Нафталин	C ₁₀ H ₈	1,0	80	218
Сера	S	2,07	113—119	444,5

Б. Смеси сложных веществ

Наименование вещества	Состав органической массы в % (весовые)			Выход летучих в %
	С	Н	О + N	
Антрацит	96	2	2	4,0
Бурый уголь	71,7	5,4	22,9	46,7
Древесина	50,8	6,2	43	80,0
Каменный уголь (донеч- кий)	81,1	5,7	13,2	45,5
Сланцы	76,5	7,5—9,4	14,1—16	80,0
Торф	55—66	5,5—6	35—39	70,0
Хлопок	44,4	6,2	49,4	85,0

В табл. 7 указано, что древесина имеет 80% летучих. Это означает, что 1 кг ее при разложении выделяет 800 г газообразных продуктов, которые при горении образуют пламя. Стадия пламенного горения в условиях пожара наиболее опасна с точки зрения распространения очага горения, потому что зона горения может располагаться не только около поверхности твердого горючего вещества, но и на значительном расстоянии от него. Такой характер горения способствует распространению пожара и введению в него все большего количества горючих веществ.

Твердые горючие вещества в виде аэрозвесей подготовлены к горению при любой температуре. Подготовленность их определяется величиной концентрации в воздухе.

В компактном состоянии большинство твердых веществ при обычных температурах к горению не подготовлено. Чтобы подготовить к горению, их нужно нагреть до температур, при которых образуются горючие смеси продуктов разложения или смеси паров с воздухом.

Характерной особенностью целлюлозных материалов (древесина, торф, хлопок) является их способность к тлению. Объясняется это тем, что при тлении количество выделяющихся газо-

образных продуктов недостаточно для образования пламенного горения. Только при повышении температуры тлеющего вещества, когда продукты разложения выделяются в достаточном количестве для образования горючей смеси, тление может перейти в пламенное горение.

Рассмотрев свойства горючих веществ, можно сделать вывод, что пожарная опасность их различна и определяется подготовленностью к горению. Наиболее быстро от источника воспламенения загораются газы, легковоспламеняющиеся жидкости и твердые вещества в виде волокон и аэрозвеси. О подготовленности горючих веществ к горению можно судить по их температуре вспышки или воспламенения, по концентрации паров, газов или пыли в воздухе.

§ 3. Расход воздуха на горение

Для протекания процесса горения в условиях пожара необходим кислород, который поступает из воздуха.

Воздух представляет собой смесь газов; состав основных компонентов его приведен в табл. 8.

Таблица 8

Газ	Состав воздуха			
	В 1 м ³ воздуха		В 1 кг воздуха	
	м ³	%	кг	%
Кислород	0,21	21	0,232	23,2
Азот	0,78	78	0,754	75,4
Аргон	0,01	1	0,014	1,4

Аргон, содержащийся в воздухе в небольшом количестве, является инертным газом, не способным вступать в химические соединения с другими веществами. Азот в процессе горения органических веществ также не вступает в соединения.

Для простоты расчетов состав воздуха принимают равным:

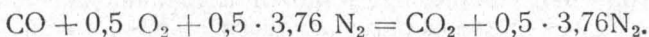
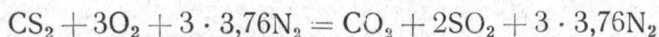
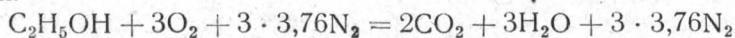
	По объему в %	По весу в %
Кислорода	21	23
Азота	79	77

На один объем кислорода в воздухе приходится $\frac{79}{21} = 3,76$ объема азота или на одну молекулу кислорода 3,76 молекулы азота.

Составление стехиометрического уравнения горения вещества в воздухе производится так же, как и при горении его в кислоро-

де, только в левой и правой частях уравнения на каждую молекулу кислорода воздуха приписывают 3,76 молекулы азота.

Например, стехиометрическое уравнение полного сгорания этилового спирта, сероуглерода и окиси углерода в воздухе пишется так:



Окисление веществ может происходить также за счет кислорода, находящегося в составе других веществ, способных его легко отдавать. Такими веществами, называемыми окислителями, являются азотная кислота (HNO_3), бертолетова соль ($KClO_3$), селитры (KNO_3 , $NaNO_3$, NH_4NO_3), марганцовокислый калий ($KMnO_4$), перекись бария (BaO_2) и другие. Для того чтобы горючее вещество могло гореть за счет кислорода окислителя, необходимо горючее вещество и окислитель измельчить, тщательно перемешать для увеличения поверхности соприкосновения реагирующих веществ. Окисление таких смесей происходит с большой скоростью, часто в виде взрыва.

Примером указанных смесей могут быть термит, черный порох, сигнальные осветительные составы и т. д.

Поскольку в составе воздуха кислорода содержится не более 21%, для горения веществ требуется значительный объем воздуха. Так, для полного сгорания 1 кг древесины требуется около 5 м³ воздуха, а для нефти 10—12 м³.

Минимальное количество воздуха, необходимое для полного горения одной весовой (кг, г·моль) или объемной (м³, л) единицы горючего вещества, называется теоретическим.

В табл. 9 приводятся теоретические количества воздуха, необходимые для горения различных веществ.

Таблица 9

Теоретическое количество воздуха для различных веществ ($\alpha=1,0$)

Горючее вещество	Количество воздуха, необходимое для горения 1 кг вещества		Горючее вещество	Количество воздуха, необходимое для горения 1 м ³ вещества	
	кг	н.м ³		кг	н.м ³
Ацетон	9,45	7,35	Ацетилен	15,4	11,9
Бензол	13,2	10,25	Бутан	39,8	30,54
Бензин	15,0	11,1	Водород	3,0	2,38
Древесина	5,9	4,6	Водяной газ	2,86	2,2
Керосин	14,8	11,5	Метан	12,3	9,5
Нефть	14,0	10,8	Окись углерода	3,0	2,38
Толуол	13,3	10,3	Пропан	30,6	23,8
Торф (воздушно-сухой)	7,5	5,8	Светильный газ	6,5	5,0

Цифры табл. 9 для таких веществ, как древесина, торф, бензин, нефть и другие, являются средними, так как состав указанных веществ непостоянен.

Методика расчета количества воздуха, необходимого для горения, зависит от состава горючего вещества и его агрегатного состояния.

а) Горючее вещество — индивидуальное химическое соединение

Для таких веществ вне зависимости от их агрегатного состояния теоретическое количество воздуха, необходимое для горения, определяется из уравнения реакции горения. Для этого составляют уравнение реакции горения и по нему подсчитывают количество килограмм-молекул воздуха, идущего на горение килограмм-молекулы горючего вещества. Далее путем составления пропорции определяют объем воздуха, необходимый для горения одного килограмма или заданного количества горючего вещества.

✓ **Пример.** Определить объем воздуха, необходимый для горения 1 кг бензола при 20° и давлении 750 мм рт. ст.

Решение. Составляем уравнение реакции горения бензола в воздухе: $C_6H_6 + 7,5O_2 + 7,5 \cdot 3,76N_2 = 6CO_2 + 3H_2O + 28,2N_2$.

Объем килограмм-молекулы воздуха при 20° и давлении 750 мм рт. ст.:

$$V_t = \frac{22,4 \cdot 760 (20 + 273)}{273 \cdot 750} = 24,36 \text{ м}^3.$$

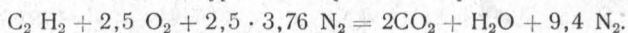
Согласно уравнению, на горение 78 кг бензола требуется $(7,5 + 3,76 \times 7,5) \times 24,36 = 869,65 \text{ м}^3$ воздуха. Следовательно, на горение 1 кг бензола необходимо теоретическое количество воздуха:

$$\frac{869,65}{78} = 11,14 \text{ м}^3.$$

При горении газообразных веществ определение количества воздуха несколько упрощается, так как объем килограмм-молекулы различных газов при одной и той же температуре и давлении одинаков. Приняв условно объем молекулы газов равным 1 м³, производят соответствующие вычисления.

✓ **Пример.** Определить объем воздуха, необходимый для горения 4 м³ ацетилена.

Решение. Составляем уравнение реакции горения ацетилена в воздухе:



Приняв условно объем молекулы газов равным 1 м³, определяем объем воздуха, необходимый для горения 4 м³ ацетилена:

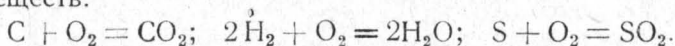
$$(2,5 + 3,76 \cdot 2,5) 4 = 47,6 \text{ м}^3.$$

б) Горючее вещество — смесь сложных химических соединений

Таковыми веществами являются: древесина, торф, каменный уголь, нефть и другие. При определении необходимого для их горения воздуха нужно знать элементарный состав вещества, выра-

женный в весовых процентах, т. е. процент С, Н, О, S, N, А и W. Определение элементарного состава вещества производится лабораторным анализом.

Для вывода формулы напомним уравнения реакции горения углерода, водорода и серы и весовое соотношение реагирующих в них веществ:



$$12 + 32 = 44 \quad 4 + 32 = 36 \quad 32 + 32 = 64.$$

Если для горения 12 кг углерода требуется 32 кг кислорода, то для 0,01 кг углерода, т. е. одного весового процента его, требуется кислорода $\frac{0,01 \times 32}{12}$ кг.

Для водорода соответственно потребуется $\frac{0,01 \times 32}{4}$ кг и для серы $\frac{0,01 \times 32}{32}$ кг кислорода.

Если процентное содержание углерода, водорода, серы и кислорода в килограмме горючего вещества выразить через их химическое обозначение, то для полного горения его потребуется кислорода:

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

В воздухе на вычисленное количество кислорода находится в $\frac{77}{23}$ раза больше азота. Сумма азота и кислорода составляет весовое количество воздуха, необходимое для горения 1 кг вещества:

$$L_{\text{возд}} = \left(1 + \frac{77}{23}\right) \cdot \left(\frac{8 \cdot 0,01}{3} \cdot \text{C} + 8 \cdot 0,01 \cdot \text{H} + 0,01 \cdot \text{S} - 0,01 \cdot \text{O}\right) \text{ кг} \quad (11)$$

Произведя преобразования, получим:

$$L_{\text{возд}} = 0,3478 \left(\frac{\text{C}}{3} + \text{H} + \frac{\text{S}}{8} - \frac{\text{O}}{8}\right) \text{ кг.}$$

Чтобы выразить вес воздуха в объемных единицах, нужно выражение (11) разделить на вес 1 м³ воздуха при 0° и давлении 760 мм рт. ст., т. е. на 1,293 кг/м³. В результате получим:

$$V_{\text{возд}} = 0,269 \left(\frac{\text{C}}{3} + \text{H} + \frac{\text{S}}{8} - \frac{\text{O}}{8}\right) \text{ м}^3, \quad (12)$$

где: $V_{\text{возд}}$ — объем воздуха в м³ при 0° и давлении 760 мм рт. ст., необходимый для горения 1 кг вещества;

С, Н, S и О — количество углерода, водорода, серы и кислорода в горючем веществе в весовых процентах.

Пример. Определить объем воздуха, необходимый для горения 5 кг торфа состава: С — 56,4%, Н — 5,56%, О — 24%, S — 0,06%, N — 3,06%, А — 10,92%.

Решение. Азот, зола (А) и влага (W) топлива при определении количества воздуха не учитываются, так как они не принимают участия в горении.

Объем воздуха, необходимый для горения 1 кг торфа, определяем по формуле (12):

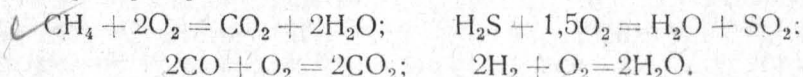
$$V_{\text{возд}} = 0,269 \left(\frac{56,4}{3} + 5,56 + \frac{0,06}{8} - \frac{24}{8} \right) = 5,74 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Для 5 кг торфа объем воздуха будет составлять $5,74 \times 5 = 28,70 \text{ м}^3$.

в) Горючее вещество — смесь газов

К этой группе веществ относятся технические горючие газы, например: светильный, водяной, генераторный и другие. Все они в том или ином количестве содержат CO, CH₄, H₂, H₂S, C₂H₄. Состав технических газов обычно выражается в объемных процентах.

Для вывода формулы напомним уравнения реакции горения наиболее распространенных газов:



Если на горение 1 м³ метана требуется 2 м³ кислорода, как это видно из уравнения, то на горение 0,01 м³ метана, т. е. на один объемный процент, потребуется 0,01 × 2 м³ кислорода. Для окисления углерода на это же количество потребуется $\frac{0,01}{2} \text{ м}^3$, для водорода $\frac{0,01}{2} \text{ м}^3$ и для сероводорода 0,01 × 1,5 м³.

Если процентное содержание метана, водорода, окиси углерода, сероводорода и кислорода в 1 м³ горючего газа выразить через их химические формулы, то для его полного горения потребуется теоретическое количество кислорода:

$$0,01 \cdot 2\text{CH}_4 + \frac{0,01}{2} \cdot \text{H}_2 + \frac{0,01}{2} \cdot \text{CO} + 0,01 \cdot 1,5 \cdot \text{H}_2\text{S} - 0,01 \cdot \text{O}_2 \text{ м}^3$$

В воздухе на этот объем кислорода приходится в $\frac{79}{21}$ раза больше азота. Сумма азота и кислорода составляет объем воздуха, необходимый для горения 1 м³ газа:

$$\begin{aligned} V_{\text{возд}} &= \left(1 + \frac{79}{21} \right) \left(0,01 \cdot 2 \cdot \text{CH}_4 + \frac{0,01}{2} \cdot \text{H}_2 + \frac{0,01}{2} \cdot \text{CO} + \right. \\ &\quad \left. + 0,01 \cdot 1,5 \cdot \text{H}_2\text{S} - 0,01 \cdot \text{O}_2 \right) \text{ м}^3. \end{aligned}$$

Сделав преобразования, получим:

$$V_{\text{возд}} = \frac{2\text{CH}_4 + 0,5 \text{ H}_2 + 0,5 \text{ CO} + 1,5 \text{ H}_2\text{S} - \text{O}_2}{21} \text{ м}^3, \quad (13)$$

Пример. Определить объем воздуха (при 15° и давлении 760 мм рт. ст.) необходимый для горения 1 м³ колошникового газа состава: CO₂—12%, CO—25%, CH₄—1%, H₂—2%, N₂—60%.

Решение. Объем воздуха определяем по формуле (13):

$$V_{\text{возд}} = \frac{2 \cdot 1 + 0,5 \cdot 25 + 0,5 \cdot 2}{21} = 0,738 \text{ м}^3$$

Приводим объем воздуха к заданной температуре:

$$V_t = \frac{0,738 (15 + 273)}{273} = 0,778 \text{ м}^3.$$

Практически же при горении в топках расходуется воздуха значительно больше. Разность между количеством воздуха, практически идущим на горение и теоретически необходимым, называется избытком воздуха. Отношение же количества воздуха, идущего на горение, к теоретическому называется коэффициентом избытка воздуха и обозначается буквой α .

$$\alpha = \frac{V_{\text{прак}}}{V_{\text{теор}}}.$$

На пожарах, где горение протекает с естественным притоком воздуха, коэффициент избытка воздуха колеблется в широких пределах.

Коэффициент избытка воздуха можно подсчитать по составу продуктов сгорания, определяемому газовым анализом. Учитывая, что концентрация кислорода в воздухе 21%, а действительно использованная равна разности $(21 - O_2)$, где O_2 — процентное содержание свободного кислорода в продуктах сгорания, можно написать, что коэффициент избытка воздуха равен отношению этих величин:

$$\alpha = \frac{21}{21 - O_2}. \quad (14)$$

Полученная формула называется кислородной формулой для подсчета коэффициента избытка воздуха.

При неполном горении, т. е. наличии в продуктах сгорания CO , H_2 , CH_4 , процентное содержание свободного кислорода должно быть уменьшено на количество, необходимое для дожигания горючих компонентов продуктов сгорания $(0,5 CO + 0,5 H_2 + 2CH_4)$.

В соответствии с этим формула (14) приобретает следующий вид:

$$\alpha = \frac{21}{21 - (O_2 - 0,5 CO - 0,5 H_2 - 2CH_4)}. \quad (15)$$

При полном сгорании горючего вещества, содержащего небольшое количество азота, коэффициент избытка воздуха может быть подсчитан по азотной формуле:

$$\alpha = \frac{N_2}{N_2 - 3,76 O_2}, \quad (16)$$

где: N_2 — содержание азота в продуктах сгорания в %;

O_2 — содержание кислорода в продуктах сгорания в %;

3,76 — количество азота в %, перешедшее из воздуха в продукты сгорания с избыточным кислородом.

При неполном горении вещества величина в знаменателе дроби (16), характеризующая количество кислорода, должна быть уменьшена на количество, необходимое для дожигания горючих

компонентов, содержащихся в продуктах сгорания, т. е. $0,5 \text{ CO} + 0,5 \text{ H}_2 + 2 \text{ CH}_4$, и тогда формула (16) примет вид:

$$\alpha = \frac{N_2}{N_2 - 3,76 (\text{O}_2 - 0,5 \text{ CO} - 0,5 \text{ H}_2 - 2 \text{ CH}_4)} \quad (17)$$

§ 4. Продукты сгорания

Продуктами сгорания называются газообразные, жидкие и твердые вещества, образующиеся в результате процесса горения. Состав их зависит от состава горящего вещества и условий его горения. Органические и неорганические горючие вещества состоят главным образом из углерода, водорода, кислорода, серы, фосфора и азота. Из них углерод, водород, сера и фосфор способны окисляться при горении и образовывать продукты: CO_2 , CO , H_2O , SO_2 и P_2O_5 . Азот при температуре горения не способен окисляться и выделяется в свободном состоянии, а кислород расходуется на окисление горючих элементов вещества.

Все указанные продукты сгорания, за исключением окиси углерода, гореть в дальнейшем больше не способны. При неполном горении органических веществ, которое характерно низкой температурой горения и недостатком воздуха, образуются более разнообразие продукты. В состав их, кроме продуктов полного сгорания, могут входить: окись углерода, спирты, кетоны, альдегиды, кислоты и другие сложные органические соединения. Они получаются в результате частичного окисления как самого горящего вещества, так и продуктов сухой перегонки его. На пожарах продукты неполного сгорания образуют так называемый ядовитый дым, затрудняющий работу пожарных.

Рассмотрим кратко свойства важнейших продуктов сгорания.

Углекислый газ — CO_2 — продукт полного сгорания углерода. Не имеет цвета и запаха. Плотность его по отношению к воздуху 1,52. 1 л газа при температуре 0° и давлении 760 мм рт. ст. весит 1,96 г. Легко растворяется в воде (при 15° в одном объеме воды растворяется один объем газа); горения веществ, за исключением щелочных и щелочно-земляных металлов, не поддерживает.

Токсичность газа при малых концентрациях незначительна. 1,5-процентную концентрацию его в воздухе человек переносит без вреда при многочасовом воздействии; 3—4,5-процентная концентрация этого газа становится опасной для жизни при получасовом вдыхании его, 8—10-процентная концентрация вызывает быструю потерю сознания и смерть.

При давлении 36 ат и 0° углекислый газ переходит в жидкое состояние. Температура кипения жидкой углекислоты равна — 78° . При быстром испарении жидкой углекислоты газ охлаждается и переходит в твердое состояние. Как в твердом, так и в газообразном состоянии углекислый газ применяется для тушения пожаров.

Оксись углерода — CO — продукт неполного сгорания углерода. Не имеет запаха и цвета. Плотность по отношению к воздуху 0,96. 1 л газа при 0° и давлении 760 мм рт. ст. весит 1,25 г. В воде почти не растворяется. Способен гореть и с воздухом образовывать взрывчатые смеси. Цвет пламени синий. Является отравляющим газом. Вдыхание воздуха, содержащего 0,4% окиси углерода, смертельно. На пожарах при наличии окиси углерода необходимо применять специальные фильтрующие патроны или кислородные изолирующие приборы.

При анализе дыма, взятого в сфере различных пожаров, было обнаружено следующее количество окиси углерода и других газов (табл. 10).

Таблица 10

Содержание окиси углерода и других газов в дыме (в %)

Место взятия пробы при пожаре	CO	CO_2	O_2
В подвалах	0,04—0,65	0,1—3,4	17—20
На чердаках	0,2	0,1—2,7	17,7—20,4

Сернистый газ — SO_2 — получается при горении серы и сернистых соединений. Бесцветный газ с характерным резким запахом. Плотность по отношению к воздуху 2,2. 1 л газа при давлении 760 мм рт. ст. и 0° весит 2,9 г. Хорошо растворяется в воде. При 0° один объем воды растворяет 80 объемов газа, при 20° — 40 объемов. Горения не поддерживает. Действует раздражающим образом на слизистые оболочки дыхательных путей.

На пожарах к рассмотренным продуктам сгорания прибавляются продукты разложения различных горючих и дымообразующих веществ.

Дымом называется дисперсная система, состоящая из мельчайших твердых и жидких частиц, находящихся во взвешенном состоянии в газообразных продуктах сгорания. Диаметр частиц дыма колеблется между 10^{-4} и 10^{-6} см (от 1 до 0,01 μ).

Дым, образующийся при горении органических веществ, содержит твердые частицы сажи и газообразные продукты; углекислый газ, окись углерода, азот, сернистый газ и другие. В зависимости от состава и условий горения веществ получается различный по составу дым.

При пожаре в подвале, где имеется большое количество горючих веществ и деревянных конструкций и приток воздуха недостаточен, дым отличается повышенным содержанием окиси углерода и продуктов сухой перегонки горящих веществ, в числе которых формальдегид, ацетальдегид, фурфурол, спирты, кислоты, сложные эфиры и другие органические соединения. При пожаре в квартире жилого дома дым, хотя и содержит многие из этих соединений, но в значительно меньшем количестве.

Дымы, образующиеся при горении различных веществ, отличаются друг от друга не только составом, но цветом и запахом. Запах дыма зависит от состава вещества и образующихся продуктов неполного горения. Так, ткани, шерсть, волосы и кожа при горении образуют неприятно пахнущие вещества, в числе которых находятся пиридин, хиолин, азотистые и сернистые соединения; при горении резины в дыме присутствуют различные сернистые соединения, также придающие ему неприятный запах; дым, образующийся при горении жиров и масел, содержит акролеин, обладающий запахом и действующий раздражающе на слизистые оболочки глаз и дыхательных путей, в дыме при горении нефтепродуктов присутствуют сажа и углеводороды, которые придают ему специфический запах.

Горение некоторых веществ можно определить по цвету дыма, хотя цвет его для одного и того же вещества может изменяться от условий горения. При горении древесины получается серовато-черный дым, а при горении бумаги, сена, соломы — беловато-желтый. Ткани горят, образуя бурый дым, а нефтепродукты — черный. Фосфор горит, образуя плотный белый дым.

В условиях пожара продукты сгорания не только препятствуют работе пожарных, но и способствуют распространению пожара. Будучи нагретыми до высокой температуры, они, соприкасаясь с конструкциями и предметами, выполненными из сгораемых материалов, готовят их к горению.

Объем продуктов сгорания, образующихся при теоретическом расходе воздуха ($\alpha=1$) для горения одной весовой или объемной единицы горючего вещества приведен в табл. 11.

Таблица 11

Объем газообразных продуктов сгорания при $\alpha=1,0$

Горючее вещество	Объем газообразных продуктов сгорания в $\text{л}/\text{кг}$	Горючее вещество	Объем газообразных продуктов сгорания в $\text{л}/\text{м}^3$
Ацетон	8,1	Ацетилен	12,4
Бензол	10,68	Бутан	33,44
Бутиловый спирт	9,55	Водород	2,88
Древесина	4,6—4,9	Метан	10,52
Каменный уголь	7,0—8,0	Оксись углерода	2,88
Керосин	12,0—12,5	Пропан	25,8

При расчетах теоретической температуры горения необходимо знать не только количество продуктов сгорания, но и их состав. Состав продуктов сгорания выражается либо в объемных процентах, либо в кубических метрах на килограмм или кубический метр горючего вещества.

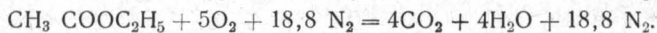
Приведем несколько примеров по расчету количества и состава продуктов сгорания при полном горении.

а) Горючее вещество — индивидуальное химическое соединение

Расчет ведется, исходя из уравнения реакции горения.

✓ **Пример.** Определить объем и состав в % сухих продуктов сгорания 1 кг этилацетата ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) при 0° и давлении 760 мм рт. ст.

Решение. Составляем уравнение горения этилацетата в воздухе:



Молекулярный вес $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ —88.

Пары воды в продуктах сгорания не учитываем.

Согласно уравнению, количество сухих продуктов сгорания (без учета водяного пара) составит $4 + 18,8 = 22,8$ килограмм-молекулы.

Следовательно:

$$88 - 22,8$$

$$22,8 - x$$

$$V_{\text{с.п.}} = \frac{22,8 \cdot 22,4}{88} = 5,8 \text{ м}^3.$$

$$18,8 - 22,8$$

$$88 - x$$

Состав продуктов сгорания в объемных процентах:

$$12,4 - 22,8$$

$$88 -$$

$$\text{CO}_2\% \dots \frac{4 \cdot 100}{22,8} = 17,54\%;$$

$$\text{N}_2\% \dots 100 - 17,54 = 82,46\%.$$

$$x -$$

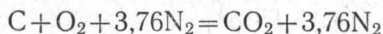
$$22,8 - 22,8$$

$$88 \quad x$$

б) Горючее вещество — смесь сложных химических соединений

Если известен элементарный состав сложного вещества, состав и количество продуктов сгорания для 1 кг вещества можно определить по уравнению реакции горения отдельных элементов.

Для этого составляют уравнения реакции горения углерода, водорода, серы и определяют объем продуктов сгорания, приходящийся на 1 кг их. Согласно уравнению:



при сгорании 1 кг углерода получается:

$$\frac{22,4}{12} = 1,86 \text{ м}^3 \text{ CO}_2 \text{ и } \frac{22,4 \cdot 3,76}{12} = 7,0 \text{ м}^3 \text{ N}_2.$$

Соответственно этому определяется количество продуктов сгорания для 1 кг серы и водорода. Полученные данные сведены в табл. 12.

Таблица 12

Теоретическое количество продуктов сгорания ($\alpha=1,0$)

Наименование вещества	Количество продуктов сгорания в м ³ на 1 кг горючего вещества			
	CO ₂	N ₂	H ₂ O	SO ₂
Углерод	1,86	7,0	—	—
Водород	—	21,0	11,2	—
Сера	—	2,63	—	0,7

При горении углерода, водорода и серы кислород поступает из воздуха. Однако горючее вещество может иметь в своем составе кислород, который также принимает участие в горении. Следовательно, воздуха на горение вещества в этом случае будет затрачено соответственно меньше. В воздухе на 1 кг кислорода приходится при 0° и давлении 760 мм рт. ст. $\frac{3,76 \times 22,4}{32} = 2,63$ м³ азота.

В составе горючего вещества могут находиться азот и влага, которые в процессе горения переходят в продукты сгорания. Для учета их необходимо знать объем 1 кг азота и паров воды при 0° и давлении 760 мм рт. ст. Объем 1 кг азота равен 0,8 м³, а паров воды — 1,24 м³.

На основании этих данных и цифр, приведенных в табл. 12, можно составить формулы, по которым определяются состав и количество продуктов сгорания. Для такого расчета необходимо знать элементарный состав вещества (весовые проценты C, H, O, S, N, W).

Объем водяных паров, входящих в состав продуктов сгорания (при 0° и 760 мм рт. ст.):

$$V_{H_2O} = 11,2 H + 1,24 W \text{ м}^3/\text{кг.}$$

Объем углекислого газа:

$$V_{CO_2} = 1,86 C \text{ м}^3/\text{кг.}$$

Объем сернистого газа:

$$V_{SO_2} = 0,7 S \text{ м}^3/\text{кг.}$$

Объем азота:

$$V_{N_2}^m = 7C + 21 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 2,63 S + 0,8 N \text{ м}^3/\text{кг.}$$

Количество сухих продуктов сгорания:

$$V_{c,n} = 8,86 C + 21 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 3,3 S + 0,8 N \text{ м}^3/\text{кг.} \quad (18)$$

Если горение протекает при избытке воздуха, избыток равен (при 0° и 760 мм рт. ст.):

$$\Delta V = (\alpha - 1) V_{возд} \text{ м}^3/\text{кг.} \quad (19)$$

Полное количество азота в продуктах сгорания будет:

$$V_{N_2} = V_{N_2}^m + 0,79 (\alpha - 1) V_{возд} \text{ м}^3/\text{кг.}$$

а количество избыточного кислорода:

$$V_{O_2} = 0,21 (\alpha - 1) V_{возд} \text{ м}^3/\text{кг.}$$

Полное количество продуктов сгорания будет:

1) при теоретическом расходе воздуха ($\alpha = 1$)

$$V_{полн} = V_{H_2O} + V_{c,n} \text{ м}^3/\text{кг.}$$

2) в действительности

$$V_{полн} = V_{H_2O} + V_{c,n} + \Delta V \text{ м}^3/\text{кг.}$$

Пример. Определить состав и количество в м^3 влажных продуктов сгорания при горении 1 кг соломы.

Элементарный состав соломы: С—44,9%, Н—5,4%, О—48%, N—1,7%.

Решение. Состав продуктов сгорания будет:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 11,2\text{H} = 11,2 \cdot 0,054 = 0,6 \text{ м}^3/\text{кг};$$

$$V_{\text{CO}_2} = 1,86 \text{C} = 1,86 \cdot 0,449 = 0,835 \text{ м}^3/\text{кг};$$

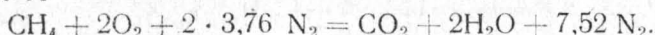
$$V_{\text{N}_2}^{\text{м}} = 7 \text{C} + 21 \left(\text{H} - \frac{\text{O}}{8} \right) + 0,8 \text{N} = 7 \cdot 0,449 + \\ + 21 \left(0,054 - \frac{0,48}{8} \right) + 0,8 \cdot 0,017 = 3,14 - 0,126 + 0,0136 = 3,15 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Количество продуктов сгорания:

$$V_{\text{полн}} = 0,6 + 0,835 + 3,15 = 4,585 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

в) Горючее вещество — смесь газов

Количество и состав продуктов сгорания для смеси газов определяется по уравнению реакции горения компонентов, составляющих смесь. Например, горение метана протекает по следующему уравнению:



Согласно этому уравнению, при сгорании 1 м^3 метана получается 1 м^3 углекислого газа, 2 м^3 паров воды и 7,52 м^3 азота. Количество продуктов сгорания для различных газов сведено в табл. 13.

Таблица 13

Объем продуктов сгорания на 1 м^3 горючего газа при $\alpha = 1,0$

Наименование газа	Количество продуктов сгорания в м^3 на 1 м^3 горючего газа				Общее количество продук- тов сгорания в м^3
	CO_2	H_2O	N_2	SO_2	
Водород	—	1,0	1,88	—	2,88
Окись углерода	1,0	—	1,88	—	2,88
Сероводород	—	1,0	5,64	1,0	7,64
Метан	1,0	2,0	7,52	—	10,52
Ацетилен	2,0	1,0	9,4	—	12,4
Этилен	2,0	2,0	11,28	—	15,28

Пользуясь цифрами этой таблицы, можно определить состав и количество продуктов сгорания газов.

Пример. Определить объем и состав влажных продуктов сгорания 1 м^3 светильного газа следующего состава: CO_2 —3%; CO —10%; CH_4 —35%; H_2 —50%, N_2 —2%.

Решение. Объем продуктов сгорания каждого компонента светильного газа определяется путем умножения цифр табл. 13 на объем компонента в составе газа. Результаты вычисления приведены в табл. 13, а

Таблица 13, а

Наименование газа	CO ₂ в м ³	H ₂ O в м ³	N ₂ в м ³
Окись углерода	1×0,1=0,1	—	1,88×0,1=0,188
Водород	—	1×0,5=0,5	1,88×0,5=0,94
Метан	1×0,35=0,35	2×0,35=0,7	7,52×0,35=2,632
CO ₂ в составе газа	0,03	—	—
N ₂ в составе газа	—	—	0,02
Итого	0,48	1,2	3,78

Данные таблицы показывают состав и объем продуктов сгорания при горении 1 м³ светильного газа. Суммарный объем продуктов сгорания составит:

$$0,48 + 1,2 + 3,78 = 5,46 \text{ м}^3/\text{м}^3 \text{ газа.}$$

§ 5. Теплотворная способность и удельная теплота пожара

Химические реакции сопровождаются выделением или поглощением тепла. Реакции, сопровождающиеся выделением тепла, называются экзотермическими. Вследствие выделения тепла такие реакции, возникнув в одной точке объема, способны распространяться на всю массу реагирующих веществ.

Совершенно иными свойствами обладают реакции, сопровождающиеся поглощением тепла. Они называются эндотермическими. При эндотермических реакциях нагрев реагирующих веществ необходим не только для возникновения реакции, но и в течение всего времени их протекания.

Вся теплота, затрачиваемая на совершение эндотермической реакции, превращается в химическую энергию образующихся в результате этой реакции веществ. Поэтому такие соединения обладают малой стойкостью к нагреванию, а иногда даже к удару и трению. Так, большинство взрывчатых веществ относится к эндотермическим соединениям, которые разлагаются под действием удара и других импульсов.

Выделяемая или поглощаемая при реакциях теплота называется теплотой реакции. В реакциях с выделением тепла она считается положительной и приписывается к правой части уравнения со знаком плюс, а в реакциях с поглощением тепла — отрицательной и приписывается со знаком минус. Тепло, выделяемое в процессе полного горения грамм-молекулы вещества, называется теплотой горения, размерность ее ккал/г·моль.

Знание величин теплоты горения веществ позволяет определять их теплотворную способность, теоретическую температуру горения или взрыва, а также максимальное давление при взрыве.

В технических расчетах чаще пользуются не теплотой горения вещества, а его теплотворной способностью. Теплотворной способностью называется количество тепла, которое выделяется при сжигании одной весовой или объемной единицы вещества.

Теплотворная способность индивидуальных горючих веществ постоянна, так как постоянен их химический состав. Значение теплотворной способности таких веществ можно найти в справочных таблицах.

Теплотворная способность сложных горючих веществ или смесей непостоянна и зависит от их состава. К таким веществам относятся древесина, каменный уголь, торф, нефтепродукты. Для каждого вещества теплотворная способность может быть определена калориметрическим методом или найдена по формулам, если известен элементарный химический состав вещества.

Из формул, наиболее близкой к калориметрической является формула, предложенная Д. И. Менделеевым (табл. 14):

$$Q_{\text{выс}} = 81 \text{ С} + 300 \text{ Н} - 26 (\text{О} - \text{S}), \quad (20)$$

где: С — количество углерода в %;
 Н — количество водорода в %;
 О — сумма кислорода и азота в %;
 S — количество серы в %.

Т а б л и ц а 14

Теплотворная способность некоторых веществ, высчитанная по формулам

Наименование вещества	Элементарный состав в %				Теплотворная способность в ккал/кг		
	С	Н	О	S	калори- метри- ческая	по Дюл- лонгу	по Мен- делееву
Дерево	49,5	6,1	44,4	—	4733	4176	4686
Торф	57,9	5,25	35,1	1,1	5379	4989	5381
Бурый уголь	72,6	5,61	18,8	1,49	7249	7030	7114
Нефть	84,8	14,5	0,5	0,13	8137	8128	8198
Целлюлоза	44,4	6,2	49,4	—	4197	3625	4191

Калориметрический метод определения теплотворной способности и расчет по приведенной формуле дают несколько большее количество тепла, чем получается его при сгорании веществ в реальной обстановке. При сжигании веществ в калориметрической бомбе или в газовом калориметре вода получается в жидком состоянии и, следовательно, в бомбе или калориметре учитывается теплота конденсации. Во всех же случаях горения в топках или во время пожара вода уносится в виде пара вместе с дымовыми газами. Кроме того, в формуле (20) не учитывается количество тепла, идущее на испарение гигроскопической воды, находящейся в горючем веществе.

Если в значение теплотворной способности, вычисленной по формуле (20), ввести поправку на испарение воды, получим значение низшей теплотворной способности.

Для вычисления низшей теплотворной способности горючих веществ Д. И. Менделеев предложил следующую формулу:

$$Q_{\text{низ}} = 81C + 300H - 26(O - S) - 6(9H + W) \text{ ккал/кг}, \quad (21)$$

где W — количество гигроскопической воды в весовых процентах.

Последний член в формуле (21) выведен на основании следующего: для нагревания воды до температуры от 20° до 100° и испарения 1 кг ее требуется $537 + 80 = 617$ ккал тепла. Следовательно, на один весовой процент воды приходится 6 ккал. При горении одной весовой части водорода, находящегося в горючем веществе, получается 9 весовых частей воды. Если в горючем веществе $H\%$ водорода и $W\%$ воды, то общее количество пара, уходящего с дымовыми газами, равно $9H + W$, а тепла $6(9H + W)$ ккал.

Теплотворная способность для большого количества горючих веществ определена практически. В табл. 15 приведены величины теплоты горения и теплотворной способности некоторых горючих веществ.

Таблица 15

Теплотворная способность и теплота горения веществ

Наименование вещества	Теплотворная способность		Теплота горения
	ккал/кг	ккал/м ³	ккал/г · моль
Углеводороды:			
метан	—	9 410,7	210,8
этан	—	16 560	368,4
пропан	—	23 450	526,7
бутан	—	30 230	683,3
пентан	11 601,3	—	838,3
гексан	11 616,2	—	999,0
бензол	10 000	—	783,4
толуол	10 174	—	936,0
ксилол	10 292	—	1091,0
ацетилен	—	13 800	312,0
Спирты:			
метиловый	5700	—	170,9
этиловый	7402	—	328,0
пропиловый	8310	—	482,0
бутиловый	8898	—	639,0
амиловый	9319	—	787,0
Кетоны, простые и сложные эфиры:			
ацетон	7384	—	427,0
диэтиловый эфир	8807	—	651,7
этилацетат	6103	—	538,5
амилацетат	8000	—	1040,0
Нефть и нефтепродукты:			
нефть сырая	10 500	—	—
бензин	11 200	—	—
керосин	9900—11 100	—	—
мазут	10 000—11 000	—	—

Наименование вещества	Теплотворная способность		Теплота горения
	ккал/кг	ккал/м ³	ккал/г · моль
Каменные угли и другие продукты:			
антрацит	7500	—	—
бурый уголь	2000—6000	—	—
водород	28 905 (пар)	2580,8 (пар)	57,8
водяной газ	—	2600—2800	—
древесина свежая (50—60% влаж.)	1900—1700	—	—
древесина воздушно-сухая	3500—3000	—	—
древесина в конструкциях отапливаемых помещений (8—10% влажн.)	4074—4000	—	—
древесина обесвоженная	4490	—	—
крахмал	4179	—	—
кальций	3620	—	114,8
каменный уголь	6000—8500	—	—
кокс	7000—8000	—	—
магний	6000	—	145,8
натрий	2180	—	50,14
окись углерода	—	3045,5	68,22
парафин	11 140	—	—
резина	8000	—	—
сера	2493	—	79,8
сероуглерод	3352,6	—	246,6
сероводород	—	3524	129,7
сахар	3950	—	1352
светильный газ	—	5000	—
торф сухой	6600	—	—
торф с 19-процентной влажностью	3965	—	—
фосфор	5964	—	—
хлопок	4200	—	—
целлюлоза	4100—4200	—	—

Горение почти всегда сопровождается химическим и механическим недожогом.

Механический недожог, т. е. процент горючего вещества, не участвующего по каким-либо причинам в процессе горения, на пожаре не учитывается. Химический недожог, т. е. неполное сгорание образовавшихся из горючих веществ паров и газов, необходимо учитывать, так как он влияет на температурный режим пожара. Величина химического недожога зависит от состава горючего вещества и внешних условий, в которых протекает горение. При пожарах в помещениях, имеющих небольшую площадь оконных и дверных проемов (подвалы, сушилки, холодильники), подвод воздуха к зоне горения затруднен, поэтому не все пары и газы полностью сгорают. В табл. 16 приведены данные лабораторных опытов по определению величины химического недожога при горении некоторых жидких углеводов.

Химический недожог при горении углеводорода [3]

Наименование вещества	Химический недожог в % весовых
Керосин	14
Бензин	18
Бензол	27

Количество выделяющегося на пожаре тепла влияет на многие факторы: скорость распространения пожара, температуру в очаге горения, разрушение конструкций зданий, интенсивность подачи огнегасительных средств и другие. Количество тепла, выделяющегося с 1 м² поверхности горящих веществ в единицу времени, принято называть удельной теплотой пожара [4]. За горящую поверхность принимают площадь проекции поверхности горящих веществ на горизонтальную плоскость, т. е. в помещениях на 1 м² площади пола, а в резервуарах на 1 м² зеркала горения жидкости.

Таким образом удельная теплота пожара определяется уравнением:

$$Q_n = Q_n \cdot G \cdot Z \text{ ккал/м}^2 \text{ мин}, \quad (22)$$

где: Q_n — удельная теплота пожара в ккал/м² мин;
 Q_n — низшая теплотворная способность в ккал/кг;
 G — весовая скорость горения в кг/м² мин;
 Z — коэффициент химического недожога.

Теплотворная способность горючих веществ и материалов приводится в специальных справочниках [5], а также может быть определена по формуле Менделеева и др. Что касается весовой скорости горения, то она для каждого вещества определяется экспериментально. Так, весовая скорость горения древесины равна 0,83 кг/м² мин, резины — 0,67, бензина — 3,23, керосина — 2,66, мазута — 1,3, хлопка в кипах — 0,241. Коэффициент химического недожога Z можно условно принимать для нефтепродуктов 0,75—0,9, а для целлюлозных материалов 0,9—0,99. Тогда при горении указанных веществ удельная теплота пожара будет равна:

при горении древесины $4000 \cdot 0,83 \cdot 0,99 = 3186 \text{ ккал/м}^2 \text{ мин};$

при горении резины $8000 \cdot 0,67 \cdot 0,9 = 4824 \text{ ккал/м}^2 \text{ мин};$

при горении бензина $11\,200 \cdot 3,23 \cdot 0,9 = 32\,558 \text{ ккал/м}^2 \text{ мин};$

при горении хлопка $4200 \cdot 0,241 \cdot 0,99 = 1002 \text{ ккал/м}^2 \text{ мин}.$

Сравнивая удельную теплоту пожара при горении различных веществ, легко заметить, что она непропорциональна теплотворной способности. Например, теплотворная способность хлопка 4200 ккал/кг, а древесины — 4000 ккал/кг, в то же время удель-

ная теплота пожара при горении древесины выше, чем у хлопка. Это объясняется разной плотностью кип хлопка и древесины.

Если учесть химический недожог при горении веществ, то удельная теплота пожара будет показывать действительную скорость выделения тепла на пожаре.

Величина удельной теплоты пожара связана с температурой горения веществ. Действительная температура горения веществ в свою очередь влияет на скорость распространения пожара и на скорость прогрева конструкций зданий, ограждающих пожар.

Таким образом, удельная теплота пожара является наиболее важной и характерной величиной при оценке пожарной опасности различных веществ. Удельная теплота пожара также может быть использована для расчета сил и средств на тушение.

§ 6. Температура горения вещества и температурный режим на пожаре

Выделившееся в зоне горения тепло частично излучается пламенем, а большая часть его расходуется на нагрев продуктов сгорания. В связи с этим температура продуктов сгорания называется температурой горения вещества.

Температура горения любого вещества непостоянна и изменяется в зависимости от условий горения. Так, температура горения при постоянном давлении отличается от температуры горения при постоянном объеме.

Чтобы сравнить температуру горения различных веществ между собой, при расчетах используют теоретическую температуру горения. Расчет ее принято вести при строго тождественных условиях, предусматривающих, что:

- 1) горючее и воздух вступают в процесс горения с температурой 0° ;
- 2) количество воздуха равно теоретически необходимому ($\alpha = 1$);
- 3) горение происходит мгновенно и полно;
- 4) все выделенное тепло сообщается продуктам сгорания и расходуется исключительно на повышение их температуры.

Рассчитанная при этих условиях температура горения называется теоретической. Следовательно, теоретической температурой горения вещества называется та температура продуктов сгорания, до которой они нагреваются, если все выделившееся при горении тепло пойдет на их нагревание.

Значение этих температур для некоторых видов горючих газов приведено в табл. 17.

Как видно из таблицы, между теплотворной способностью горючих веществ и их теоретической температурой горения нет прямой пропорциональности. Например, высшая теплотворная способность водорода (3050 ккал/м^3) значительно меньше высшей теплотворной способности нефтяного газа ($10\,070 \text{ ккал/м}^3$), тем-

Таблица 17

Теоретическая температура горения газов [6]

Наименование газов	Теплотворная способность в ккал/м ³		Объем продуктов сгорания в м ³ /м ³	Теоретическая температура горения в °C
	Q _в	Q _н		
Оксись углерода	3045	3045	2,88	2370
Водород	3050	2580	2,88	2230
Водяной газ	2750	2500	2,7	2210
Нефтяной газ	10070	9180	10,8	2120
Природный газ	9440	8470	10,4	2020
Доменный газ:				
древесно - угольный	1230	1170	1,8	1590
жюксовый газ	960	940	1,6	1470
Сжиженный газ	27 180	25 000	29,6	2110

пература же продуктов сгорания водорода выше, чем нефтяного газа. В то же время чем выше теплотворная способность у природного и доменного газов, тем выше теоретическая температура горения. Большое влияние на нее оказывают количество образующихся продуктов сгорания и их состав. Если на единицу объема продуктов сгорания приходится одинаковое количество тепла, то температура выше там, где в составе продуктов сгорания больше малотеплоемких газов (азот, кислород). Теоретическая температура горения не зависит от количества сгорающего вещества, так как при любом количестве сгораемого вещества на единицу объема продуктов сгорания приходится одно и то же количество тепла.

Действительная температура горения веществ, в том числе в условиях пожара, всегда ниже теоретической, потому что горение протекает неполно, с большим недостатком воздуха и с большими тепловыми потерями в окружающую среду. Понижение температуры продуктов сгорания ниже теоретической происходит также в результате диссоциации продуктов сгорания. Практически диссоциацию необходимо учитывать только при температурах горения выше 1700° C.

В табл. 18 приведены для сравнения теоретические и практические температуры горения различных пород древесины [7].

Таблица 18

Теоретическая и практическая температура горения древесины

Древесные породы	Теплотворная способность в ккал/кг	Теоретическая температура горения в °C	Практическая температура горения в °C
Береза	3165	1570	1069
Сосна	3306	1605	1090
Ольха	3244	1583	1177
Ель	3212	1590	1080

Теоретическая температура горения веществ может быть определена из уравнения:

$$Q_n = V \cdot c \cdot (t - t_n),$$

где: Q_n — низшая теплота горения или теплотворная способность горючих веществ в ккал/г·моль, ккал/кг, ккал/м³;
 V — количество продуктов сгорания в г·моль/кг, м³/кг, м³/м³;
 c — теплоемкость продуктов сгорания в ккал/г·моль, ккал/м³, ккал/кг;
 t — температура горения в °C;
 t_n — температура воздуха в °C.

При начальной температуре воздуха, равной 0°, уравнение примет вид:

$$Q = V \cdot c \cdot t.$$

Поскольку продукты сгорания состоят из нескольких газов, теплоемкость которых различна, эту зависимость можно написать следующим образом:

$$Q = V_1 c_1 t + V_2 c_2 t + \dots + V_n c_n t, \quad (23)$$

где: $V_1, V_2 \dots V_n$ — количества отдельных компонентов продуктов сгорания;

$c_1, c_2 \dots c_n$ — теплоемкость компонентов продуктов сгорания.

Горение в условиях пожара происходит всегда при постоянном давлении, поэтому произведения $c_1 t$, $c_2 t$ и т. д. представляют собой количество тепла, необходимое для нагревания единицы объема или веса продуктов сгорания от 0 до t° при постоянном давлении. Это количество тепла называется теплосодержанием продуктов сгорания.

Величина теплосодержания продуктов сгорания при различных температурах приведена в приложении в табл. 1.

Температура горения определяется по формуле (23) путем подбора температуры, при которой сумма теплосодержаний продуктов сгорания равна теплоте горения или теплотворной способности горючего вещества. Для этого определяют теплосодержание продуктов сгорания при нескольких температурах и выбирают два значения, между которыми лежит истинное значение температуры продуктов сгорания. Искомая температура определяется затем интерполяцией между найденными значениями. Более подробные сведения об этом методе можно получить из приводимого ниже примера:

Пример. Вычислить температуру горения каменного угля состава: C^p — 76%, H^p — 4,5%, O^p — 3,5%, N^p — 1,8%, S^p — 4,7%, W^p — 3%, золы — 6,5%. Горение протекает при коэффициенте избытка воздуха $\alpha = 1,5$.

Решение. Определяем объем воздуха, необходимый для горения 1 кг каменного угля, по формуле (12):

$$V_{возд} = 0,269 \left(\frac{76}{3} + 4,5 + \frac{4,7}{8} - \frac{3,5}{8} \right) = 8,06 \text{ м}^3.$$

Избыток воздуха составляет (19):

$$\Delta V = (1,5 - 1) 8,06 = 4,03 \text{ м}^3.$$

Находим теплотворную способность каменного угля (21):

$$Q_H = 81 \cdot 76 + 300 \cdot 4,5 - 26 (5,3 - 4,7) - 6 (9 \cdot 4,5 + 13) = 7229,4 \text{ ккал.}$$

Состав продуктов сгорания:

$$V_{H_2O} = 11,2 \cdot 0,045 + 1,24 \cdot 0,03 = 0,541 \text{ м}^3;$$

$$V_{CO_2} = 1,86 \cdot 0,76 = 1,413 \text{ м}^3;$$

$$V_{SO_2} = 0,7 \cdot 0,047 = 0,033 \text{ м}^3;$$

$$V_{N_2} = 7 \cdot 0,76 + 21 \left(0,045 - \frac{0,035}{8} \right) + 2,63 \cdot 0,047 + 0,8 \cdot 0,018 = 6,318 \text{ м}^3.$$

Поскольку теплосодержание (табл. 1 приложений) углекислого газа и сернистого газа, а также кислорода и азота одинаковы, состав продуктов сгорания представляем в следующем виде:

$$CO_2, SO_2 - 1,413 + 0,033 = 1,446 \text{ м}^3$$

$$H_2O - 0,541 \text{ м}^3$$

$$N_2, O_2 - 6,318 + 4,03 = 10,348 \text{ м}^3$$

$$\text{Всего} - 12,33 \text{ м}^3$$

Теплосодержание 1 м³ продуктов сгорания составляет $7229,4 : 12,33 = 586,3 \text{ ккал.}$

Продукты сгорания в большей степени состоят из азота и кислорода, следовательно на их теплосодержание необходимо ориентироваться при подборе температуры горения.

В табл. 1 (приложения) вычисленному теплосодержанию азота соответствующая температура, находящаяся в пределах от 1700 до 1800°.

Принимаем меньшее значение температуры горения, т. е. 1700°, тогда теплосодержание продуктов сгорания будет равно:

$$CO_2, SO_2 - 874,84 \cdot 1,46 = 1277,27 \text{ ккал}$$

$$H_2O - 757,83 \cdot 0,53 = 401,65 \text{ „}$$

$$N_2, O_2 - 561,59 \cdot 10,34 = 5806,84 \text{ „}$$

$$\text{Всего} - 7485,76 \text{ ккал}$$

При горении данного каменного угля теплосодержание продуктов сгорания не может превышать 7229,4 ккал, следовательно истинная температура горения ниже 1700°. Принимаем температуру горения 1600°. Теплосодержание продуктов сгорания при этой температуре равно:

$$CO_2, SO_2 - 815,32 \cdot 1,46 = 1190,37 \text{ ккал}$$

$$H_2O - 699,9 \cdot 0,53 = 370,95 \text{ „}$$

$$N_2, O_2 - 525,51 \cdot 10,34 = 5433,77 \text{ „}$$

$$\text{Всего} - 6995,09 \text{ ккал}$$

Как видно из значений теплосодержания продуктов сгорания, температура их находится между 1600° и 1700°. Истинную температуру продуктов сгорания находим интерполяцией, принимая теплоемкость газов в интервале 1600°—1700° постоянной. На разность температур в 100° теплосодержание продуктов сгорания изменяется на $7485,76 - 6995,09 = 490,67 \text{ ккал.}$

Разность между теплотворной способностью каменного угля и теплосодержанием продуктов сгорания при 1600° равна:

$$7229,4 - 6995,09 = 234,31 \text{ ккал.}$$

Следовательно, истинная температура равна:

$$t^\circ = 1600 + \frac{234,31 \cdot 100}{490,67} = 1600 + 47 = 1647^\circ.$$

Методика расчета теоретической температуры горения предполагает, что весь объем продуктов сгорания нагрет до одной и той же температуры. В действительности температура в различных точках очага горения неодинакова. Наиболее высокая температура (900—1350°) получается в местах, где протекает реакция горения, т. е. в зоне горения (пламени). Значительно мень-

шая температура — в местах, где находятся горючие пары и газы, выделившиеся из горящего вещества, и продукты сгорания.

В одних и тех же точках помещения температура изменяется в зависимости от количества горящего материала, его вида, условий притока воздуха и эвакуации продуктов сгорания.

Чтобы судить о характере изменения температуры на пожаре в зависимости от различных условий горения, введено понятие о температурном режиме. Под температурным режимом на пожаре понимается изменение средней температуры в горящем помещении во времени.

Определение температурного режима на пожаре производится опытным путем. ЦНИИПО [8] произвел определение температурного режима на пожаре при горении ряда твердых горючих веществ. Опыты проводились в помещении площадью 10 м² (рис. 3), где были установлены 8 термопар, фиксирующих температуру в различных точках помещения. Через определенные промежутки времени показания всех термопар одновременно фиксировались и сумма их показаний делилась на число термопар. По полученным средним температурам в координатах температура—

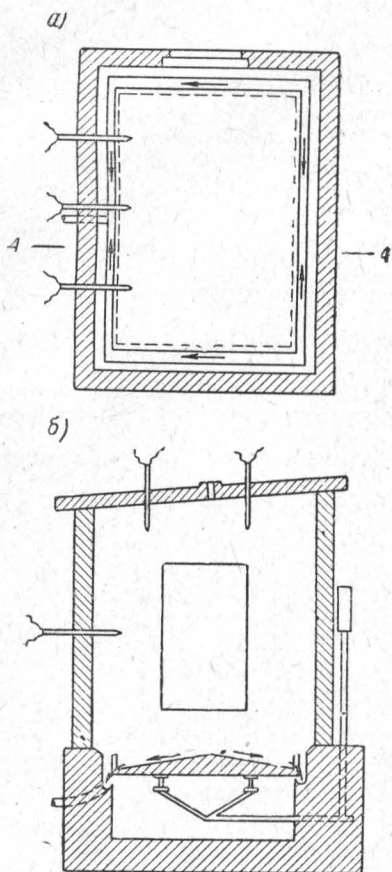


Рис. 3. «Камера-весы» для определения температурного режима на пожаре:

а — план; б — разрез по А—А.

время, строится кривая, которая отражает температурный режим пожара. В опытном помещении сжигаемый материал укладывается на железобетонную плиту, вмонтированную в пол и установленную на раму весов, поэтому одновременно с замером температур производится замер весовой скорости горения.

На рис. 4 показаны график температурного режима и скорости горения на пожаре при горении различных твердых материалов [8]. Загрузка горючего во всех опытах была одинакова — 50 кг/м^2 ; для древесины это соответствует загрузке горючими материалами жилых квартир.

Как показывает ход кривых, средняя температура при развитии пожара невысокая, так как очаг горения занимает небольшой объем и нагретые продукты сгорания не заполнили всего поме-

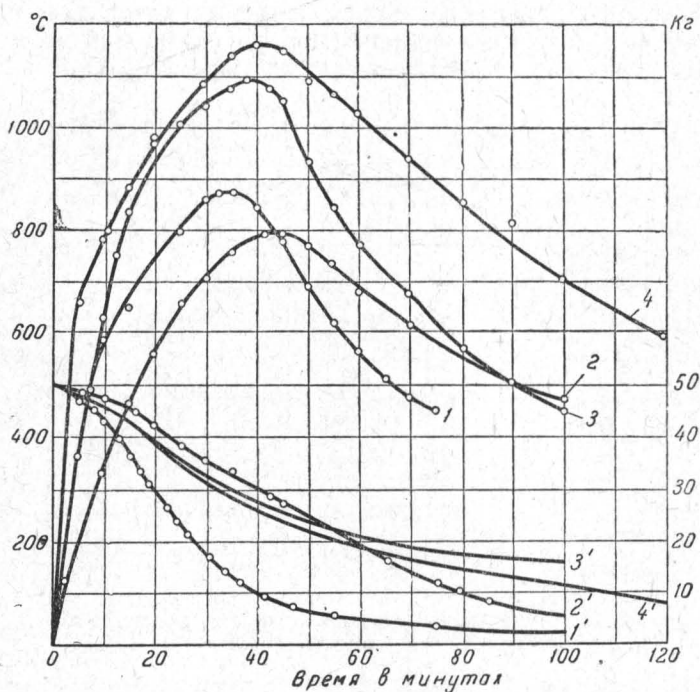


Рис. 4. Температурный режим пожара (1, 2, 3, 4) и скорости горения (1', 2', 3', 4'); 1—1' — древесина; 2—2' — триацетатная пленка; 3—3' — резина; 4—4' — каучук.

щения. По мере увеличения очага горения средняя температура в помещении растет и через некоторое время достигает своего максимума. Значение максимальной температуры при горении различных веществ неодинаково и зависит в первую очередь от удельной теплоты пожара.

Удельная теплота пожара без учета химического недожога в этих опытах была;

при горении каучука

$$Q_n = Q_n G = 9600 \cdot 0,62 = 5952 \text{ ккал/м}^2 \text{ мин};$$

при горении древесины

$$Q_n = Q_n G = 4000 \cdot 1,0 = 4000 \text{ ккал/м}^2 \text{ мин}$$

(G принята средней за 40 мин. горения).

Максимальная средняя температура на пожаре при горении каучука была значительно выше, чем у древесины. Здесь следует отметить, что действительная удельная теплота пожара при горении каучука и древесины меньше, чем указана в примере, так как горение каучука сопровождается большим химическим недожогом, а при горении древесины сгорают в основном продукты разложения, теплотворная способность которых ниже, чем принятая в примере для древесины. Однако порядок цифр при этом не изменится и сделанный вывод остается правильным.

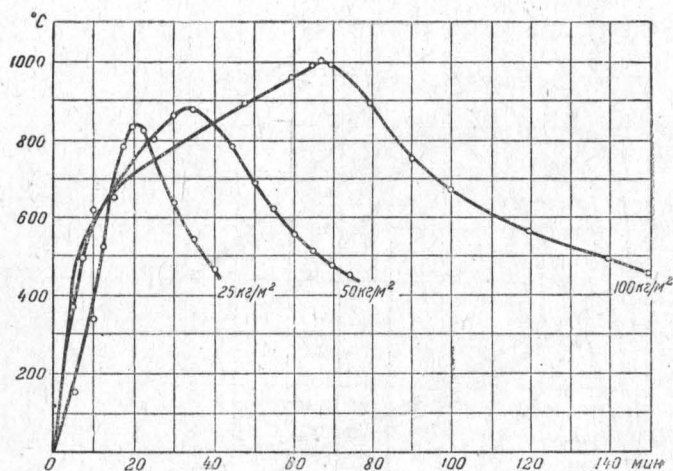


Рис. 5. Температурный режим пожара в зависимости от количества горючего (древесина).

Из рассмотрения хода кривых видно, что максимальная температура на пожаре соответствует тому периоду горения, когда сгорает около 50% (для древесины более) горючего материала. После этого периода скорость горения уменьшается и средняя температура пожара начинает понижаться.

На рис. 5 показано изменение средней температуры пожара в зависимости от количества горючего (древесины), приходящегося на 1 м² площади помещения. Как видно из графика, с увеличением горючей загрузки повышаются средние максимальные температуры и длительность пожара. Повышение средней максимальной температуры пожара при увеличении горючей загрузки объясняется изменением скорости горения и, следовательно, удельной теплоты пожара.

Скорость горения на пожаре, как показали эти опыты, увеличивается вместе с увеличением горючей загрузки. Так, для древесины при загрузке 125 кг/м² средняя скорость горения равна

0,65 кг/м² мин, при 50 кг/м² — 0,77 кг/м² мин и при 100 кг/м² — 0,81 кг/м² мин.

На рис. 6 показано изменение температурного режима на пожаре в зависимости от величины соотношения площади оконных проемов к площади помещения. Опыты проводились в помещении 28,9 м² при горючей загрузке (древесина) 100 кг/м² и соотношении $\frac{F_{ок}}{F_{пом}} = 0,166$ (кривая 1) и $\frac{F_{ок}}{F_{пом}} = 0,33$ (кривая 2).

Как видно из графика, уменьшение соотношения $\frac{F_{ок}}{F_{пом}}$ ведет к увеличению времени развития пожара и его длительности.

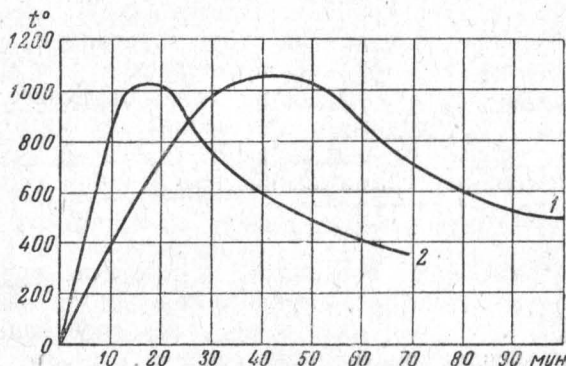


Рис. 6. Изменение температурного режима пожара в зависимости от соотношения площади оконных проемов к площади помещения.

Здесь сказывается влияние количества воздуха, подводимого к очагу горения через оконные проемы.

Приведенные зависимости температурного режима на пожаре от ряда факторов показывают, что этот режим имеет большое значение в исследовании пожара, выборе степени огнестойкости конструкций зданий и определении интенсивности подачи огнегасительных средств на тушение.

§ 7. Смесеобразование. Пламя

Горючие вещества в момент взаимодействия с кислородом могут находиться в газообразном, жидком или твердом состоянии. Когда горючее вещество (газ или пар) состоит из одной газообразной фазы, горение называется гомогенным. Реагирующие вещества при этом не имеют поверхности раздела, горючее смешивается с воздухом, образуется смесь, которая и сгорает. Характерным признаком гомогенного горения является пламя.

Когда горючее вещество при реагировании с кислородом воздуха находится в твердом состоянии, горение называется

гетерогенным. Так горят кокс, древесный уголь и углеродистые остатки, образующиеся при термическом разложении целлюлозных и других твердых материалов. Тление веществ, способных при нагревании образовывать газообразные продукты, также относится к гетерогенному горению. Оно происходит на поверхности раздела, т. е. на поверхности твердого горючего вещества. Характерными признаками его являются свечение твердого горючего вещества и отсутствие пламени. Во время пожаров встречается гомогенное и гетерогенное горения.

Горючие пары и газы, поступая в воздух, смешиваются с ним и только в виде смеси способны воспламеняться и гореть. Образование горючих смесей может происходить либо до начала нагревания вещества, либо в процессе подготовки его к горению. Это имеет существенное влияние на скорость реакции, а последняя определяет область, в которой будет происходить горение.

Полное время горения вещества (τ_2) складывается из двух частей: времени, необходимого для возникновения физического контакта между кислородом и горючим (τ_ϕ) и времени, затрачиваемого на протекание самой химической реакции (τ_x):

$$\tau_2 = \tau_\phi + \tau_x.$$

В случае гомогенного горения τ_ϕ называется временем сме-
сеобразования. В случае гетерогенного горения τ_ϕ является временем подхода кислорода из объема с исходной начальной кон-
центрацией к твердой поверхности горения.

Когда время физической стадии процесса очень мало по сравнению с временем, потребным для протекания химической реакции, т. е. $\tau_\phi \ll \tau_x$, практически можно принять

$$\tau_2 \approx \tau_x.$$

Такая область горения, в которой время сгорания зависит только от скорости химической реакции между кислородом и горючим, называется кинетической.

В кинетической области может осуществляться как гомогенное, так и гетерогенное горение. Примером гомогенного горения является горение смеси паров с воздухом, образовавшейся над жидкостью при ее температуре вспышки, или горение взрывчатой смеси. Примером гетерогенного горения будет тление древесины или древесного угля. Процесс тления протекает при низкой температуре, поэтому скорость химической реакции на поверхности твердого вещества настолько мала, что подход кислорода к поверхности горения опережает ее.

Если время физической стадии процесса больше времени, необходимого для протекания химической реакции, т. е. $\tau_\phi \gg \tau_x$, практически можно принять

$$\tau_2 \approx \tau_\phi.$$

Область горения, в которой время горения зависит только от времени, необходимого для возникновения физического контакта

кислорода с горючим, т. е. времени диффузии кислорода к зоне горения, называется диффузионной.

Примером гомогенного горения в диффузионной области является горение жидкости со свободной поверхности или горение газа, выходящего из трубы. В этих случаях смесь паров и газов с воздухом образуется во время горения в результате диффузии кислорода к горючим парам и газам (рис. 7).

Примером гетерогенного горения в диффузионной области является горение антрацита, кокса, древесного угля, когда температура на поверхности высокая и, следовательно, скорость химической реакции очень большая. В этом случае скорость подхода кислорода к зоне горения отстает от скорости химической реакции.

Диффузии кислорода к зоне горения препятствует слой смеси продуктов сгорания и воздуха, как видно из схемы, показанной на рис. 8. Концентрация кислорода в объеме воздуха (C_1) значительно больше концентрации его в зоне горения (C_0). Отсутствие достаточного количества кислорода в зоне горения тормозит химическую реакцию горения.

На рис. 9 показана зависимость скорости реакции горения от температуры в кинетической и диффузионной областях.

Кривая 1 изображает изменение скорости реакции при кинетическом горении. Так изменяется скорость реакции в смеси горючего с воздухом при ее нагревании до самовоспламенения. При низ-



Рис. 7. Горение жидкости (гомогенное горение в диффузионной области).

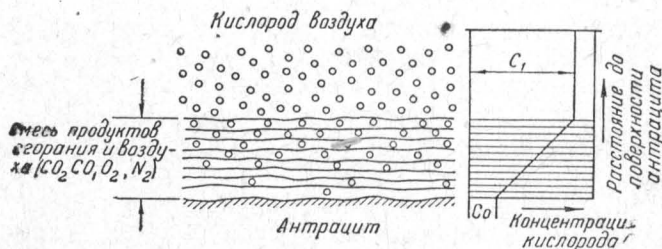


Рис. 8. Схема диффузии кислорода к антрациту (гетерогенное горение в диффузионной области).

ких температурах скорость реакции окисления в смеси очень мало изменяется от температуры и кривая 1 на этом участке медленно поднимается вверх. При более высоких температурах реагирующих веществ реакция окисления начинает сильно ускоряться при подъеме температуры и кривая 1 круто поднимается. Таким обра-

зом, скорость реакции в кинетической области зависит только от температуры реагирующих веществ.

Кривая 2 изображает изменение скорости реакции при диффузионном горении.

При низких температурах ход кривой 2. одинаков с кривой 1, так как скорость реакции окисления меньше скорости диффузии кислорода в зону горения и, следовательно, реакция протекает в кинетической области. При повышении температуры реагирующих веществ скорость реакции становится настолько большой, что

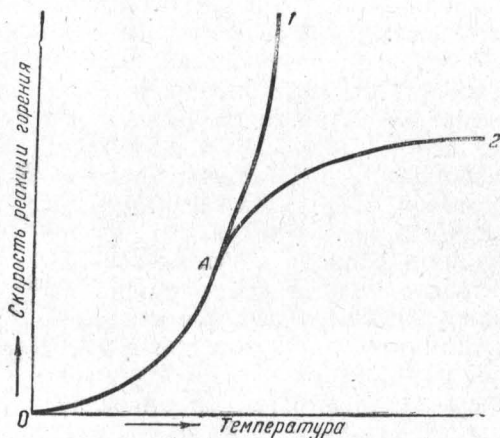


Рис. 9. Зависимость скорости горения от температуры:

1 — кинетическое горение; 2 — диффузионное горение.

скорость диффузии кислорода в зону горения начинает тормозить ее, и кривая 2 в точке А изменяет свое направление, отклоняясь вправо от кривой 1. Дальнейший ход кривой 2 показывает, что скорость реакции в диффузионной области зависит в основном от скорости диффузии и очень мало — от изменения температуры.

Во время пожара горение газов, жидкостей и твердых веществ происходит в основном в диффузионной области. Взрывы смеси паров и газов с воздухом, а также тление, т. е. горение в кинетической области, встречаются значительно реже.

Таким образом, горение веществ в условиях пожара в большинстве случаев является гомогенным и протекает в диффузионной области.

Гомогенное горение присуще горючим газам, жидкостям и твердым веществам, способным при нагревании выделять значительное количество летучих (см. табл. 7). При поступлении газообразного горючего (например, водорода) в воздух на границе их

соприкосновения вследствие разности парциальных давлений возникает процесс молекулярной диффузии. В результате взаимного проникновения молекул водорода, азота и кислорода образуется их смесь. Концентрация водорода в разных местах смеси неодинакова и уменьшается по мере удаления от места поступления его в воздух. В зависимости от концентрации водорода в смеси весь объем образующейся смеси можно разбить на три области (рис. 10). В области 1 находятся смеси, содержащие большой процент водорода и незначительное количество кислорода. Такие

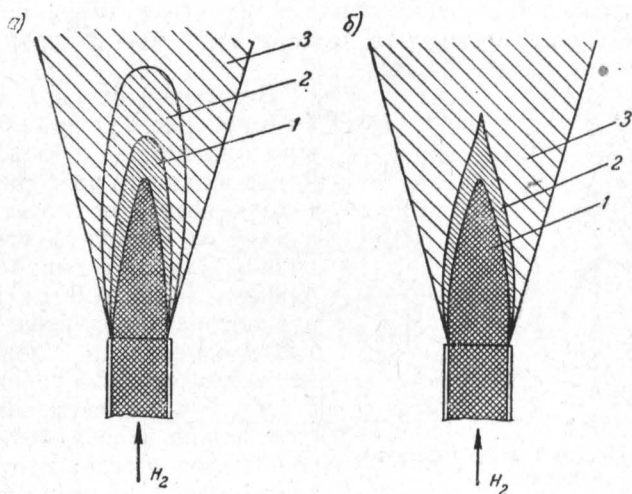


Рис. 10. Смесеобразование за счет молекулярной диффузии:

а — до горения: 1 — область концентраций выше верхнего предела воспламенения; 2 — область концентрации в пределах воспламенения; 3 — область концентрации ниже нижнего предела воспламенения; *б* — при горении: 1 — зона горючих паров или газов; 2 — зона горения; 3 — смесь продуктов сгорания с воздухом.

смеси гореть неспособны, так как содержание водорода в них находится выше верхнего концентрационного предела воспламенения. В области 2 находятся смеси, содержание водорода в которых — в концентрационных пределах воспламенения, т. е. смеси, способные гореть. В области 3 и за ней — смеси, в которых процент водорода ниже нижнего концентрационного предела воспламенения, следовательно эти смеси не могут гореть. При поднесении к образовавшимся смесям источника воспламенения горение может возникнуть только в области 2, где находятся горючие смеси. Эти смеси от источника воспламенения быстро воспламеняются и сгорают, но горение на этом не прекращается. За время их сгорания успевает непрерывно образовываться небольшой слой смеси, в котором продолжается горение. Образование смесей в этом тонком слое происходит за счет молекулярной

диффузии, поэтому установившееся пламя и называется диффузионным.

Строение диффузионного пламени (рис. 10, б) во многом повторяет естественное распределение концентраций водорода в воздухе, только содержание некоторых областей резко изменяется.

Характерными для диффузионного пламени зонами являются зона паров и газов 1 и зона горения 2.

Зона горючих паров и газов 1 занимает почти весь объем пламени. Горение в ней отсутствует, так как почти весь кислород воздуха, диффундирующий в пламя, вступает в реакцию в зоне горения. Отсутствие горения в этой зоне можно продемонстрировать на следующем опыте.

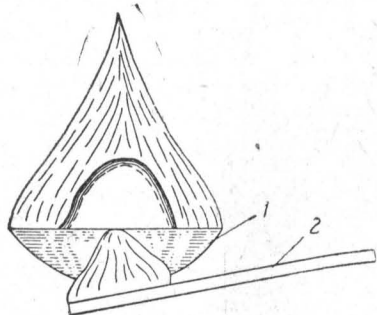


Рис. 11. «Окно» в зоне горения пламени:

1 — сосуд с горячей жидкостью; 2 — горящая лучина.

В плоский сосуд 1 диаметром 5—6 см (рис. 11) наливают горючую жидкость и зажигают ее. Когда жидкость разгорится, снизу к краю сосуда подносят горящую лучину 2. Продукты сгорания от лучины огибают край сосуда и движутся вверх. В месте движения потока продуктов сгорания кислород воздуха к зоне горения не поступает. Зона горения отсутствует. В образовавшееся отверстие можно видеть, что горение в зоне паров и газов отсутствует и зона горения, видимая нами по ее свечению, представляет собой тонкий газовый слой.

На рис. 12 показан состав газа в диффузионном пламени водорода. Пробы для анализа были взяты по поперечному сечению пламени на трех различных расстояниях от устья горелки. Полученные данные дали возможность представить общую картину процессов диффузии в пламени (рис. 13). Молекулы горючего диффундируют из зоны паров и газов к зоне горения, где они встречаются с молекулами кислорода, диффундирующими из окружающего воздуха. Молекулы горючего и кислорода фактически не проникают через зону горения. Продукты сгорания, образующиеся в зоне горения, диффундируют и внутрь и наружу пламени. Азот, диффундируя сквозь смесь продуктов сгорания совместно с кислородом, проникает через зону горения внутрь пламени.

Таким образом, в зоне горючих паров и газов при небольшом поперечном сечении пламени (см. рис. 7 и 8) находятся не только горючие пары и газы, но и продукты сгорания (CO_2 , H_2O), а также азот воздуха. При большом поперечном сечении пламени продукты сгорания и азот воздуха находятся внутри пламени только в слоях, прилегающих к зоне горения.

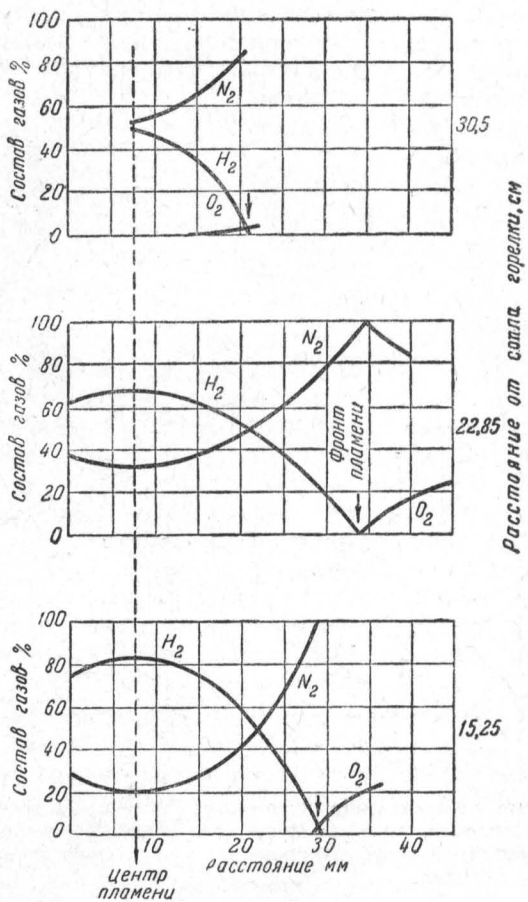


Рис. 12. Состав газа в диффузионном пламени водорода:
сопло—6,53 мм; скорость истечения—3,3 м/сек.

В связи с отсутствием горения температура внутри пламени значительно ниже температуры горения вещества. При горении жидкостей температура паров около ее поверхности равна температуре кипения (рис. 14). Только при приближении к зоне горения температура паров поднимается за счет диффундирующих сюда нагретых продуктов сгорания и азота. В связи с этим горючие пары и газы, проходя через внутренний объем пламени, не подвергаются химическому превращению и, только подходя к зоне горения, нагреваются до высокой температуры и разлагаются на более мелкие молекулы, атомы и радикалы. В таком виде они поступают в зону горения.

Зона горения представляет собой очень тонкий газовый слой, в котором происходит образование и сгорание смеси горючего с воздухом. Образующаяся в зоне горения смесь является стехиометрической [9], т. е. содержит количество кислорода, те-

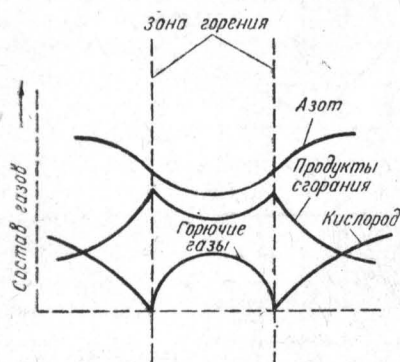


Рис. 13. Схема распределения горючего газа, кислорода, азота и продуктов сгорания в диффузионном пламени.

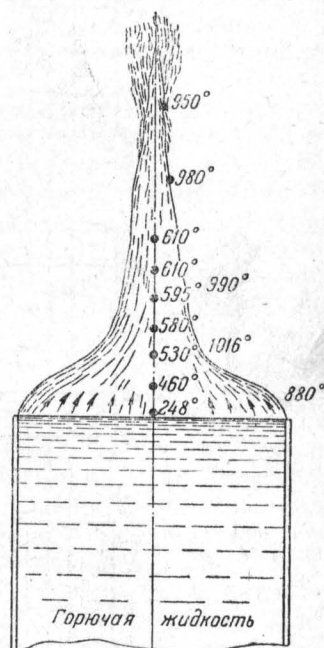


Рис. 14. Средние температуры паров в факеле при горении керосина [45].

оретически необходимое для горения находящегося в смеси горюче-го вещества. Такое положение объясняется неустойчивостью зоны горения в смесях другого состава. Предположим, что процесс горения установился в смеси с избытком горючего: Тогда через зону горения должна пройти часть горючего, которая не может принять участие в реакции. Пройдя через зону горения, горючее смешивается с кислородом, воспламеняется за счет тепловой энергии и сгорает. Это ведет к уменьшению количества кислорода, поступающего в зону горения, поэтому она перемещается к месту полного сгорания горючего, т. е. в сторону стехиометрической смеси. Если предположить, что процесс горения установился в

смеси там, где избыток кислорода, тогда подобным рассуждением можно показать, что зона горения должна переместиться в более богатую горючим смесь, т. е. в сторону стехиометрической смеси. Следовательно, зона горения в диффузионном пламени устойчива только в том месте, где находится стехиометрическая смесь. Это не значит, что в любом месте зоны горения смесь имеет одинаковый состав. Состав ее по высоте зоны горения меняется, хотя смесь остается стехиометрической.

Изменение состава смеси объясняется тем, что продукты сгорания из зоны горения диффундируют как в зону горючих паров и газов, так и в воздух. Смешиваясь с воздухом, они образуют движущийся вверх поток, увеличивающийся по сечению от основания пламени к его вершине (см. рис. 10, б). В нижней части пламени, где воздух и горючее, поступающие в зону горения, не содержат продуктов сгорания, образуется нормальная для данного горючего стехиометрическая смесь. Чем выше от основания пламени, тем больше забалластированы горючее и воздух продуктами сгорания и, следовательно, тем меньше в образующейся стехиометрической смеси горючего и кислорода.

Таким образом, состав, а вместе с ним и теплотворная способность стехиометрической смеси меняются по высоте пламени. Это обстоятельство ведет к тому, что и температура в различных местах зоны горения неодинакова. В нижней части пламени, хотя и образуется стехиометрическая смесь, обладающая наибольшей теплотворной способностью, температура зоны горения не является максимальной. Вступающие в зону горения кислород и азот имеют низкую температуру, и на нагрев их затрачивается значительное количество тепла. По мере удаления от основания пламени температура зоны горения повышается, хотя теплотворная способность образующейся смеси уменьшается. Здесь снижение теплотворной способности смеси компенсируется теплом, вносимым кислородом и азотом, поступающими в зону горения нагретыми.

Нагрев кислорода и азота происходит за счет тепла продуктов сгорания, через которые они диффундируют в зону горения. Такое повышение температуры в зоне горения по мере удаления ее от основания пламени происходит до того места, где тепло, вносимое кислородом и азотом в зону сгорания, не может компенсировать понижение теплотворной способности смеси. Выше этого участка температура зоны горения начинает понижаться, и наиболее низкая отмечается в вершине пламени. В связи с этим у веществ, богатых углеродом, в верхней части пламени наблюдаются неполное сгорание (недожог) и образование большого количества сажи.

По свечению различают светящее и несветящее пламя.

Светящее пламя образуется при горении дерева, бумаги, керосина, бензина и других веществ, содержащих значительное количество углерода. Несветящее пламя образуется при горении водорода, окиси углерода, циана, серы, метилового спирта и дру-

гих бедных углеродом веществ. Пламя их имеет слабую синюю окраску и на дневном свете незаметно.

Природа излучения светящегося и несветящегося пламени различна.

Свечению всех тел предшествует возбуждение в них атомов или молекул. Возбуждение атома происходит при воздействии энергии, подводимой к нему извне.

Если возбуждение атома происходит за счет тепловой энергии, то его излучение называется термическим. Излучение атома, возбужденного в результате действия другого вида энергии, называется люминисценцией.

Интенсивность термического излучения различных тел зависит от способности их поглощать свет. Тела, которые совершенно не поглощают света, не способны к термическому излучению.

Твердыми частицами в пламени органических веществ является углерод, образующийся в результате термического разложения горючего вещества. Углерод (твердое тело черного цвета) способен поглощать все световые лучи, и термическое излучение его наиболее интенсивно. Свечение пламени при горении древесины, керосина, стеариновой свечи, светильного газа — это свет, излучаемый частицами накаливаемого углерода.

Цвет пламени органических веществ при горении их на воздухе зависит от их химического состава и главным образом от содержания в них кислорода и углерода. Кислород, находящийся в горючем веществе, расходуется в процессе горения на окисление простых веществ — продуктов разложения горючего вещества. Чем больше кислорода в веществе, тем меньше свободного углерода образуется в зоне горения пламени и, следовательно, тем слабее свечение.

При значительном содержании кислорода в горючем веществе свободного углерода в пламени не образуется, и оно получается

Таблица 19

Элементарный состав и характер пламени органических веществ

Наименование веществ	Процент углерода	Процент кислорода	Процент водорода	Цвет или характер пламени
Муравьиная кислота	26,0	69,5	4,5	Синее
Оксись углерода	43,0	57,0	—	"
Уксусная кислота	40,0	53,3	6,7	"
Глицерин	39,1	52,17	8,73	"
Гликоль	38,7	51,6	9,7	"
Сахар	42,1	51,5	6,4	"
Метиловый спирт	37,5	50,0	12,5	"
Этиловый спирт	52,2	34,8	13,0	Светящее
Уксусный ангидрид	47,0	47,0	6,0	"
Ацетон	62,0	27,65	10,35	Коптящее
Амиллацетат	64,6	24,6	10,8	"
Стеарин	75,0	13,2	11,8	"
Бензол	92,3	—	7,7	"
Ацетилен	92,3	—	7,7	"

несветящим. Малое содержание кислорода ведет к тому, что углерод не успевает сгореть и выделяется в виде копоти.

Состав некоторых органических веществ и характер их пламени приведены в табл. 19.

Сравнивая состав горючих веществ с характером их пламени, можно заметить, что несветящее пламя образуется в том случае, если в веществе содержится значительное количество связанного кислорода (около 50% и более). При меньшем содержании кислорода углерод, выделяющийся в результате разложения горючего вещества, некоторое время находится в свободном состоянии, образуя светящееся пламя.

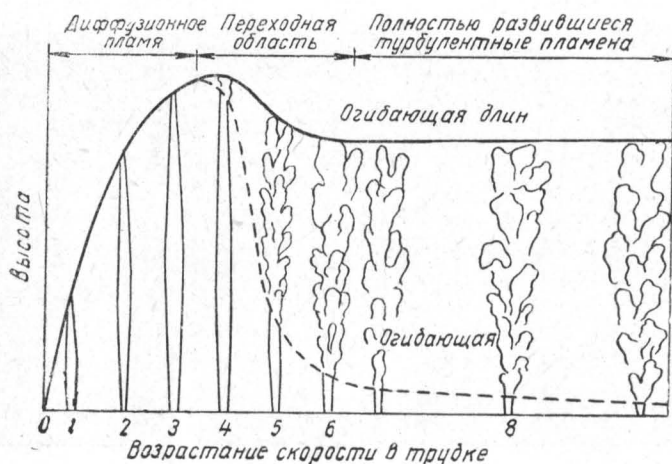


Рис. 15. Последовательное изменение характера пламени при возрастании скорости горючих газов или паров.

При содержании в горящем веществе значительного количества углерода (около 60% и более) образуется светящее пламя, содержащее большое количество копоти.

Изменяя условия горения, можно изменить характер пламени. Светящееся пламя становится несветящимся, если внутрь его вводить кислород или воздух. Коптящее пламя при этом переходит в ярко светящее без образования копоти. Например, бензол на воздухе горит темно-красным, сильно коптящим пламенем, а в смеси с кислородом — ярко-белым пламенем без копоти.

Цвет пламени органических веществ определяется присутствием в нем твердых частиц углерода. Если вместо углерода вводить в пламя частицы других твердых веществ, пламя приобретает свойственный им цвет. Так, если в несветящее пламя метилового спирта ввести соль стронция, то пламя окрасится в красный цвет, при введении соли меди — в синий или зеленый. Вводимая в пламя соль диссоциирует, и образующиеся молекулы твердых тел или атомов металлов излучают характерные для них лучи.

Высота диффузионного пламени зависит от многих причин и прежде всего от скорости движения горючих паров и газов. Когда скорость движения потока горючих газов ниже критической, т. е. находится в ламинарной области, высота пламени прямо пропорциональна скорости потока (рис. 15, схемы 1, 2, 3). Однако такое пламя образуется только при очень малой площади горения и малых поперечных сечениях потока газов. Это бывает у таких очагов горения, как газовая горелка, свеча и другие. Например, средняя скорость вступления воздуха в пламя свечи не превышает величины 0,5 м/сек, что соответствует значениям критерия Рейнольдса 200—300. Эти величины значительно меньше критических

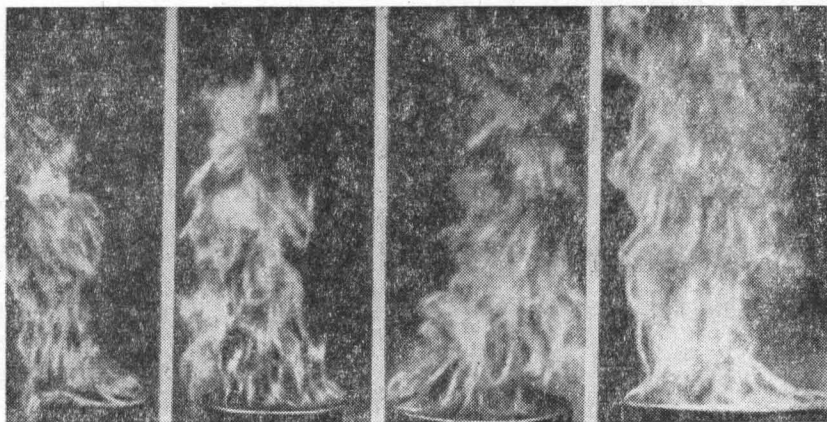


Рис. 16. Фотоснимки пламени автобензина, сгоравшего в резервуарах различных размеров.

значений, и, следовательно, горение свечи лежит в ламинарной области. В этой области смешение горючих паров и газов с воздухом осуществляется молекулярной диффузией, поэтому высота пламени зависит также от коэффициента диффузии газов. Чем больше коэффициент диффузии, тем меньше высота пламени. При увеличении скорости движения паров и газов высота пламени увеличивается, пока не будет достигнута критическая скорость. Вершина пламени при этом становится неустойчивой и начинает пульсировать (см. рис. 15, схема 4). При дальнейшем возрастании скорости ламинарное течение нарушается и образуется турбулентное (см. рис. 15, схемы 5, 6 и далее).

При турбулизации потока возникающая пульсационная скорость начинает изменять ровную поверхность пламени, и оно как бы разбивается на отдельные объемы. При этом чем больше скорость потока газов и паров, тем ближе к поверхности горючего начинается турбулизация. Такое изменение формы пламени ведет к увеличению суммарной поверхности его и, следовательно, к уве-

личению скорости горения. Увеличение же скорости горения скажется на уменьшении высоты пламени. На пожарах горение осуществляется в турбулентном потоке.

При горении бензина, керосина и других жидкостей в резервуарах особенно хорошо видны дробление газового потока на отдельные объемы и сгорание каждого из них в отдельности.

На рис. 16 показаны фотографии турбулентного пламени автобензина при горении его в небольших по диаметру резервуарах. На фотографии отчетливо видны отдельные вихры и отрыв их от общего факела.

ЗАДАЧИ

1. Смесь воздуха с парами ацетона при температуре 20° поступает на рекуперационную установку, где охлаждается до содержания паров ацетона 40 мм рт. ст. Определить, на сколько градусов нужно охладить смесь и на сколько миллиметров при этом изменится парциальное давление паров ацетона, если во взятой смеси парциальное давление азота было 553 мм рт. ст.

2. Смесь воздуха с парами этилацетата при 20° и давлении 760 мм рт. ст. сжимается в компрессоре до 6 ат. Определить, на сколько мм рт. ст. изменится парциальное давление паров этилацетата после сжатия, если температура смеси остается без изменения, а концентрация паров до сжатия была 2,9 объемных процентов.

3. Смесь воздуха с парами бензина становится взрывчатой, если парциальное давление паров в ней равно 20 мм рт. ст. Определить, при каком давлении смесь воздуха с парами бензина будет взрывчатой, если давление смеси 760 мм рт. ст., а парциальное давление азота в ней 596,5 мм рт. ст.

4. Определить концентрацию насыщенных паров толуола при 18°C и давлении 768 мм рт. ст. в объемных процентах и г/л.

5. Наименьшая концентрация паров метилового спирта, способная воспламеняться, в одной книге указана равной 5,5%, а в другой — 73,3 г/м³. Сравнить эти концентрации при температуре 20° и давлении 760 мм рт. ст. и указать, какая из них больше.

6. Смесь паров этилацетата с воздухом имеет парциальное давление кислорода 145 мм рт. ст. Определить концентрацию паров этилацетата в этой смеси в объемных процентах, если общее давление смеси 765 мм рт. ст.

7. Парциальное давление азота в смеси воздуха с парами бензина равно 611,62 мм рт. ст. Определить концентрацию паров бензина в этой смеси в объемных процентах, если общее давление смеси равно 790 мм рт. ст.

8. Резервуар объемом 10 м³ с бензолом находится в подвальном помещении объемом 120 м³. Резервуар заполнен наполовину. Определить концентрацию паров бензола в воздухе помещения после наполнения резервуара, если смесь воздуха с парами из

резервуара выходит в помещение. Температура бензола 10° , давление 760 мм рт. ст.

9. Бочки после слива сероуглерода заполняются водой. Определить, какой объем взрывчатой смеси может дать бочка емкостью 200 л, если при наполнении ее водой в ней находились насыщенные пары сероуглерода при температуре 10° ; наименьшая взрывчатая концентрация равна 32 г/м^3 . Общее давление 760 мм рт. ст.

10. Определить объем воздуха при 20° и давлении 760 мм рт. ст., необходимый для горения 5 кг ацетона.

11. В печи горело 8 кг дров состава: C^p —48%, H^p —5%, O^p —40%, N^p —2%, W^p —5%. Определить объем воздуха (при 15° и давлении 750 мм рт. ст.), необходимый для горения дров.

12. Определить (в кг) количество этилового спирта, которое может сгореть в помещении объемом 50 м^3 , если горение прекращается при содержании в воздухе 15% кислорода.

13. В комнатной печи было сожжено 10 кг дров состава, C^p —46%, H^p —6,0%, O^p —37,0%, N^p —2,0%, W^p —9%. Определить кратность обмена воздуха в комнате при топке печи, если объем комнаты 40 м^3 , а коэффициент избытка воздуха $\alpha=1,4$.

14. В сушилке каменного угля на пылеприготовительной установке произошел взрыв пыли каменного угля. Определить возможность полного горения пыли и величину избытка или недостатка воздуха на 1 кг пыли, если концентрации ее была 125 г/м^3 . Состав пыли: C^p —66%, H^p —4,4%, O^p —8%, N^p —2%, S^p —1,6%, W^p —13%, A^p —5%.

15. Произошел взрыв при приготовлении сахарной пудры. Определить коэффициент избытка воздуха при горении пыли, если концентрация ее была 90 г/м^3 .

16. В плотно закрывающейся огнестойкой сушилке древесины объемом 140 м^3 возник пожар. Определить, какое количество древесины (в м^3) может сгореть, если объем загруженной древесины 45 м^3 , объемный вес ее 500 кг/м^3 , состав C^p —49%, H^p —5%, O^p —40%, N^p —2%, W^p —4%. Горение прекращается при содержании в воздухе 16% кислорода.

17. В комнате размером $5 \times 4 \text{ м}$ сгорел деревянный пол, состоявший из досок толщиной 5 см. Определить количество воздуха, пошедшего на горение пола, если состав древесины: C^p —46%, H^p —6%, O^p —42%, N^p —3%, W^p —3%. Объемный вес древесины 500 кг/м^3 , $\alpha=1,8$.

18. Определить количество и состав (в м^3) сухих продуктов сгорания 1 кг каменного угля при $\alpha=1,6$. Состав угля: C^p —69,8%, H^p —4,6%, O^p —8,2%, S^p —1,2%, W^p —10%, золы—6,2%.

19. Горение дров в комнатной печи происходит с избытком воздуха, $\alpha=1,8$. Определить количество и состав (в %) сухих продуктов сгорания 1 кг дров при 20°C и давлении 760 мм рт. ст. Состав дров: C^p —46%, H^p —5%, O^p —40%, N^p —2%, W^p —7%.

20. Водяной технический газ состава CO —40%, H_2 —50%, CO_2 —4,5%, N_2 —5%, CH_4 —0,5% сгорает в теоретически необходимом

количестве воздуха. Определить количество и состав (в м^3) сухих продуктов сгорания 1 м^3 этого газа.

21. На пожаре нефтяного резервуара была взята проба сухих продуктов полного сгорания следующего состава: N_2 —85%, O_2 —8,5% и CO_2 —6,5%. Определить состав горючего вещества и коэффициент избытка воздуха α , если нефть не содержала азота и кислорода.

22. Определить состав каменноугольной пыли и количество воздуха, необходимого для горения 100 г ее, если влажные продукты сгорания состоят из 191,4 г CO_2 ; 117,4 г H_2O ; 684,8 г N_2 . Пыль азота не содержала.

23. Анализ продуктов сгорания, взятых на пожаре, показал содержание в них CO_2 —8,44%, H_2O —7,06%, O_2 —8,34%, N_2 —76,16%. Определить коэффициент избытка воздуха при горении на пожаре, если горючее азота не содержало.

24. Определить количество ацетона, которое может сгореть в помещении объемом 50 м^3 , если горение прекращается в воздухе при 15% объемных продуктов горения.

25. В огнестойкой сушилке объемом 1200 м^3 возник пожар. В сушилке находилось 4 м^3 клеенки. Определить, какое количество клеенки может сгореть, если тушение производить путем плотного закрытия сушилки. Горючий состав клеенки: С—52%, Н—10%, О—38% весовых. Горение прекращается при содержании в воздухе 15% кислорода.

26. Определить теплотворную способность черного пороха состава: KNO_3 —74,8%, С—13,3%, S—11,9%.

27. Определить теплотворную способность смеси состава: 25,87% сахара и 74,13% бертолетовой соли, если теплота образования сахара равна 533,2 ккал/моль.

28. Определить низшую теплотворную способность керосина состава: С—85,28%, Н—14,12%, О—0,6%.

29. Определить высшую теплотворную способность доменного газа состава: CO_2 —9%, СО—31%, CH_4 —0,3%, H_2 —2%, N_2 —57,7%.

30. Продукты горения 1 г·моля вещества состоят из 134,4 л CO_2 ; 67,2 л H_2O и 631,68 л N_2 . Определить высшую теплотворную способность вещества, если теплота его образования 43,2 ккал/моль, а молекулярный вес 78.

31. Продукты горения 1 кг каменного угля при $\alpha=1,65$ содержат CO_2 —1,3 м^3 , H_2O —0,52 м^3 , O_2 —1 м^3 , N_2 —9,4 м^3 . Определить высшую теплотворную способность каменного угля, если азота в нем не содержалось.

32. Определить низшую теплотворную способность светильного газа состава: CO_2 —3%, СО—8%, CH_4 —35%, H_2 —48%, N_2 —3%, C_2H_6 —3%.

33. Определить температуру горения метана при $\alpha=1,5$.

34. Определить температуру горения окиси углерода при $\alpha=1,9$.

35. Определить температуру горения ацетона при $\alpha=1,4$.

36. Определить температуру горения водяного газа состава:

CO_2 —5%, CO —35%, H_2 —50%, CH_4 —4%, N_2 —6%. Коэффициент избытка воздуха $\alpha=1,5$.

37. Определить температуру горения доменного газа состава: CO_2 —12,4%, CO —27,5%, CH_4 —0,5%, H_2 —2,4%, N_2 —57,2%. Коэффициент избытка воздуха 1,2.

38. На пожаре нефтяного резервуара было найдено, что горение нефти происходило при $\alpha=1,7$. Определить теоретическую температуру горения нефти, если ее состав: C^p —84%, H^p —14%, S^p —1%, N^p —1%.

39. Определить температуру горения дерева состава: C^p —41,5%, H^p —6%, O^p —43%, N^p —2%, W^p —7,5% при $\alpha=1,5$.

40. Каменный уголь состава: C^p —73,9%, H^p —4,8%, O^p —8,2%, N^p —1,1%, S^p —1,5%, W^p —6%, золы—4,5% сжигается в топке с полуторным (против теоретического) количеством воздуха. Температура отходящих газов 300° , а окружающего воздуха 0° . Определить, сколько процентов тепла, выделяющегося при сгорании угля, выносится отходящими газами. Теплоемкость газов при 300° : CO_2 , SO_2 —0,449, H_2O —0,374, N_2 —0,312 ккал/м³ град.

Если известны зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ и температурная зависимость константы скорости реакции, можно написать общее выражение для скорости реакции любого порядка:

$$W = \frac{dc}{d\tau} = K_0 C^{\nu} e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (25)$$

где C^{ν} — молярная концентрация реагирующих веществ для реакции любого порядка.

§ 9. Энергия активации

В смеси горючих паров или газов с воздухом уже при обыкновенной температуре число столкновений молекул горючего вещества с молекулами кислорода очень велико, однако реакции между ними не наблюдается. При

температуре значительно выше обычной число столкновений реагирующих молекул в 1 сек. значительно больше числа фактически вступивших в реакцию за это время. Опыты по изучению распада иодистоводородного газа при 483° показали, что число распадающихся молекул в $3 \cdot 10^{17}$ раз меньше числа столкновений молекул. Для объяснения этого обстоятельства Аррениус предложил теорию, согласно которой в реакцию вступают не все сталкивающиеся молекулы, а только те,

у которых сумма энергий равна или превосходит некоторую определенную величину E , называемую энергией активации.

Такое предположение вполне естественно, так как для возникновения химической реакции необходимо, чтобы связи между атомами или группами атомов реагирующих молекул были ослаблены или даже разорваны. Без этого условия невозможны перегруппировка атомов и создание новых молекул. Ослабление же внутренних связей молекул или их разрыв становится возможным, когда молекулы обладают некоторой избыточной энергией.

На рис. 17 показано изменение потенциальной энергии реагирующей системы. Исходные вещества имеют запас энергии, характеризующийся на схеме состоянием I . Для того чтобы молекулы исходных веществ вступили в соединение, они должны иметь минимальный запас энергии, показанный на схеме уровнем K .

Разность между уровнями K и I представляет собой энергию активации E_1 прямой реакции. В результате реакции общий запас

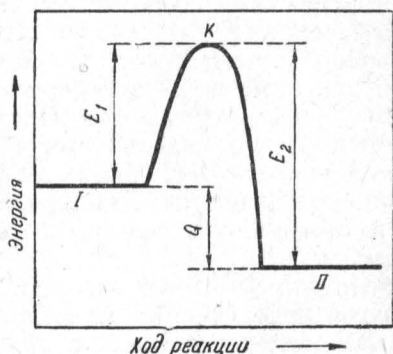


Рис. 17. Изменение потенциальной энергии реагирующей системы.

энергии образовавшихся продуктов стал значительно меньше запаса энергии исходных веществ. Этот уровень на схеме показан состоянием *II*. Разность между уровнями *K* и *II* составляет энергию активации обратной реакции E_2 . Из схемы видно также, что тепловой эффект реакции Q равен разности между общим запасом энергии исходных веществ и конечных продуктов*. При нагревании смеси горючего газа с воздухом могут появиться активные молекулы двух видов. Первый вид — это быстро движущиеся молекулы, имеющие кинетическую энергию, равную или превышающую энергию активации. При столкновении таких молекул ослабляются связи между атомами и становится возможной реакция с образованием новых молекул.

Второй вид активных частиц — свободные атомы или радикалы, образующиеся в результате термического распада молекул. Имеющийся в таких частицах свободный электрон обуславливает энергичное присоединение их к молекулам с образованием новых веществ.

Образование свободных атомов может происходить под действием световой энергии. Примером этого служит реакция хлора с водородом. Известно, что смесь равных объемов водорода и хлора, приготовленная в темноте, не вступает в реакцию, но будучи освещена солнечным светом или светом вспышки магния — взрывается. При освещении этой смеси молекулы хлора, воспринимая лучи определенной длины, распадаются на атомы, которые энергично соединяются с водородом. На активизации галоидных солей серебра под действием световой энергии основана фотография.

Помимо быстрых молекул, атомов и радикалов, существует и другой вид активных молекул. Так, при подводе энергии к молекулам некоторых веществ происходит перевод одного из периферических электронов с нормальной орбиты на орбиту с большой потенциальной энергией. Такие молекулы называются возбужденными, они могут легко вступать в реакцию и относятся также к активным.

Энергия, приданная молекулам реагирующего вещества для перехода их в активное состояние, не теряется в процессе реакции, а выделяется полностью или частично при переходе к конечным продуктам. Из схемы (см. рис. 17) видно, что при экзотермической реакции энергия, затраченная на перевод продуктов из состояния *I* в активное состояние *K*, затем полностью выделяется при образовании продукта с состоянием *II*.

Чем меньше энергия активации, тем легче реакция начинается и протекает. Так, энергия активации реакции $\text{H}_2 + \text{O}_2$ равна 1800 кал/моль, а при реакции $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ равна 41 000 кал/моль. Видно, что первая реакция должна возникать при более низкой

* Активация молекул может происходить под действием различного рода энергии. Так, молекулы некоторых веществ активируются под действием химической энергии, других — под действием световой, но молекулы наибольшего числа веществ активируются под действием тепловой энергии.

температуре. Такое положение подтверждается температурами самовоспламенения этих газов.

Из всего сказанного можно сделать вывод, что для возникновения любой реакции, в том числе и реакции окисления, необходимо, чтобы молекулы реагирующих веществ перешли в активное состояние. При возникновении реакции окисления и горения этот переход происходит при подводе к реагирующим веществам тепловой энергии, т. е. при нагревании.

§ 10. Перекисная теория окисления

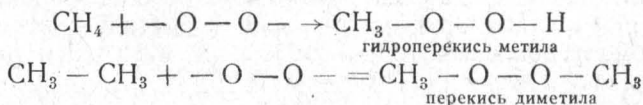
А. Н. Бах и К. Энглер одновременно, независимо друг от друга предложили перекисную теорию окисления, которая применима к окислению горючих веществ. Согласно этой теории в горючих смесях, в которых реакции окисления не возникают при низкой температуре, окисление происходит при их нагревании. Чем большей энергией обладает молекула, тем менее прочны в ней связи между атомами. При определенном запасе энергии эти связи разрываются и молекула распадается на отдельные атомы или радикалы, из которых создаются новые молекулы. На этом свойстве внутримолекулярных связей основано получение целого ряда веществ. Так, крупные молекулы углеводородов в нефти при нагревании распадаются на более мелкие, давая большой выход из нефти бензина (крекинг). Известняк при нагревании также распадается, образуя окись кальция (негашеную известь) и углекислый газ.

Такие же явления со связями между атомами протекают и при нагревании горючих смесей. При этом наиболее вероятно, что активации подвергаются молекулы кислорода.

А. Н. Бах считает, что активация кислорода происходит путем разрыва одной связи между атомами, так как в этом случае требуется меньше энергии, чем для диссоциации молекулы кислорода на свободные атомы:



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



Образующиеся при этом перекиси и гидроперекиси являются первичными продуктами окисления горючих веществ.

В настоящее время доказано, что окисление разнообразнейших типов углеводородов сопровождается образованием перекисей. Исследования проводились с насыщенными и ненасыщенными углеводородами, имеющими нормальное строение и изостроение.

с циклическими и ароматическими углеводородами, и во всех случаях было обнаружено образование более или менее значительных количеств перекисных соединений.

Органические перекиси обычно рассматривают как производные перекиси водорода $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, в которой один или оба атома водорода замещены радикалами. Если в перекиси водорода один атом водорода замещен радикалом, такие перекисные соединения называются гидроперекисями:



При замещении двух атомов водорода радикалами получают соединения, называемые перекисями:



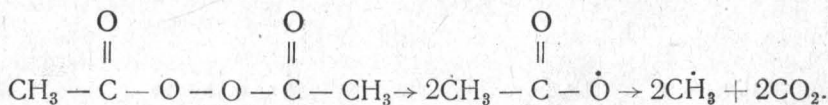
В табл. 20 приведены формулы, молекулярный вес и температура кипения некоторых простейших гидроперекисей и перекисей.

Таблица 20

Свойства и строение гидроперекисей и перекисей

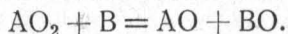
Наименование	Эмпирическая формула	Строение	Молекулярный вес	Температура кипения
Гидроперекись метила	CH_4O_2	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{O}-\text{H}$	48	38—40
Гидроперекись этила	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{O}-\text{H}$	62,1	41—42
Диметилперекись	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{O}-\text{CH}_3$	62,1	13,5
Диэтилперекись	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	90,1	64
Гидроперекись параксилола	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\langle \text{---} \rangle - \text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	138,2	51

Первичные продукты окисления горючих веществ — перекиси и гидроперекиси — существуют очень непродолжительное время. Благодаря высокой чувствительности к нагреванию и механическим воздействиям, они легко распадаются с образованием новых веществ или радикалов. Так, перекись ацетила распадается в растворе на углекислый газ и свободный метильный радикал:



Образующиеся при распаде перекисей радикалы являются активными центрами реакций, в результате которых образуются конечные продукты окисления.

Перекиси могут окислять не только исходное вещество А по схеме $\text{AO}_2 + \text{A} = 2\text{AO}$, но и другие вещества, которые при условиях, необходимых для окисления вещества А не окисляются.

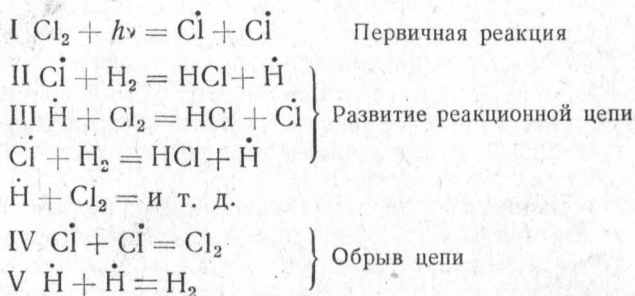


Такое окисление называется сопряженным или индуцированным.

Таким образом, перекисная теория окисления поясняет химическую сторону механизма возникновения процесса окисления горючих веществ и получение первичных продуктов, которые при этом возникают. Она хорошо согласуется с экспериментальными наблюдениями и позволяет предусмотреть меры борьбы с рядом вредных явлений, протекающих при хранении и использовании горючих веществ.

§ 11. Цепная теория окисления

Впервые представление о цепной реакции появилось в 1913 г., когда Боденштейн установил высокий квантовый выход фотохимической реакции водорода с хлором, что находилось в явном противоречии с существующими в то время понятиями. Исследования Боденштейна, а затем Нернста, показали что при освещении смеси водорода и хлора молекула хлора, поглощая квант световой энергии $h\nu$, распадается на атомы. Атомы хлора вступают в соединение с водородом, в результате чего происходит взрыв смеси. Активация одной молекулы хлора должна была бы вызвать образование двух молекул HCl , однако опыты показывают, что при этом образуется 100 000 молекул хлористого водорода. Это можно объяснить, если предположить, что при взаимодействии атома хлора с водородом образуется продукт, который, вступая во вторичные реакции, вновь возрождается, и может продолжать реакцию. Этому предположению отвечает такая схема реакции:



По этой схеме активация одной молекулы хлора (I) вызывает появление двух атомов хлора — двух активных центров цепной реакции. Каждый из атомов хлора ведет свою цепную реакцию, в которой активный центр непрерывно восстанавливается (II, III). Такая реакция может продолжаться до тех пор, пока существуют

реагирующие вещества или пока не произойдет обрыв цепи. Обрыв цепи может происходить при столкновении атомов хлора (IV) или атомов водорода (V) и образовании из них молекул, или при столкновении активных центров со стенкой сосуда.

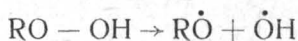
В 1926 г. сотрудники Н. Н. Семенова — Ю. Б. Харитон и З. Вальта [11], изучая свечение паров фосфора в присутствии кислорода при низких давлениях, обнаружили, что при пуске кислорода в откачиваемый сосуд наступает свечение не сразу, а по достижении определенного критического давления кислорода. Дальнейшие опыты показали, что при давлениях кислорода ниже критического реакция между фосфором и кислородом практически не идет, а при давлениях выше критического начинает бурно развиваться. Такое же изменение скорости реакции наблюдалось в результате добавления инертного газа или при малом изменении диаметра сосуда. Все эти факты резко противоречат существующим представлениям о скорости реакции как величине, непрерывно изменяющейся от изменения давления, температуры и концентрации. Н. Н. Семенов объяснил явления резкого перехода от практически полной инертности химической системы к бурно развивающемуся процессу тем, что реакция кислорода с парами фосфора является цепной, причем цепи обрываются при соударении ведущих реакцию атомов и радикалов со стенками реакционного сосуда. Тогда отсутствие реакции при малых давлениях вызвано тем, что активные частицы, легко достигая стенок сосуда, гибнут, в результате чего происходит обрыв цепи. То же явление наблюдается в химической системе при малом диаметре сосуда.

Возникновение реакции при введении в этот сосуд инертного газа объясняется тем, что молекулы его препятствуют доступу активных частиц к стенкам сосуда, уменьшают число обрывов в цепи и тем самым дают возможность реакции бурно развиваться.

Эти и многие другие факты привели к созданию теории разветвленных цепных реакций. Создателю этой теории Н. Н. Семёнову в 1956 г. была присуждена Нобелевская премия.

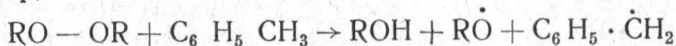
Цепные реакции лежат в основе многих химических процессов, в том числе окисления и горения. Цепная теория окисления не противоречит рассмотренной ранее перекисной теории окисления, она лишь дополняет и развивает ее.

Если перекисная теория показывает, как совершается начальный акт окисления и образуется перекись или гидроперекись, то цепная теория показывает, как нестойкие по природе перекиси и гидроперекиси в результате термического распада образуют активные частицы — радикалы, являющиеся возбудителями цепных реакций окисления:



Как показывают схемы, при распаде молекулы перекиси или гидроперекиси образуется не менее двух радикалов, каждый из которых начинает самостоятельно цепь реакции.

Перекиси и гидроперекиси образуют радикалы не только в результате термического распада. Часто их термический распад является энергетически менее выгодным, чем взаимодействие с различными соединениями. Это обычно происходит в тех случаях, когда в результате соединения образуются стабильные радикалы (например, бензольного типа):



Таким образом, перекиси и гидроперекиси являются одним из источников радикалов, образование которых ведет к возникновению цепных реакций окисления.

Значительное количество радикалов образуется также при электрическом разряде. Электрический разряд, например, в парах бензола вызывает образование следующих радикалов: $\text{C}_6\text{H}_4\cdot$, $\text{C}_6\text{H}_2\cdot$, $\text{C}_6\cdot$, $\text{C}_5\text{H}_3\cdot$, $\text{CH}_2\cdot$, $\text{CH}\cdot$ и $\dot{\text{C}}$. Безотказность воспламенения газовых смесей при электрическом разряде является следствием образования большого количества активных центров.

Высокая реакционная способность радикалов и атомов объясняется малой энергией активации их реакций. Например, для реакции $\dot{\text{O}}\text{H} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}\cdot$ энергия активации около 6 ккал/моль, для реакции $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_6$ — около 3 ккал/моль,

для реакций $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{C}_6\text{H}_6$ — 5,6 ккал/моль и т. д. Указанные энергии активации близки к энергиям активации атомных реакций.

Цепные реакции могут иметь разветвляющиеся и неразветвляющиеся цепи. Типичной реакцией с неразветвляющейся цепью является взаимодействие хлора с водородом. Активными центрами этой реакции служат чередующиеся атомы хлора и водорода. При реагировании атома хлора образуется один атом водорода, так же как при реагировании атома водорода образуется один атом хлора.

В неразветвляющихся цепях реакция активного центра вызывает появление только одного нового активного центра, поэтому реакция может продолжаться, но не ускоряться.

В реакциях с разветвляющимися цепями при взаимодействии активного центра могут получаться два новых центра.

Один из новых активных центров будет продолжать цепь, а второй — начинать новую. Схема такой разветвляющейся цепи изображена на рис. 18. Примером разветвляющейся реакции может служить реакция водорода с кислородом, если механизм ее изобразить следующей схемой:

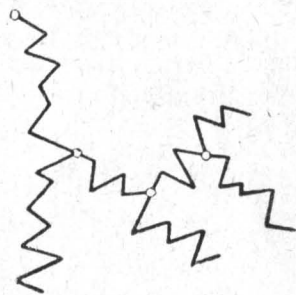
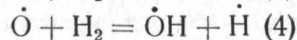
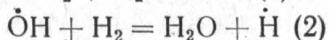
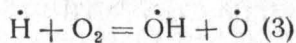
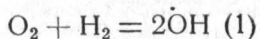


Рис. 18. Схема разветвляющейся цепи.

Цепь

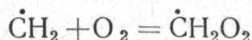
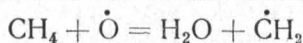
Разветвление



В результате реакции (3) и (4) образуются по два активных центра; следовательно, при этих реакциях цепь разветвляется.

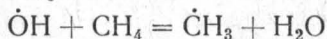
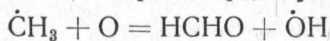
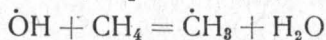
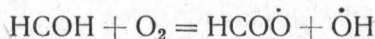
В настоящее время нет твердо установленных схем механизма окисления большинства горючих веществ. Только механизм окисления водорода с хлором и кислородом наиболее широко изучен и может считаться достоверным. В большинстве схем окисления цепная реакция начинается с взаимодействия свободного радикала или атома. Радикал, обладая свободной валентностью, легко входит в реакцию с молекулой исходного вещества, образуя другой свободный радикал. Последний вновь вступает в реакцию с другим исходным веществом, и таким образом создается цепь превращений, продолжающаяся до момента обрыва цепи. Так, для метана были предложены следующие схемы механизма окисления:

а) при образовании в смеси атома кислорода:



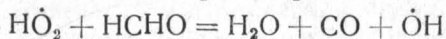
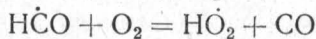
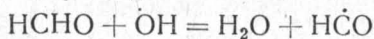
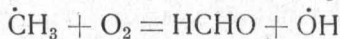
И т. д.

б) при образовании в смеси альдегида:



И т. д.

в) при образовании в смеси радикала OH:



И т. д.

Не приводя здесь схем окисления других углеводородов, можно сказать, что большинство реакций окисления горючих веществ идет не прямым путем, а через промежуточные стадии, развиваясь целиком или на отдельных этапах по цепному механизму. Промежуточными продуктами цепных реакций окисления являются не целые молекулы, а их осколки — свободные радикалы и атомы.

§ 12. Начальная температура окисления

Начальная температура окисления горючих веществ зависит от структуры их молекул и молекулярного веса. Так, в каждом гомологическом ряду начальная температура окисления гомологов понижается с увеличением их молекулярного веса.

Из предельных углеводородов наиболее устойчивым к окислению является метан. Только при температуре выше 400° происходит его окисление. Среди продуктов окисления метана обнаружены муравьиный альдегид, муравьиная кислота и водород.

Этан энергично окисляется уже при 400° , а нормальный октан—при 250° . В продуктах окисления этана обнаружены не только те вещества, которые получаются при непосредственном его окислении, т. е. этиловый спирт, ацетальдегид, но и вещества, получившиеся в результате термического распада продуктов окисления этана.

При окислении углеводородов с более высоким молекулярным весом это явление проявляется еще в большей степени. Чем выше молекулярный вес окисляемых углеводородов, тем меньше образуется кислородосодержащих веществ с тем же углеродным скелетом, что и у исходного углеводорода. Объясняется это не термическим распадом самого окисляемого углеводорода, а образованием в процессе окисления углеводорода нестойких соединений с последующим их разложением.

Углеводороды изостроения окисляются труднее, чем нормальные. Опыты по окислению различных изомеров октана показали, что нормальный октан начинает окисляться при более низких температурах, чем его изомеры. Чем разветвленнее углеродный скелет молекулы, тем труднее она окисляется. Если нормальный октан начинает окисляться при 250° , то его изомер, 2, 2, 4—триметилпентан в аналогичных условиях начинает окисляться при температуре выше 500° .

Ранее предполагали, что окисление предельных углеводородов начинается с конечного углеродного атома наиболее длинной углеродной цепи.

Как показали исследования, это предположение не подтверждается [12]. В продуктах окисления, например, нормального гептана при всех температурах опыта обнаружены альдегиды и другие соединения, преимущественно с меньшей углеродной цепью, чем у гептана. Наличие кетонов в этих продуктах также показывает, что окисление углеводородов начинается не с крайнего углеродного атома.

Обширные исследования процессов окисления различных органических соединений, проведенные в Советском Союзе [10], дают возможность сделать заключение о том, что молекулярный кислород при окислении предельных углеводородов первоначально присоединяется только по C—H связям с образованием гидроперекисей. При этом из всех C—H связей у большинства углеводородов легче всего окисляется третичная C—H группа.

Окисление непредельных углеводородов протекает при более высоких температурах, чем предельных, хотя они и имеют двойную связь.

Исследования процессов окисления [12] показали, что при окислении непредельных углеводородов кислород не включается по месту разрыва двойной связи, как предполагали ранее, а так же, как и у предельных углеводородов, действует на С—Н связь.

Окисление ароматических углеводородов происходит при более высоких температурах, чем предельных и непредельных, содержащих то же число углеродных атомов в молекуле.

Окисление бензола происходит при температуре выше 500°, а гексана—при 300°.

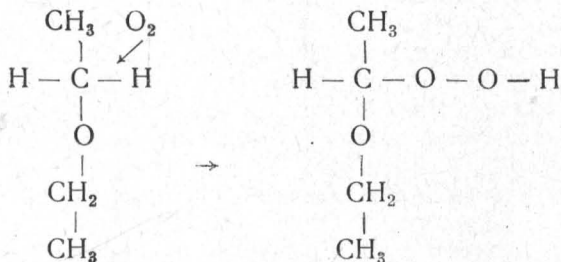
Ароматические углеводороды с боковой цепью окисляются при более низкой температуре.

Кислородосодержащие органические соединения окисляются обычно при более низких температурах, чем предельные углеводороды с тем же количеством углеродных атомов в молекуле. Как известно из органической химии, окисление органических соединений в первую очередь и легче всего начинается по месту связи с кислородом.

Это достаточно резко выражено у продуктов окисления бензола. При нормальной температуре бензол (C_6H_6) не способен присоединять кислород; оксibenзол (C_6H_6O) проявляет эту способность слабо; диоксibenзол ($C_6H_6O_2$) сильно, а триоксibenзол ($C_6H_6O_3$)—очень сильно. На свойстве триоксibenзола (пирогаллол) интенсивно соединяться с кислородом основано его применение в газовом анализе.

Диэтиловый эфир способен окисляться на воздухе под действием света. Образующаяся при окислении эфира гидроперекись нередко является причиной самовоспламенения при его переливании.

Образование гидроперекиси при окислении эфира происходит по следующей схеме:



На рис. 19 показаны результаты опытов [10] по окислению изопропилового эфира на солнечном свету. Окисление эфира происходило в стеклянной бутылке на открытом воздухе при температуре 16—28°С. Как видно из графика, концентрация перекиси в эфире растет со временем.

Таким образом, начальная температура окисления горючих

веществ неодинакова и зависит как от энергии связи между различными атомами в молекуле, так и от молекулярного веса.

Вещества, начальная температура окисления которых низкая,

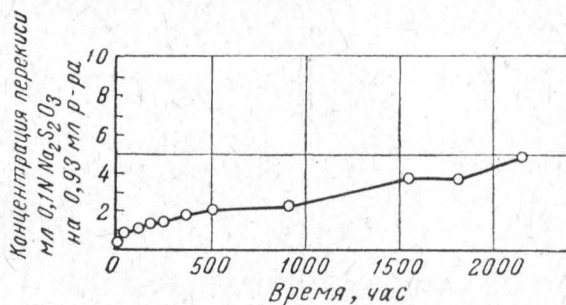


Рис. 19. Окисление изопропилового эфира на солнечном свету.

представляют наибольшую опасность, ибо некоторые из них способны в процессе окисления самонагреваться, что иногда ведет к возникновению горения.

Глава III

САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ

§ 13. Тепловое и цепное самовоспламенение

Процесс окисления горючих веществ при определенных условиях переходит в горение. Причины этого перехода давно интересовали ученых.

Усилиями многих ученых, и главным образом советских, это явление было изучено и найдены условия его возникновения и протекания. Как показали исследования, переход медленной реакции окисления в бурную реакцию горения происходит при определенных условиях, в результате которых реакция окисления получает возможность самопроизвольно ускоряться. Процесс ускорения реакции окисления и переход ее в горение был назван самовоспламенением.

Самовоспламенение может быть тепловое и цепное. При тепловом самовоспламенении причиной ускорения реакции окисления и возникновения горения является теплота, выделяющаяся при окислении горючих веществ, а при цепном — разветвление цепей. В природе чаще всего горение возникает в результате теплового самовоспламенения, хотя само химическое превращение при этом может протекать в виде цепных реакций.

Понятие о тепловом и цепном самовоспламенении впервые было установлено Н. Н. Семеновым [11]. Его тепловая теория самовоспламенения была в дальнейшем детально обоснована О. М. Тодесом и Д. А. Франк-Каменецким и получила всеобщее признание. Рассмотрим ее на примере самовоспламенения смеси горючих паров или газов с воздухом.

При низкой температуре T_0 (например, 20°) реакция между горючим и кислородом воздуха в смеси практически не протекает, так как отсутствуют активные молекулы кислорода. Для того чтобы они появились и началась реакция окисления, нужно смесь нагреть до более высокой температуры (например, T_1). Для этого поместим сосуд со смесью в среду, имеющую температуру T_1 (рис. 20, а). Через некоторое время сосуд и смесь в нем нагреются до температуры T_1 (рис. 20, б) и в смеси возникнет про-

цесс окисления с выделением тепла. Количество тепла, выделяющееся в единицу времени, т. е. скорость выделения тепла q_1 , определяется величиной теплоты горения смеси QV и скоростью реакции окисления W по формуле:

$$q_1 = QVW,$$

где: q_1 — количество тепла, выделяющееся в единицу времени в ккал/сек;

W — скорость реакции в моль/сек · см³;

Q — тепловой эффект реакции в ккал/моль;

V — объем горючей смеси в см³.

T_1

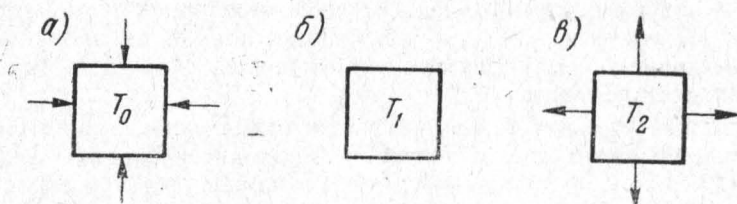


Рис. 20. Схема, поясняющая процесс самовоспламенения горючей смеси:

а — нагрев смеси за счет подводимой к ней тепловой энергии; б — теплое равновесие; в — самонагревание смеси и отвод от нее тепла в окружающую среду.

Подставляя значение скорости реакции из уравнения (25), получим:

$$q_1 = QVK_0 C^x e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (26)$$

Выделившаяся теплота передается горючей смеси, и последняя нагревается, например, до температуры T_2 (рис. 20, в). Однако, как только температура смеси превысит температуру стенок сосуда и внешней среды хотя бы на один градус, начнется теплоотвод от смеси к стенкам сосуда и дальше к внешней среде. Количество отводимого тепла в единицу времени в первом приближении можно считать пропорциональным разности температур смеси и стенок сосуда:

$$q_2 = \alpha S (T - T_s), \quad (27)$$

где: q_2 — количество тепла, отводимое от смеси в единицу времени в ккал/сек;

α — коэффициент теплоотдачи от газа стенке в ккал/м² · град · сек;

S — общая поверхность стенок сосуда в м²;

T — температура смеси;

T_s — температура стенок сосуда.

При создавшейся разности температур дальнейший нагрев смеси будет зависеть от соотношения скоростей тепловыделения и теплоотвода. Если $q_1 > q_2$, смесь, окисляясь, будет нагреваться, если же $q_1 = q_2$, смесь будет окисляться при какой-то постоянной температуре, при которой возникло это соотношение.

В нашем примере скорость выделения тепла за счет окисления смеси превышала скорость теплоотвода. Но с повышением температуры горючей смеси скорость выделения тепла и теплоотвода увеличивается не одинаково, а в соответствии с присущей каждой из них закону. Если при увеличении температуры смеси скорость теплоотвода растет быстрее, чем тепловыделение, при некоторой температуре смеси они становятся равными ($q_1 = q_2$) и дальнейший нагрев прекращается. Такое явление обычно наблюдается при малой скорости окисления горючего вещества или при большом теплоотводе. Например, в пленке масляной краски на окрашенной поверхности протекает процесс окисления ее и, следовательно, выделяется тепло, но нагревания пленки не наблюдается, так как происходит усиленный теплоотвод за счет очень большой поверхности пленки.

Стальные стружки и опилки также окисляются, происходит их разогрев, но часто этот разогрев не приводит к горению вследствие малой скорости окисления. Так и в нашем примере вследствие малой скорости окисления и, следовательно, небольшой скорости выделения тепла смесь нагрелась до температуры T_2 , и дальнейший нагрев прекратился вследствие того, что скорость выделения тепла стала равна скорости теплоотвода. Теперь, как только концентрация реагирующих веществ в смеси начнет уменьшаться, выделение тепла снизится и температура смеси упадет до T_1 .

Из сказанного видно, что процесс окисления горючей смеси, нагретой до температуры T_1 , не может перейти в горение вследствие малой скорости реакции.

Чтобы увеличить скорость окисления смеси, необходимо нагреть ее до более высокой температуры, чем T_1 . Возьмем новую порцию горючей смеси и нагреем ее до температуры T_3 . Поскольку температура $T_3 > T_1$, то и скорость выделения тепла при окислении смеси значительно повысится, скорость же теплоотвода при одинаковой разности температур останется постоянной, так как поверхность сосуда не изменилась. Это может привести к тому, что при температуре горючей смеси T_3 скорость выделения тепла постоянно будет превышать скорость теплоотвода и смесь получит возможность самонагреваться до высокой температуры. Когда температура смеси достигнет температуры горения, появится пламя и возникнет горение. Таким образом, условием возникновения теплового самовоспламенения, т. е. перехода медленной реакции окисления в горение, является превышение скорости выделения тепла в смеси над скоростью теплоотвода. При этом выделение тепла должно превышать теплоотвод при всех температурах смеси выше T_3 , вплоть до возникновения горения. Отсюда можно сделать вывод о том, что тепловым самовоспламенением называется

процесс возни-
нагревания T
выделения q_1
теплоотво-
Пред). По оси абсцисс отложим температуру стенки сосуда, а (рис. 21) ординат— скорость тепловыделения и теплоотвода. На по ос-
ике зависимость скорости тепловыделения q_1 от температуры граф-
изится кривой линией (уравне-
выр: 26), а теплоотвода q_2 — прямой
не авнение 27). При температуре
(уеси T_1 линия тепловыделения пе-
есекает линию теплоотвода в точ-
р

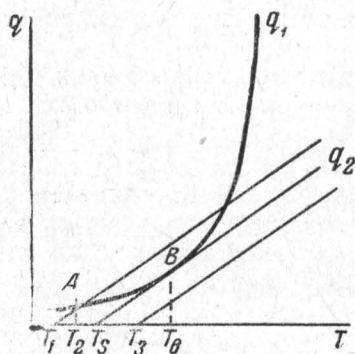


Рис. 21. Схема самовоспламе-
нения.

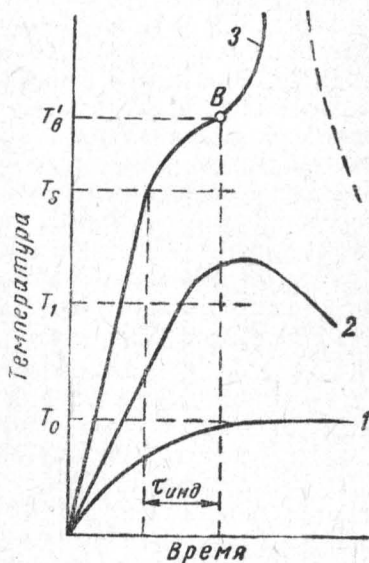


Рис. 22. График изменения
температуры горючих веществ
при нагревании.

е A , где они меняются местами. Если до точки пересечения линия тепловыделения шла выше линии теплоотвода, то после точки A ни идут наоборот. Это означает, что при температуре T_1 скорость выделения тепла за счет окисления смеси превышает скорость теплоотвода и смесь нагревается.

Когда температура смеси достигла температуры T_2 , скорость выделения тепла стала равной скорости теплоотвода и дальнейшее нагревание прекратилось. Теперь, если даже временно смесь нагревалась бы выше температуры T_2 , скорость теплоотвода оказалась бы больше скорости тепловыделения и смесь охладилась бы до T_2 .

Таким образом, нагрев смеси до температуры T_1 вызвал небольшой саморазогрев ее до температуры T_2 , после чего она начала охлаждаться, так как уменьшилась концентрация реагирующих веществ в сосуде.

Из сказанного видно, что процесс окисления горючей смеси

при температуре T_1 не может перейти в горение, так как нет условий самонагрева смеси до высоких температур. Чтобы увеличить скорость выделения тепла при окислении смеси и превысить скорость теплоотвода, необходимо нагреть смесь до более высокой температуры, чем T_1 (например, до T_3). Для этого при всех других равных условиях необходимо поместить сосуд со смесью в среду, имеющую температуру T_3 .

При повышении температуры окружающей среды кривая тепловыделения на графике останется в прежнем положении, а линия теплоотвода передвинется вправо. При температуре T_3 линия теплоотвода пройдет ниже линии тепловыделения, нигде не пересекая ее. Это значит, что скорость выделения тепла за счет окисления при температуре T_3 всегда больше скорости теплоотвода, и смесь при этой температуре способна самонагреваться до высокой температуры, при которой возникает горение.

Из графика видно, что возможность теплового самовоспламенения горючего вещества характеризуется расположением линии теплоотвода ниже линии тепловыделения.

Рассмотренный график теплового самовоспламенения можно представить в форме изменения температуры горючего вещества во времени (рис. 22).

Если горючее вещество поместить в воздух, нагретый температуры окисления (для некоторых веществ — ниже температуры разложения) температура вещества изменяется по кривой 1. Кривая 1 показывает, что температура вещества в этом медленно повышается и через некоторый промежуток времени новится равной температуре воздуха (T_0). При этом температура вещества не превышает температуры воздуха, т. е. горючее ведет себя при этих температурах подобно негорючим. Воздух будет нагрет выше температуры окисления вещества, температура вещества изменяется по кривой 2. Кривая 2 показывает, что температура горючего вещества, достигнув температуры воздуха, не становится равной ей, как в первом случае, а мается значительно выше, и достигнув максимума, начинается.

Такое изменение температуры объясняется выделением при окислении и превышением (до определенной температуры) скорости выделения тепла над скоростью теплоот-

Если температура воздуха будет еще выше (например T_3), изменение температуры вещества будет соответствовать кривой 3. Она показывает, что за счет тепла, выделяемого при окислении, температура вещества относительно медленно становится выше температуры воздуха и достигает точки В, после чего происходит быстрое нарастание температуры до температуры горения.

Рассмотренный процесс теплового самовоспламенения газовой смеси не является присущим только горючим газам. Он распространяется и на твердые вещества. По поведению газовых смесей, они при нагревании в присут-

воздуха окисляются с выделением тепла. Если скорость выделения тепла не превышает скорости теплоотвода ($q_1 = q_2$), самонагревание вещества не происходит. При условии превышения скорости выделения тепла над скоростью теплоотвода они самонагреваются (кривая 2, рис. 22). Процесс самонагревания твердых тел в отличие от самонагревания газовых смесей протекает значительно медленнее. Объясняется это сравнительно малой поверхностью окисления, значительной концентрацией горючего вещества в единице объема, малой скоростью теплоотвода, постепенным изменением свойств вещества и другими причинами.

Так же, как и в газовых смесях, процесс самонагревания твердых веществ, не переходя в самовоспламенение, может прекратиться.

При определенной начальной температуре веществ процесс самонагревания переходит в самовоспламенение, заканчивающееся для этих веществ свечением (тление) или образованием пламени.

§ 14. Закономерности изменения температуры самовоспламенения

Процесс самовоспламенения при всех постоянных условиях возникает при одной и той же температуре горючего вещества. Эта температура называется температурой самовоспламенения.

На графике (рис. 21) линия теплоотвода при температуре стенки сосуда T_s касается линии тепловыделения в точке В.

При этой температуре скорость тепловыделения смеси превышает скорость теплоотвода, вследствие чего смесь самонагревается до температуры T_θ . По достижении этой температуры самонагрев смеси прекращается, так как скорость выделения тепла становится равной скорости теплоотвода. Если бы стенки были нагреты немного выше температуры T_s , то линия теплоотвода не касалась бы линии тепловыделения и смесь имела возможность самонагреваться до возникновения горения, как и при температуре T_3 . Таким образом, температура T_s является предельной для смеси, а точка касания В определяет условия самовоспламенения. Этими условиями являются равенство скоростей тепловыделения и теплоотвода, т. е. $(q_1)_{T_\theta} = (q_2)_{T_\theta}$, и равенство скоростей изменения этих количеств с температурой:

$$\left(\frac{dq_1}{dT} \right)_{T_\theta} = \left(\frac{dq_2}{dT} \right)_{T_\theta}.$$

Из этих условий можно определить температуру самовоспламенения T_θ .

Используя выражение для q_1 (26) и q_2 (27), получим:

$$QVK_0 C^v e^{-\frac{E}{RT_\theta}} = \alpha S (T_\theta - T_s)$$

$$C^v \frac{E}{RT_\theta^2} QVK_0 e^{-\frac{E}{RT_\theta}} = \alpha S.$$

Деление одного уравнения на другое приводит к следующему соотношению:

$$\frac{RT_g^2}{E} = T_g - T_s,$$

откуда для определения температуры самовоспламенения получаем квадратное уравнение:

$$T_g^2 - \frac{E}{R} T_g + \frac{E}{R} T_s = 0.$$

Наименьший из двух корней этого уравнения и будет представлять температуру самовоспламенения:

$$T_g = \frac{E}{2R} - \frac{E}{2R} \sqrt{1 - \frac{4RT_s}{E}}.$$

Так как часто величина E оказывается больше 20 000 ккал и $T_s < 1000^\circ \text{K}$, следовательно $\frac{4RT_s}{E} < 0,4$, то, не внося существенной ошибки, можно разложить подкоренное выражение в ряд и получить для T_g приближенное выражение:

$$T_g = \frac{E}{2R} - \frac{E}{2R} \left[1 - \frac{2RT_s}{E} - \frac{2R^2 T_s^2}{E^2} \right]$$

или

$$T_g = T_s + \frac{T_s^2 R}{E}. \quad (28)$$

Измерение температуры T_g практически очень затруднено из-за больших скоростей изменения температуры смеси при ее саморазогревании. Поэтому за температуру самовоспламенения обычно принимают ту наименьшую температуру стенки сосуда, при которой в данных условиях происходит самовоспламенение вещества, т. е. T_s . Это не влечет за собой слишком большой ошибки, так как при большом значении E ($E=20\,000$ ккал) и $T_s=600^\circ \text{K}$

$$T_g - T_s = \frac{RT_s^2}{E} = 36^\circ.$$

Как видно из графика (см. рис. 21), температура T_s отделяет температурную область стенки сосуда, в которой смесь может самонагреваться, но горение не возникает, от температурной области стенки сосуда, в которой смесь самонагревается до горения.

Следовательно, под температурой самовоспламенения надо понимать ту наименьшую температуру горючего вещества, при которой оно способно самонагреваться до возникновения горения,

т. е. появления пламени. Пламя возникает при температурах, значительно более высоких, чем температура самовоспламенения.

Например, температура самовоспламенения бензина 260° , а его пламени $1200-1300^{\circ}$. Скачок в подъеме температуры с 260° до $1200-1300^{\circ}$ произошел за счет самонагревания смеси паров бензина с воздухом.

Пользуясь температурами самовоспламенения при оценке пожарной опасности веществ, нельзя забывать, что они не являются постоянными величинами для одного и того же горючего вещества. Из рассмотренной тепловой теории самовоспламенения можно видеть, что эта температура зависит от величины скорости тепловыделения и скорости теплоотвода, которые в свою очередь зависят от объема и формы горючего вещества, количества его в единице объема, давления и других факторов.

Прежде чем рассмотреть закономерности изменения температуры самовоспламенения для одного горючего вещества, укажем, как она изменяется для веществ одного гомологического ряда. В каждом гомологическом ряду наибольшей температурой самовоспламенения обладает первый член, так как его молекула наиболее устойчива к внедрению кислорода.

По мере увеличения молекулярного веса гомологов температура самовоспламенения их понижается иногда на значительную величину (табл. 21).

Т а б л и ц а 21

Температура самовоспламенения углеводородов

Углеводороды	Формула	Температура самовоспламенения в $^{\circ}\text{C}$	Углеводороды	Формула	Температура самовоспламенения в $^{\circ}\text{C}$
1. Предельные			3. Ароматические		
Пропан	C_3H_8	504	Бензол	C_6H_6	591
Бутан	C_4H_{10}	430	Толуол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	567
Пентан	C_5H_{12}	284	о-Ксилол	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	501
Гексан	C_6H_{14}	260	Этилбензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	460
Гептан	C_7H_{16}	250	Диэтилбензол	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	404
2. Непредельные			4. Нафthenовые		
Амилен	C_5H_{10}	298	Циклопентан	C_5H_{10}	385
Гексилен	C_6H_{12}	271	Метилциклопентан	$\text{C}_5\text{H}_9\text{CH}_3$	323
Гептилен	C_7H_{14}	262	Циклогексан	C_6H_{12}	270
Октилен	C_8H_{16}	256	Метилциклогексан	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3$	265
Децилен	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	243	Этилциклогексан	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{C}_2\text{H}_5$	263

Наибольшей температурой самовоспламенения обладают ароматические углеводороды.

Значительно ниже температура самовоспламенения у нефтяных и непредельных углеводородов (сравниваются углеводороды с одинаковым числом углеродных атомов в молекуле). Например, бензол имеет температуру самовоспламенения 591° , а циклогексан 270° . Еще меньшей температурой самовоспламенения обладают предельные углеводороды (гексан 260°).

Температура самовоспламенения углеводородов нормального строения всегда ниже тех же углеводородов изостроения. Так, н-бутан имеет температуру самовоспламенения 430° , а изобутан 476° , н-пентан 284° , а изопентан 456° .

Кислородосодержащие производные углеводородов (спирты, альдегиды) имеют температуру самовоспламенения обычно ниже углеводородов с тем же числом углеродных атомов в молекуле.

Температура самовоспламенения каждого горючего вещества в зависимости от условий изменяется в широких пределах. Особенно сильно изменяется температура самовоспламенения от объема и формы горючего вещества. Объясняется это тем, что при одинаковой форме горючего вещества с увеличением объема уменьшается величина поверхности теплоотвода на единицу объема вещества.

Если взять, например, три сосуда в форме куба с ребрами, равными 1, 2 и 3 см, и наполнить их одинаковой горючей газовой смесью, то при нагреве смеси до температуры окисления в каждом сосуде в единице объема смеси (см^3) будет выделяться одно и то же количество тепла. Поверхность же теплоотвода, приходящаяся на единицу объема смеси в сосудах, будет разная. Так, в первом сосуде она равна 6 см^2 , во втором— 3 см^2 и в третьем— 2 см^2 . Чем меньшая поверхность теплоотвода приходится на единицу объема горючей смеси, тем быстрее выделение тепла превысит теплоотвод в окружающую среду и тем ниже будет температура самовоспламенения смеси. Таким образом, с увеличением объема горючего вещества температура самовоспламенения его понижается, а с уменьшением объема повышается. Это видно из данных табл. 22 [14].

Таблица 22

Изменение температуры самовоспламенения от размера сосуда

Наименование вещества	Размер сосуда в л				
	0,008	0,035	0,2	1	12
Ацетон	676	570	519	491	467
Бензол	668	519	579	559	—
Бензин	—	283	248	243	224
Керосин	283	248	233	227	210
Метилловый спирт	498	473	441	428	386
Сероуглерод	151	127	120	110	90
Толуол	649	584	538	519	482
Диэтиловый эфир	212	197	180	170	160

На рис. 23 и 24 показано изменение температуры самовоспламенения образцов хлопка и древесно-волокнуистой плиты кубической формы от размеров ребра куба [15].

Снижение температуры самовоспламенения при увеличении объема горючего вещества происходит не бесконечно.

Выше некоторого объема (форма не изменяется) температура самовоспламенения остается постоянной. Объясняется это тем, что

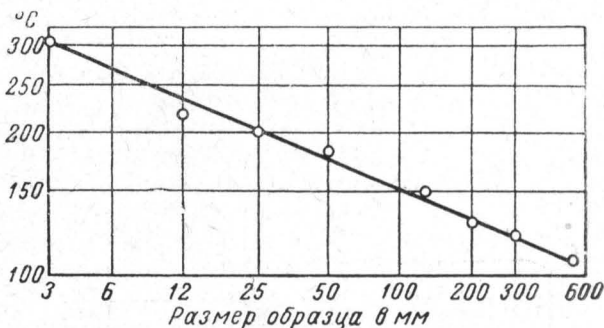


Рис. 23. Изменение температуры самовоспламенения образцов хлопка от их линейного размера.

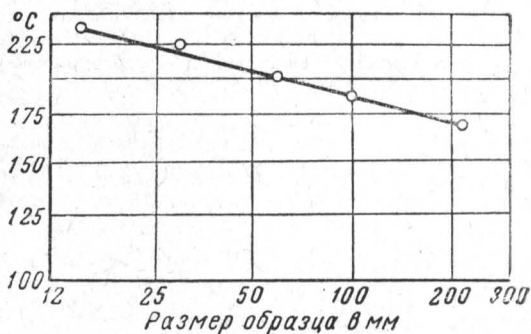


Рис. 24. Изменение температуры самовоспламенения образцов древесно-волокнуистой плиты от их линейного размера.

самовоспламенение горючей смеси происходит не во всем объеме одновременно, а где-то в одной точке или небольшом объеме, где создались наиболее оптимальные условия. Поэтому в малом объеме горючего вещества изменение теплоотвода через наружные поверхности влияет на изменение температуры самовоспламенения, а в большом объеме нет.

Повышение температуры самовоспламенения горючего вещества при уменьшении его объема также происходит не бесконечно. При очень малом объеме горючего поверхность теплоотвода, приходя-

щаяся на единицу объема, становится такой большой, что скорость выделения тепла за счет окисления даже при очень высоких температурах не может превысить скорость теплоотвода, и самовоспламенение не происходит. На этом принципе сконструированы и работают многие устройства, служащие для предотвращения распространения горения по газовым смесям (огнепреградители).

Простейшим огнепреградителем является защитная сетка (сетка Деви), которая, будучи помещена в горючую газовую смесь, разбивает ее на мелкие объемы, в которых самовоспламенение произойти не может. Защитная сетка применяется в шахтерских лампах, огнепреградителях, на резервуарах с ЛВЖ и воздушных трубах бензохранилищ, а также в трубопроводах небольшого диаметра, по которым транспортируются газообразные углеводороды. Защитная сетка не применяется для смесей воздуха с водородом, ацетиленом, парами сероуглерода, спиртов, эфиров и т. д.

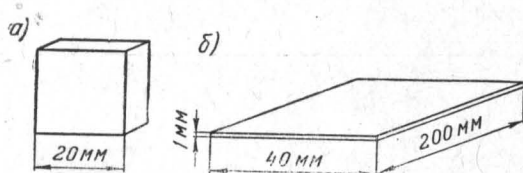


Рис. 25. Влияние величины поверхности теплоотвода на самовоспламенение смеси метана с воздухом:

а — самовоспламенение смеси возможно; б — самовоспламенение смеси невозможно.

Ограниченность применения ее как огнепреградителя объясняется недостаточным охлаждением в ней продуктов горения, которые, пройдя через сетку, могут нагреть смесь, находящуюся по другую сторону сетки, до температуры самовоспламенения. В связи с этим в указанных огнепреградителях устанавливают два или три слоя сетки. Кроме сетки, в огнепреградителях применяются гофрированные ленты, гравий и другие материалы, способные разбивать горючую смесь на малые объемы.

Большую поверхность теплоотвода, приходящуюся на единицу объема горючей смеси, можно получить не только уменьшением объема смеси, но и приданием ей соответствующей формы. На рис. 25 изображены сосуды разной формы, которые вмещают одинаковый объем смеси метана с воздухом. В первом сосуде (куб) при нагреве смеси происходит самовоспламенение, во втором (щель) — нет. Следовательно, изменяя форму горючего вещества, можно придать ему такую большую поверхность теплоотвода, что самовоспламенение будет невозможным. Это используется для создания огнепреградителя в виде тонкой щели.

В настоящее время такими огнепреградителями снабжены взрывобезопасные светильники и электромоторы. На рис. 26 изображен светильник ВЗГ-200 со щелевой защитой. Взрывчатая смесь,

образовавшаяся в объеме помещения по зазору между фланцами 1, проникает в объем светильника 2. Если по какой-либо причине в светильнике произойдет взрыв смеси, горение ее возможно только в объеме светильника, так как в зазоре смесь вследствие большого теплоотвода самовоспламеняться и гореть не может. Таким образом, горение из объема светильника не может перейти по взрывчатой смеси, находящейся в зазоре, в объем помещения и вызвать в нем взрыв.

При этом большую роль играет ширина фланца (длина пути движения продуктов взрыва). При взрыве смеси в светильнике повышается давление и продукты взрыва, выталкивая взрывчатую смесь из зазора между фланцами, выходят в объем помещения. Если при этом температура их будет выше температуры самовоспламенения газовой смеси в помещении, они могут явиться источником воспламенения. Для предотвращения этого ширина фланцев принимается таких размеров, чтобы продукты взрыва, проходя по зазору, охлаждались ниже температуры самовоспламенения горючей смеси в помещении.

В связи с различной температурой самовоспламенения горючих смесей и различной температурой взрыва ширина фланцев для каждой смеси неодинакова. Чем выше температура самовоспламенения смеси и ниже температура взрыва, тем меньше должна быть ширина фланцев, и наоборот. Если длину зазора для всех смесей брать одинаковую, то по этим же причинам надо изменять ширину его. При этих условиях ширина зазора дает возможность оценить опасность смеси с точки зрения возникновения и распространения взрыва, поэтому эти величины иногда применяются для классификации смесей по взрывоопасности. Так, в «Правилах устройства электроустановок» все взрывоопасные смеси паров и газов с воздухом в зависимости от ширины зазора против распространения по ним взрыва разделены на четыре категории (табл. 23).

Как видно из таблицы, в помещениях, где могут образоваться взрывчатые смеси аммиака или метана, устанавливаемые взрывозащитные светильники и электромоторы могут иметь наибольший зазор защитной щели. Объясняется это тем, что аммиак и метан имеют наиболее высокие по сравнению с другими веществами температуры самовоспламенения. Следовательно, для этих смесей

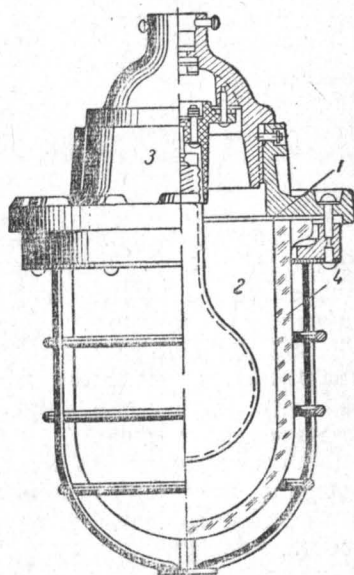


Рис. 26. Взрывобезопасный светильник ВЗГ-200:

1 — щель; 2 — объем светильника; 3 — корпус; 4 — защитное стекло.

Категории взрывоопасных смесей

Категория взрывоопасной смеси	Наименьшая ширина зазора в мм между поверхностями, при которой происходит передача взрыва при длине зазора 10 мм	Смеси веществ, относящихся к категориям
1	Более 1,0	Аммиак, метан, уайт-спирит
2	Более 0,65 до 1,0 включительно	Ацетон, бензин, этан, пропан, бутан, ксилол, метиловый и этиловый спирты, бензол, толуол
3	0,35—0,65	Этилен, светильный газ, коксовый газ, диэтиловый эфир
4	Менее 0,35	Водород, водяной газ, ацетилен, сероводород, сероуглерод

нужно иметь меньшую поверхность теплоотвода на единицу объема смеси, чтобы исключить самовоспламенение. При постоянной длине зазора уменьшение поверхности теплоотвода ведет к увеличению ширины его.

Водород, ацетилен и сероуглерод обладают более низкими по сравнению с аммиаком и метаном температурами самовоспламенения, в связи с чем ширина зазора для этих смесей принимается значительно меньше.

Рассмотренный характер изменения температуры самовоспламенения, присущий газовым смесям, в равной степени относится и к твердым горючим веществам. Это наглядно проявляется у веществ, способных к саморазогреванию при низких температурах. Так, каменный уголь, уложенный в штабель, способен при температуре 20° самонагреваться вплоть до горения. Если при всех равных условиях уменьшить высоту штабеля, самовоспламенение угля не возникает. Объясняется это тем, что в первом случае поверхность теплоотвода на единицу объема угля была небольшая и уголь имел низкую температуру самовоспламенения (20° или ниже). Во втором случае поверхность теплоотвода на единицу объема угля резко увеличилась и температура самовоспламенения угля поднялась выше 20°.

Смоченные олифой тряпки, будучи скомканы, самовоспламеняются при температуре 20°. Эти же тряпки в развернутом виде самовоспламеняться при такой температуре не могут. В первом случае поверхность теплоотвода на единицу объема тряпки была небольшой, выделение тепла за счет окисления превышало теплоотвод, и тряпки саморазогревались до возникновения горения. Во втором случае поверхность теплоотвода на тот же объем тряпки увеличилась, выделение тепла за счет окисления уже не превышало теплоотвода и самонагревание тряпки не происходило. Следовательно, температура самовоспламенения тряпки во втором случае была значительно выше 20°.

Приведенные примеры показывают, что повышение температуры самовоспламенения всех горючих веществ происходит при увеличении поверхности теплоотвода, отнесенной к единице объема вещества.

Следовательно, чтобы обезопасить производство от возникновения горения при нагреве горючих веществ, исключить возможность самовоспламенения, приводящего к горению и взрыву, необходимо увеличить поверхность или интенсивность теплоотвода.

Целлюлозные материалы (древесина, хлопок, бумага, лен) обладают характерным свойством, отличным от свойств других горючих веществ. При нагревании до определенных температур они разлагаются с выделением тепла. При малом теплоотводе выделившееся за счет разложения тепло не может полностью удалиться и происходит самонагревание горючего вещества, которое при соответствующих температурах и доступе воздуха приводит к возникновению горения.

На заводе древесноволокнистых плит произошел пожар.

Расследование причины пожара показало, что он возник внутри штабеля древесноволокнистых плит. Плиты сушились в сушилке при температуре 150° . После сушки они были сложены в штабель высотой 2 м. Все возможные в данных условиях причины возникновения пожара, кроме самонагревания древесины, были исключены. Для проверки возможности самонагревания решено было провести эксперимент, для чего кусок плиты с установленными в нем термопарами был помещен в термостат. Температура в термостате поддерживалась 150° , а время нагрева соответствовало времени сушки плит в сушилке.

Как показали замеры, температура в различных частях куска плиты за все время сушки не превышала температуры внешней среды, т. е. 150° . В результате этого лаборатория дала заключение, отрицающее возможность самонагревания нагретых древесноволокнистых плит в штабеле. По требованию пожарно-технической экспертизы был проведен второй эксперимент в реальных условиях штабеля. Плиты после сушки при 150° были сложены в штабель высотой 2 м. В средней части штабеля в различных по высоте точках были установлены термопары. В первое время максимальная температура в центре штабеля не превышала 140° , однако через 50 мин. температура стала подниматься и достигла 170° . В дальнейшем подъем температуры прекратился и через некоторое время началось ее снижение. Этот эксперимент подтвердил возможность самонагревания древесноволокнистых плит в штабеле.

Неправильное заключение лаборатории объясняется тем, что не было учтено изменение температуры самонагревания древесноволокнистых плит от изменения величины поверхности теплоотвода, приходящейся на единицу объема плиты. В малом куске плиты поверхность теплоотвода на единицу объема значительно выше, чем в штабеле, поэтому самонагревание древесины в куске было невозможно. В дальнейшем для предотвращения самонагре-

вания плиты охлаждались и затем складывались в штабель. При таких условиях самонагревание в штабеле не происходило.

Известно, что горючие пары и газы, смешиваясь с воздухом, образуют различные смеси, но не все из них способны гореть. Только смеси, находящиеся в интервале концентрационных пределов воспламенения, способны самовоспламеняться и гореть.

Температура самовоспламенения смеси любого горючего вещества на нижнем концентрационном пределе самая высокая по сравнению со всеми остальными смесями. Объясняется это тем, что в смеси, содержащей небольшое количество горючего, условия самовоспламенения могут создаться только при большой скорости

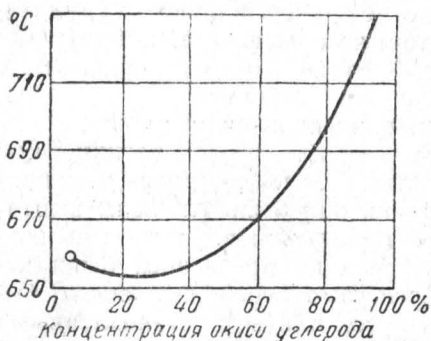


Рис. 27. Зависимость температуры самовоспламенения от процентного состава окиси углерода в воздухе.

ти окисления, а это возможно при высокой температуре смеси. Так, температура самовоспламенения сероводорода на нижнем концентрационном пределе равна 373° [16].

По мере увеличения количества горючего в смеси увеличивается выделение тепла при окислении и условия самовоспламенения создаются уже при более низких температурах. Так, смесь, содержащая 8% сероводорода, самовоспламеняется при 304° , а содержащая 12% — при 290° .

На рис. 27 приведен график изменения температуры самовоспламенения окиси углерода в зависимости от концентрации ее в воздухе [16]. Из графика видно, что наименьшая температура самовоспламенения окиси углерода получается у стехиометрической смеси (29,5%) и близких к ней. Из этой закономерности можно сделать вывод, что при экспериментальном определении температуры самовоспламенения следует брать количество горючего не произвольно, а соответственно стехиометрической концентрации и объему камеры.

✓ Температура самовоспламенения горючих веществ зависит от давления. Чем выше давление, тем ниже температура самовоспламенения. В табл. 24 приведены опытные данные по температуре самовоспламенения бензина, бензола и керосина при различных давлениях.

Изменение температуры самовоспламенения горючей смеси при повышении давления происходит в результате уменьшения расстояний между реагирующими молекулами и увеличения вследствие этого скорости реакции.

Увеличение скорости реакции в смеси при постоянных форме и объеме сосуда ведет к понижению температуры самовоспламенения. Таким образом, чем выше давление, тем ниже температура самовоспламенения горючего вещества.

Изменение температуры самовоспламенения от давления [13]

Наименование жидкости	Температура самовоспламенения в °С при давлении					
	1 ат	5 ат	10 ат	15 ат	20 ат	25 ат
Бензин	480	350	310	290	280	250
Бензол	680	620	590	520	500	490
Керосин	460	330	250	220	210	200

Очень большое влияние на температуру самовоспламенения жидкостей и газов оказывают катализаторы. Каталитическими свойствами могут обладать стенки сосуда, в котором находится горючая смесь, или же нагретые поверхности твердого тела, являющегося источником воспламенения. Катализаторы также могут быть введены непосредственно в горючее вещество.

Различают катализаторы положительные и отрицательные, т. е. понижающие и повышающие температуру самовоспламенения. В табл. 25 приведены температуры самовоспламенения горючих веществ в воздухе, полученные в сосудах из различных материалов.

Таблица 25

Изменение температуры самовоспламенения от материала сосуда [18]

Наименование вещества	Температура самовоспламенения в °С				
	опыты в желез- ной трубке	опыты в кварце- вой трубке	опыты в стеклян- ной колбе	опыты в стальном блоке	опыты в платино- вом тигле
Ацетон	—	—	633	649	—
Бензин	685	585	—	—	390
Бензол	753	723	580	649	—
Керосин, температура вспышки 28,5°	609	604	—	—	432
Нефть	531	590	—	—	420
Сероуглерод	—	—	—	—	149
Скипидар	—	—	252	262	276
Метиловый спирт	740	565	475	474	—
Этиловый спирт	724	641	421	391	518
Толуол	769	732	553	—	—
Диэтиловый эфир	533	549	188	193	—

Из данных табл. 25 видно, что температура самовоспламенения паров бензина в железной трубке на 100° выше, чем температура самовоспламенения этого же бензина в кварцевой трубке. Еще более низкая температура самовоспламенения была определена для паров бензина в платиновом тигле.

Иногда требуется повысить температуру самовоспламенения паров бензина для того, чтобы исключить явление детонации в двигателе внутреннего сгорания. Для этих целей применяются антидетонаторы.

В табл. 26 приведены данные об изменении температуры самовоспламенения паров бензина при добавлении к нему различных антидетонаторов.

Т а б л и ц а 26

Изменение температуры самовоспламенения бензина в зависимости от количества антидетонатора

Наименование антидетонатора	Формулы	Количество добавленного антидетонатора в г/л	Повышение температуры самовоспламенения на °С
Тetraэтилсвинец	$Pb(C_2H_5)_4$	0,5	105
То же	$Pb(C_2H_5)_4$	1,0	130
Пентакарбонил железа	$Fe(CO)_5$	2,9	170
Анилин	$C_6H_5NH_2$	5,0	65
То же	$C_6H_5NH_2$	10,0	85
Тetraэтилолово	$Sn(C_2H_5)_4$	2,0	75
То же	$Sn(C_2H_5)_4$	4,0	100

В процессе медленного окисления углеводородов образуются перекиси, способствующие дальнейшему окислению вещества. Если образующиеся перекиси моментально удалить из реагирующей смеси, то окисление ее замедлится и самовоспламенение наступит при более высокой температуре. Веществами, замедляющими окисление горючего вещества, и являются антидетонаторы. Они соединяются с перекисями значительно легче горючего вещества и этим понижают концентрацию их в смеси.

Вещества, усиливающие детонацию бензина в двигателе, называются продетонаторы. При введении их в бензин они снижают его температуру самовоспламенения (табл. 27).

Т а б л и ц а 27

Понижение температуры самовоспламенения бензина при введении в него продетонатора [13]

Наименование продетонатора	Формула	Добавление продетонатора в %	Понижение температуры самовоспламенения на °С
Двуокись азота	NO_2	2,5	205
Перекись бензоила	$C_{14}H_{10}O_4$	2,0	13
Изоамилнитрат	$C_5H_{11}ONO_2$	2,0	68

Температура самовоспламенения смеси горючих газов или жидкостей не подчиняется обычно законам смешения.

На рис. 28 изображен график изменения температуры самовоспламенения смеси метилового и бутилового спиртов в зависимости от состава [18]. Смесь состава 1/1 имеет температуру самовоспламенения на 12° ниже средней арифметической. Особенно большим отклонением от средних температур самовоспламенения обладают смеси жидкостей с диэтиловым эфиром.

На рис. 29 показано изменение температуры самовоспламенения смеси диэтилового эфира с метиловым спиртом. Как видно из

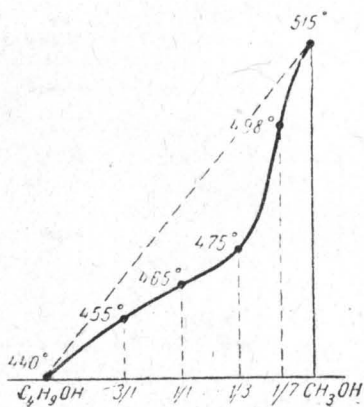


Рис. 28. Изменение температуры самовоспламенения смеси бутилового и метилового спиртов в зависимости от состава смеси.

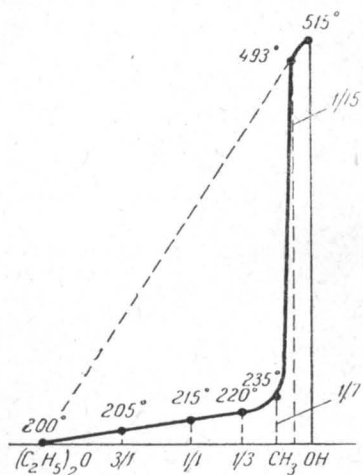


Рис. 29. Изменение температуры самовоспламенения смеси метилового спирта с диэтиловым эфиром в зависимости от состава смеси.

графиков, эта смесь состава 1/1 имеет температуру самовоспламенения, которая отклоняется от средней на 142° [18]. Точно так же изменяется температура самовоспламенения смесей диэтилового эфира с жидкостями других классов органических соединений.

У твердых веществ, способных при нагревании плавиться и испаряться, температура самовоспламенения изменяется так же, как у жидкостей. Такие твердые вещества, как торф, дерево, бурый уголь, каменный уголь, сено, солома, хлопок и другие при нагревании разлагаются.

Продукты термического разложения веществ имеют свою температуру самовоспламенения, причем температура самовоспламенения углеродистого остатка ниже, чем газообразных продуктов разложения. Так, у хлопка углеродистый остаток имеет температуру самовоспламенения 205°С, а газообразные продукты разложения 407°С. У торфоплиты углеродистый остаток имеет температуру самовоспламенения 187°С, а газообразные продукты разложения 299°С. Поэтому за температуру самовоспламенения таких

веществ следует принимать температуру самовоспламенения углеродистого остатка, как самую низкую температуру, при которой возникает горение вещества. Самовоспламенение углеродистого остатка проявляется свечением (тление), а газообразных продуктов — пламенем. Тление является неполным горением, при нем сгорает только углеродистый остаток, а газообразные продукты разложения не горят. Однако тление легко может перейти в горение. Например, в кипе хлопка идет тление, но когда очаг его выйдет наружу, тление переходит в пламенное горение. Тление сена при вскрытии пласта переходит в пламенное горение.

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

В табл. 28 приведены температуры самовоспламенения различных фракций серного колчедана.

Таблица 28

Температура самовоспламенения серного колчедана [19]

Номера фракций	Предельные размеры ячеек сит в мм	Температура самовоспламенения в °С
1	0,20—0,15	406
2	0,15—0,10	401
3	0,10—0,086	400
4	0,086	340

Большой интерес представляет температура самовоспламенения смесей твердых горючих веществ с окислителями. Такие смеси особенно широко применяются в пиротехнике для изготовления зажигательных и осветительных средств, сигнальных огней, ракет и т. п. Эти смеси могут образоваться при изготовлении и применении окислителей, а также при перевозке и хранении их. При большом количестве окислителя в смеси и малом количестве горючего эти смеси не воспламеняются. Увеличивая количество горючего, можно получить смесь, способную самовоспламеняться, но температура самовоспламенения такой смеси превышает температуру самовоспламенения входящего в смесь горючего вещества. При дальнейшем увеличении горючего в смеси температура самовоспламенения ее понижается и становится значительно меньше температуры самовоспламенения входящего в смесь горючего вещества. Смеси, содержащие большое количество горючего вещества (выше 95%), имеют температуру самовоспламенения, соответствующую температуре самовоспламенения этого вещества в свободном состоянии. Температура самовоспламенения смесей горючих веществ с окислителями зависит также от свойств окислителя.

Наименьшую температуру самовоспламенения имеют горючие вещества с бертолетовой солью (KClO_3). Более высокую температуру самовоспламенения имеют смеси с селитрами (KNO_3 ,

NaNO_3 , NH_4NO_3), переклоратом калия (KClO_4) и другими твердыми окислителями. Смесь шеллака с бертолетовой солью самовоспламеняется при 150° , с серой — при 220° , а смесь калиевой селитры с серой — при 440° .

В приложениях (табл. 2) приведены температуры самовоспламенения газов, жидкостей и твердых веществ. Температура самовоспламенения почти всех жидкостей и большинства твердых веществ, указанных в таблице, принята по данным ЦНИИПО [15, 20], где она определялась в одинаковых условиях. Температура же самовоспламенения газов и некоторых твердых веществ заимствована из ряда литературных источников [17, 18 и др.].

Температура самовоспламенения большинства горючих газов и жидкостей находится в пределах от 200 до 700° . Имеются газы и жидкости, температура самовоспламенения которых значительно ниже 200° . К ним относятся фосфористый водород PH_3 (100°), сероуглерод CS_2 (112°), диэтиловый эфир $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (180°) и другие.

Многие твердые вещества имеют температуру самовоспламенения ниже, чем жидкости и газы. Так, очень низкой температурой самовоспламенения обладает целлулоид. На рис. 30 показан прибор для демонстрации температуры самовоспламенения целлулоида. Она равна 160°C .

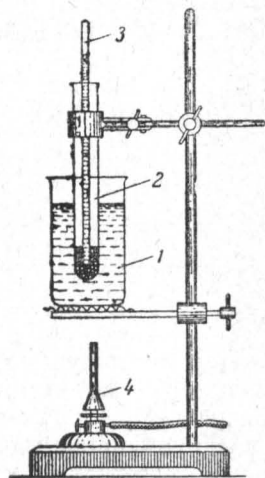


Рис. 30. Прибор для демонстрации самовоспламенения целлулоида: 1 — стакан с парафином; 2 — пробирка; 3 — термометр; 4 — горелка.

§ 15. Период индукции

Кроме температуры самовоспламенения, горючие вещества имеют период индукции или время запаздывания самовоспламенения. На рис. 22 показано изменение температуры горючего вещества во времени. Как видно из графика, с момента установления в горючем веществе температуры T_s до достижения температуры в точке В проходит некоторое время, в течение которого происходят развитие реакций и накопление тепла. Этот период времени и называется периодом индукции или временем запаздывания самовоспламенения.

В ряде методов определения температуры самовоспламенения замерять период индукции невозможно, поэтому аналогичное ему время принимают с начала нагрева вещества до появления пламени. Период индукции для одного и того же вещества неодинаков и сильно зависит от состава смеси, температуры и давления. Чем ниже температура нагрева горючего вещества при самовоспламенении, тем больше период индукции. Поэтому часто за температуру самовоспламенения принимают ту температуру воз-

духа или стенок сосуда, при которой период индукции самый большой. В табл. 29 показано изменение периода индукции от состава смеси и температуры сосуда.

Т а б л и ц а 29

Период индукции метано-воздушных смесей [13]

Процент CH_4	Температура сосуда в °C		
	775	825	875
	период индукции в сек.		
6	1,08	0,58	0,35
7	1,15	0,6	0,36
8	1,23	0,62	0,37
9	1,3	0,65	0,39
10	1,4	0,68	0,41

Период индукции имеет практическое значение при действии на горючее вещество маломощных источников воспламенения (искры). При попадании искры в горючую смесь паров или газов с воздухом происходит нагрев некоторого объема смеси и в то же время охлаждение искры. Воспламенение смеси в этом случае будет зависеть от соотношения периода индукции смеси и времени охлаждения искры. Если период индукции больше времени охлаждения искры до температуры ниже температуры самовоспламенения, воспламенение смеси не происходит. Если же период индукции меньше времени охлаждения искры; смесь воспламеняется. Таким образом, небольшой мощности искра может воспламенить смесь с коротким периодом индукции и не может воспламенить смесь с большим периодом индукции.

Период индукции принят в основу классификации газовых смесей по степени опасности их воспламенения. Так, в «Правилах устройства электроустановок» газовые смеси с учетом периода индукции разбиты на четыре группы (табл. 30).

Т а б л и ц а 30

Группа взрывоопасных смесей [21]

Группа взрывоопасной смеси	Температура самовоспламенения смеси при времени запаздывания		Наименование смеси
	до 5 сек.	свыше 5 сек.	
А	Более 600	Более 450	Аммиак, метан, ацетон, бензин, толуол, ксилол, водород
Б	От 450 до 600	От 300 до 450	Бензол, метиловый спирт, пропан
В	От 300 до 450	От 175 до 300	Диэтиловый эфир, ацетилен, сероводород
Г	От 150 до 300	От 120 до 175	Уайт-спирит, сероуглерод

Как видно из данных таблицы, смеси, имеющие высокую температуру самовоспламенения и малый период индукции, по опасности воспламенения одинаковы со смесями, имеющими низкую температуру самовоспламенения, но большой период индукции.

Период индукции наблюдается не только у газозвоздушных смесей, но также у пылевых и при воспламенении твердого тела.

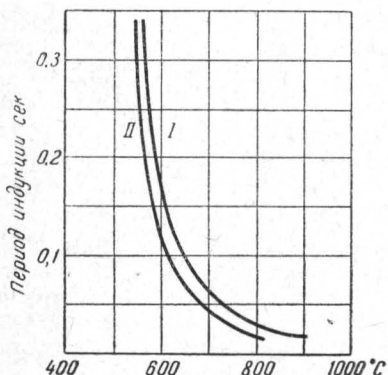


Рис. 31. Период индукции в зависимости от размеров пылинок угля:

I — диаметр пылинок 0,077—0,085 мм;
II — 0,086—0,125 мм.

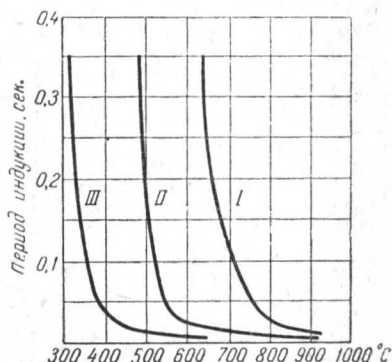


Рис. 32. Период индукции в зависимости от сорта угля:

I — антрацит; II — каменный уголь;
III — бурый уголь.

Период индукции пылевых смесей зависит от размера пылинок (рис. 31), количества летучих веществ (рис. 32), влажности и других факторов.

§ 16. Методы измерения температуры самовоспламенения

Для определения температуры самовоспламенения горючих газов и жидкостей разработано большое количество методов. Наиболее распространенными из них являются следующие.

1. Метод «капли» применяется для определения температуры самовоспламенения жидкостей. В нагретый до определенной температуры сосуд вводится каплями горючая жидкость. Та температура сосуда, при которой произойдет самовоспламенение жидкости, является ее температурой самовоспламенения. В ЦНИИПО [20] для определения температуры самовоспламенения по этому методу разработан прибор, представляющий собой цилиндрическую печь 1, нагреваемую электрическим током (рис. 33). Печь имеет в корпусе щель для подвода воздуха и наблюдения за самовоспламенением горючего вещества. Внутри печи на уровне щели подвешен кварцевый стакан 3, в который введена термопара 2 для замера температуры воздуха или горючей смеси. Крышка печи имеет два отверстия, одно (боковое) для термопары и другое (центральное) для введения горючего вещества. При определении температуры самовоспламенения печь предварительно нагревают на 100—150°

выше ожидаемой температуры самовоспламенения, затем охлаждают.

При охлаждении в нее через центральное отверстие вводят при помощи пипетки или капельницы определенное количество испытуемой жидкости. Расчет количества вводимой в прибор жидкости производится по уравнению горения. Объем реакционной камеры прибора равен 1,8 л. За температуру самовоспламенения принимается наименьшая температура, при которой произошло самовоспламенение смеси. Для определения температуры самовоспламенения по этому методу можно употреблять тигельную печь № 3. Методика работы на ней та же, что и на приборе ЦНИИПО. Недостатком этого метода является отсутствие равномерной концентрации горючего в приборе и невозможность определения индукционного периода.

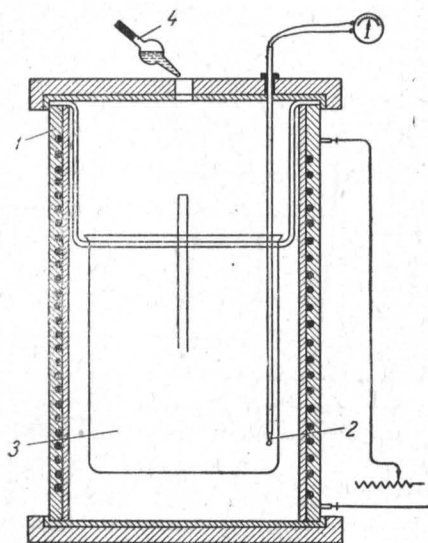


Рис. 33. Прибор для определения температуры самовоспламенения методом «капли»:

1 — щелевая печь; 2 — термопара; 3 — кварцевый стакан; 4 — капельница (пипетка).

2. Метод «напуска» применяется для определения температуры самовоспламенения газов и жидкостей. На рис. 34 изображен прибор, используе-

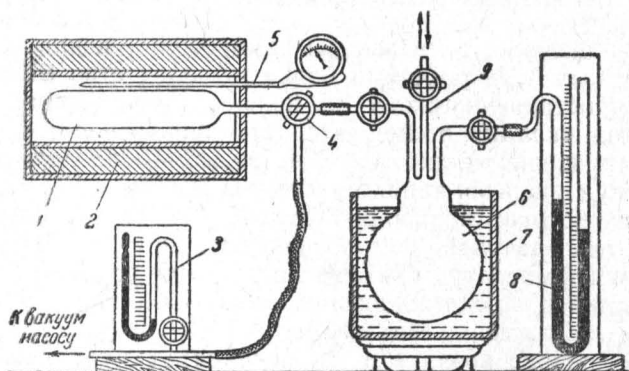


Рис. 34. Прибор для определения температуры самовоспламенения методом «напуска».

мый ЦНИИПО [20] для определения самовоспламенения по этому методу. Прибор состоит из реакционного сосуда 1, заключенного в кольцевую электрическую печь 2. Перед испытанием сосуд на-

гревают до ожидаемой температуры самовоспламенения испытуемой жидкости или газа и при помощи форвакуумного насоса создают в нем вакуум до 1—3 мм. Величина вакуума в сосуде измеряется вакуумметром 3, а температура сосуда — термопарой 5. Испытуемая смесь паров или газов с воздухом готовится в смесителе 6. Предварительно в смесителе создается разрежение, несколько больше парциального давления, соответствующего стехиометрической концентрации испытуемого вещества. Величина разрежения в смесителе фиксируется ртутным манометром 8. Затем к центральному отводу 9 смесителя присоединяется испаритель с жидкостью или газометр с газом. Открывая кран на центральном отводе, засасывают в смеситель нужное количество пара или газа. Чтобы исключить конденсацию паров, смеситель помещают в жидкостную нагревательную баню 7. При определении температуры самовоспламенения заготовленную смесь открыванием крана 4 быстро перепускают в реакционный сосуд. За температуру самовоспламенения принимается та наименьшая температура реакционного сосуда, при которой наблюдается самовоспламенение. Недостатком метода является невозможность определения индукционного периода.

3. Метод адиабатического сжатия применяется для определения температуры самовоспламенения газов и жидкостей. Приготовленная холодная смесь газа или пара с воздухом вводится в цилиндр с хорошо шлифованным поршнем. При быстром движении поршня смесь нагревается, и тем выше, чем больше давление. Изменяя давление, можно достичь такого нагрева смеси, при котором будет происходить ее самовоспламенение. Зная давление в цилиндре при самовоспламенении, можно по закону адиабатического сжатия вычислить температуру самовоспламенения испытуемой смеси. Недостатком метода является то обстоятельство, что температура самовоспламенения получается значительно ниже, чем при нормальном давлении, и при большом индукционном периоде смесь быстро охлаждается за счет массивности цилиндра.

4. Метод концентрических трубок используется для определения температуры самовоспламенения газов и жидкостей. Сущность метода заключается в том, что горючий газ (пар) и воздух нагреваются раздельно, проходя по двум концентрическим трубкам (рис. 35). При выходе из трубок они смешиваются, и, если температура нагрева их соответствует температуре самовоспламенения смеси, происходит самовоспламенение. Обычно опыт ведут путем постепенного нагрева газов в процессе их движения по трубкам. Ту температуру газов, при которой возникает горение, принимают за температуру самовоспламенения. Метод позволяет определять период индукции, так как не затрачивается время на

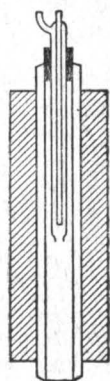


Рис. 35. Схема прибора для определения температуры самовоспламенения методом концентрических трубок.

нагрев реагирующих веществ, но состав самовоспламеняющейся смеси определить нельзя.

Все описанные методы имеют различные условия теплоотвода, поэтому найденные по ним для одних и тех же веществ температуры самовоспламенения отличаются друг от друга на значитель-

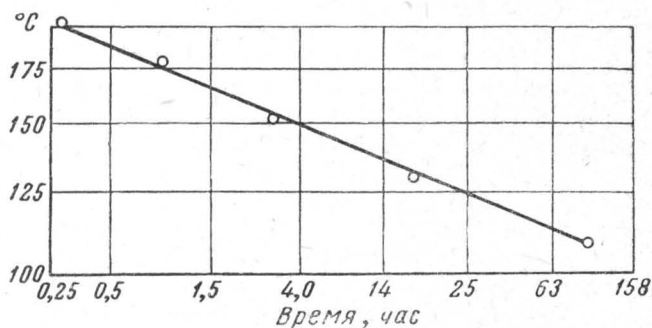


Рис. 36. Зависимость температуры самовоспламенения образцов древесно-волокнутой плиты от времени.

ную величину. В настоящее время нет стандартного прибора для определения температуры самовоспламенения.

Определение температуры самовоспламенения твердых веществ удобно производить в термостате, где образец может выдерживаться длительное время. Влияние времени нагрева на температуру самовоспламенения твердых веществ хорошо видно из рис. 36.

Глава IV

САМОВОЗГОРАНИЕ

§ 17. Самовоспламенение и самовозгорание

Все горючие вещества, находящиеся в соприкосновении с воздухом, при определенных температурах начинают окисляться. Поскольку этот процесс сопровождается выделением тепла, то при определенных соотношениях скоростей выделения и отвода тепла все они способны самонагреваться. Самонагревание некоторых веществ может происходить не только в результате окисления, но и от других экзотермических реакций (разложение), а также от ряда физических и биологических явлений. Однако такие процессы (если исключить взрывчатые вещества) являются причиной самонагревания веществ только в начальной стадии и не участвуют в период, предшествующий самовоспламенению.

Процесс самонагревания при определенных условиях может перейти в горение. Эти условия создаются при температуре самовоспламенения (в условиях опыта—наименьшая температура стенки сосуда, печи или окружающего воздуха), при которой начавшийся процесс самонагревания в горючем веществе заканчивается воспламенением и последующим горением.

Температура самовоспламенения у горючих веществ может быть различной. У некоторых она превышает 500°C , а у ряда веществ она ниже 16°C . В качестве примера возьмем алюминиевую пудру, которая способна в результате окисления самонагреваться до возникновения горения. Процесс самонагревания ее может начаться при обычной температуре окружающей среды ($16\text{--}25^{\circ}\text{C}$ и даже ниже) и закончиться горением. Та температура, до которой была нагрета алюминиевая пудра и при которой началось ее самонагревание до воспламенения, и есть температура самовоспламенения.

Другой пример. Кусочек белого фосфора, вынутый из воды и осушенный фильтровальной бумагой начинает окисляться при обычной температуре. В результате окисления он саморазогревается до возникновения горения. Следовательно, и в этом случае температура самовоспламенения фосфора равна $16\text{--}25^{\circ}\text{C}$ или ниже.

Среди горючих веществ, имеющих низкую температуру самовоспламенения, могут быть жидкости и газы. Из жидкостей в качестве примера может быть приведена олифа, которая, будучи распределенной тонким слоем на поверхности волокнистых веществ, самовозгорается при обычной температуре. Газообразные вещества, как водородистый кремний, водородистый бор, бром-ацетилен, имеют температуру самовоспламенения ниже 16—20° С. При соприкосновении с кислородом воздуха эти газы при обычной температуре быстро загораются. Все горючие вещества можно подразделить по их температуре самовоспламенения на две группы: вещества, имеющие температуру самовоспламенения выше обычной, и вещества, имеющие температуру самовоспламенения ниже обычной.

Вещества первой группы способны загораться только в результате нагрева их до той или иной температуры. Вещества же второй группы могут загораться без нагрева, так как окружающая среда уже нагрела их до температуры самовоспламенения. Такие вещества представляют большую пожарную опасность; они могут при определенных условиях разогреться до воспламенения.

В процессе их хранения, транспортировки и применения требуется постоянно контролировать их температуру или физическое состояние. Некоторые вещества приходится содержать в условиях, препятствующих соприкосновению с воздухом (под водой, в герметично закрытых сосудах и т. д.).

Очень важно знать вещества, относящиеся ко второй группе, так как это позволяет предъявить особые требования при хранении и применении их, исключающие возможность возникновения пожара. Вещества второй группы стали называть самовозгорающимися веществами, а процесс самонагревания их до возникновения горения—самовозгоранием.

Процесс самовоспламенения и процесс самовозгорания — один и тот же процесс, но первый термин применяется для веществ, имеющих температуру самовоспламенения выше обычной, а второй—для веществ, имеющих температуру самовоспламенения ниже обычной.

Такое деление веществ на самовозгорающиеся и несамовозгорающиеся применяется в практике предупреждения пожаров (правила, инструкции и т. д.).

Период самонагревания (период индукции) самовозгорающихся веществ от обычной температуры до температуры горения различен по времени и зависит от агрегатного состояния горючего вещества в процессе окисления, состояния окислителя (молекулярное или атомарное) и других причин. У газов и жидкостей, окисляющихся в газообразной фазе, период индукции очень короткий.

Почти такой же период индукции и у твердых веществ, находящихся в состоянии аэрозоля. Период индукции твердых веществ в виде кусков различного размера может быть очень продолжительным. Это связано с значительно меньшей величиной по-

верхности окисления, чем у аэрозолей, скоростью диффузии воздуха к поверхности окисления и другими причинами.

Для удобства рассмотрения все самовозгорающиеся вещества можно разбить на следующие группы: масла и жиры, сульфиды железа, растительные продукты, каменные угли и торф, химические вещества.

§ 18. Масла и жиры

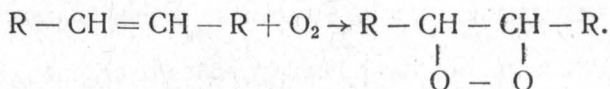
Самовозгорание масел и жиров часто является причиной пожаров. Существуют три вида масел: минеральные, растительные и животные.

Минеральные масла—машинное, трансформаторное, соляровое—получаются при переработке нефти и представляют собой смесь углеводородов, главным образом предельных. Эти масла окисляются на воздухе только при высокой температуре, поэтому к самовозгоранию не способны. Имеющиеся случаи самовозгорания тряпок, смоченных минеральными маслами, объясняются, по видимому, содержанием в них примесей растительных масел.

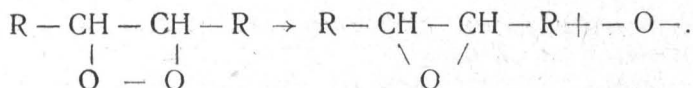
Растительные масла (льняное, конопляное, хлопковое) и животные (сливочное) по своему составу отличны от минеральных. Они относятся к классу жиров и представляют собой смесь глицеридов жирных кислот. К жирным кислотам относятся пальметиновая $C_{15}H_{31}COOH$, стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$, олеиновая $C_{17}H_{33}COOH$, линолевая $C_{17}H_{31}COOH$, линоленовая $C_{17}H_{29}COOH$ и другие.

Пальметиновая и стеариновая кислоты являются предельными. Глицериды этих кислот, а следовательно, и масла, содержащие их, окисляются при высоких температурах (выше 150°), поэтому самовозгораться не способны. Олеиновая, линолевая и линоленовая кислоты являются непредельными. В их молекуле между углеродными атомами имеются одна или несколько двойных связей. Так, олеиновая кислота имеет одну двойную связь $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$, линолевая — две: $CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$ и линоленовая — три: $CH_3CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7-COOH$.

Двойные связи обуславливают способность этих кислот, а также их глицеридов окисляться на воздухе при обычной температуре помещений. Согласно теории академика А. Н. Баха, непредельные соединения, обладая большой свободной энергией, активируют кислород, и последний вступает с ними в соединения по месту двойных связей:

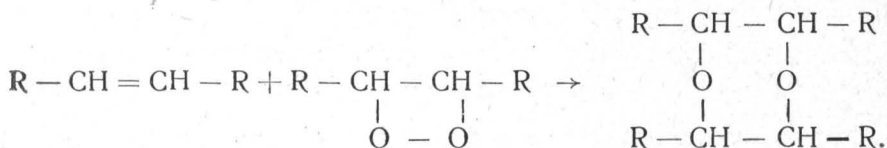


Образующиеся перекиси легко отдают кислород другим веществам, способным окисляться:



Таким образом, даже трудно окисляющиеся соединения масел (например, глицериды предельных кислот) окисляются атомарным кислородом.

Одновременно с окислением непредельных соединений протекает их полимеризация по схеме



Процесс полимеризации глицеридов непредельных кислот, так же как и их окисление, протекает при низкой температуре и с выделением тепла. Все глицериды непредельных кислот — вещества жидкие; они входят в состав растительных и отчасти животных жиров.

Состав некоторых растительных и животных жиров и масел показан в табл. 31.

Таблица 31

Состав жиров и масел в %

Название жиров и масел	Глицериды кислот			
	пальметиновой и стеариновой	олеиновой	линолевой	других
Говяжий жир	60	40	0	0
Бараний жир	60	38	2	0
Свиной жир	46	50	4	0
Подсолнечное масло	9	38	53	0
Хлопковое масло	25	25	47	3
Льняное масло	8	18	30	47
Соевое масло	10	25	52	13

Из таблицы видно, что наибольшее количество глицеридов непредельных кислот содержится в растительных маслах, способных окисляться при обычной температуре, что приводит к их самовозгоранию.

Самовозгорание масел и жиров может возникнуть только при определенных условиях, а именно:

а) при содержании в масле или жире непредельных соединений;

б) при наличии большой поверхности окисления масел или жиров и малой теплоотдачи;

в) при определенных соотношениях масел или жиров и пропитанного ими материала;

г) при определенной плотности промасленного материала. Рассмотрим эти условия.

а) Растительные масла и животные жиры, содержащие непредельные соединения, не все способны самовозгораться в одинаковой степени. Это объясняется тем, что каждое масло и жир содержит глицериды различного состава и в неодинаковом количестве.

Как влияет состав глицеридов на способность масел к самовозгоранию, видно из следующего. Если молекула глицерида олеиновой кислоты содержит одну двойную связь и может присоединить одну молекулу кислорода, то молекула глицерида линолевой кислоты содержит две двойные связи и, следовательно, может присоединить две молекулы кислорода. Чем больше кислорода присоединяется к молекуле глицерида, тем больше выделяемого при окислении тепла и, следовательно, больше способность к самовозгоранию. О количестве кислорода, способного присоединяться к маслу, судят по иодному числу. Известно, что галоиды легко взаимодействуют с непредельными соединениями, присоединяясь по месту двойных связей. По количеству галоида, вступившего в соединение с определенным количеством масла, можно судить о содержании в нем непредельных соединений. Для этих целей наиболее удобно применять иод. Количество иода, поглощенное 100 г масла, называется иодным числом. Чем выше иодное число масла, тем оно обладает большей способностью к самовозгоранию. В табл. 32 приведены иодные числа некоторых растительных масел и животных жиров.

Таблица 32

Иодные числа жиров и масел

Наименование	Уд. вес при 15° С	Иодное число
Масла		
Льняное	0,93 —0,927	175—192
Перилловое	0,928—0,934	190—206
Соевое	0,924—0,929	114—139
Ореховое	0,925—0,926	131—143
Маковое	0,924—0,927	131—143
Конопляное	0,925—0,933	145—167
Древесное	0,936—0,944	154—176
Подсолнечное	0,92 —0,926	127—136
Хлопковое	0,92 —0,93	100—120
Горчичное	0,912—0,920	96—107
Касторовое	0,95 —0,97	82— 86
Тунговое	0,939—0,945	154—176

Наименование	Уд. вес при 15° С	Иодное число
Жиры		
Говяжий	0,937—0,953	32— 47
Бараний	0,937—0,961	31— 46
Свиной	0,915—0,923	46— 66
Тресковый (рыбий жир)	0,925—0,928	160—180
Тюлений	0,925—0,933	122—162
Дельфиний	0,926—0,930	99—127
Моржовый	0,926	168
Саломас технический . .	—	70—80
Олеиновая кислота тех- ническая	—	80—115

Самым большим иодным числом обладает льняное масло. Волокнистые материалы, промасленные льняным маслом, при всех прочих равных условиях самовозгораются быстрее, чем промасленные другими маслами. Опыт показывает, что 150 г стеклянной ваты, смоченной 50 г льняного масла, при температуре воздуха 95° начинают самонагреваться через 100 мин., а вата, смоченная хлопковым маслом,—через 202 мин.

Олифа, приготовленная из льняного масла, обладает способностью к самовозгоранию, хотя ее иодное число меньше, чем у льняного масла. Объясняется это тем, что в олифу добавляется сиккатив, ускоряющий ее высыхание, т. е. окисление и полимеризацию. Когда олифой смочены волокнистые материалы, сиккатив, ускоряя процесс окисления масла, тем самым ускоряет процесс его самовозгорания.

Полунатуральные олифы, представляющие собой смеси окислированного льняного масла с растворителями, имеют небольшое иодное число и мало способны к самовозгоранию. Искусственные олифы совершенно не способны самовозгораться.

Рыбьи жиры и жиры морских животных имеют высокое иодное число, но обладают незначительной способностью к самовозгоранию из-за наличия в них продуктов, замедляющих процесс окисления.

Способность масел к самовозгоранию определяется, кроме иодного числа, также на приборе Маккея. Прибор (рис. 37) состоит из цилиндрического сосуда 1, имеющего двойные стенки. В пространство между двойными стенками наливают воду, которая служит баней для подогрева промасленной ваты. Во внутренний цилиндр сосуда на выступе 4 помещают сетчатый цилиндр 5 с промасленной ватой. Температура ваты измеряется термометром 3, установленным в крышке прибора. Для циркуляции воздуха в сосуде прибора крышка 2, закрывающая сосуд, имеет две трубки. По трубке, опускающейся до дна, воздух входит в сосуд, а по трубке, поднимающейся выше крышки, выходит из сосуда.

Воду в приборе нагревают до температуры кипения и поддерживают эту температуру в течение всего опыта. Через некоторое время после начала кипения воды температура в вате достигает также 100° . Если при дальнейшем нагревании температура ваты поднимается выше 100° , масло считается способным к самовозгоранию. Если же температура ваты не поднимается выше 100° при нагревании ее в течение часа, масло считается неспособным к самовозгоранию.

б) Масла, жиры или олифы, находящиеся в бочке, бутылки или резервуаре, самонагреваться не могут, так как поверхность соприкосновения их с воздухом очень мала. Для того чтобы масло, жир или олифа могли самовозгораться, им нужно придать большую поверхность окисления. Придать большую поверхность можно путем смачивания маслом волокнистых или мелко раздробленных пористых веществ (ваты, обтирочных концов, тряпок, пакли, стружек, опилок и т. д.).

По литературным данным, 1 г шерсти или текстильной ваты имеет поверхность $0,1-0,15 \text{ м}^2$, стеклянной ваты — $0,054 \text{ м}^2$, малярной сажи — 80 м^2 . Такой поверхности окисления еще недостаточно для самовозгорания промасленных материалов. Для этого нужно, чтобы поверхность окисления была значительно больше поверхности теплоотдачи. Такие условия создаются, когда промасленные материалы сложены в кучи, штабеля, пакеты, прилегают близко друг к другу и т. д.

Известны случаи самовозгорания клеенки, вынутой из сушилки и скатанной в рулон. В сушилке, где температура была много выше, чем в производственном помещении, клеенка не самовозгоралась, так как поверхность окисления была равна поверхности теплоотдачи. Когда же клеенка была смотана в рулон, поверхность теплоотдачи резко уменьшилась и клеенка самовозгорелась.

Опыты показывают, что самовозгорание льняного масла на стеклянной вате при всех равных условиях зависит от ее количества.

В табл. 33 приведены данные по самовоспламенению льняного масла на стеклянной вате. Для ускорения процесса окисления и сокращения времени проведения опыта температура воздуха, поступающего в прибор, была 95° .

Опыты показывают, что самовозгорание материала зависит от отношения поверхности теплоотдачи к объему промасленного материала. Величина этого отношения влияет не только на возможность самовозгорания, но и на период индукции.

в) Способность к самовозгоранию смоченных маслом, жиром или олифой материалов зависит также от их количественного со-

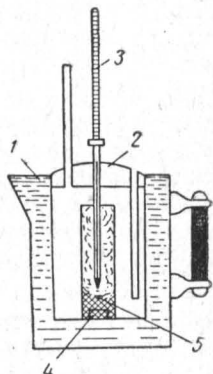


Рис. 37. Прибор для определения способности масел к самовозгоранию.

Влияние величины образца стеклянной ваты на самовоспламенение
льняного масла [22]

Величина образца		Отношение по- верхности окис- ления к поверхнос- ти теплоотдачи	Результаты опытов
вата (г)	масло (г)		
80,5	26,3	86,8	Через 2 часа начался разогрев, который достиг температуры 200°, после чего началось охлаждение. Самовоспламенение не произошло
99,0	33,2	92,5	Через 2 часа и 25 мин. начался разогрев, который привел к возникновению горения
148,0	50,0	107,7	Через 2 часа 40 мин. начался разогрев, который привел к возникновению горения

отношения. Если в промасленной вате или тряпке содержится большое количество масла, она не способна к самовозгоранию. Объясняется это тем, что масло закрывает поры тряпки и слеplяет волокна, в результате чего уменьшается поверхность окисления. Опыты, проведенные со стеклянной ватой (150 г), смоченной льняным маслом, показали, что при содержании 8—13% масла волокна ваты полностью не смачиваются и саморазогрев не наблюдается, хотя температура воздуха была 95°. При наличии в вате 25—35% масла возникает саморазогрев, в результате которого температура ваты поднимается до 560—570°. При содержании в вате 57,8% масла время до начала саморазогрева увеличивается, а максимальная температура, до которой вата нагревается, снижается до 400°. Следует отметить, что оптимальное для самовозгорания соотношение масел и жиров зависит как от свойств пропитанного материала, так и от свойств масел и жиров. Так, для самовозгорания хлопковой ваты, смоченной олифой, наилучшим соотношением является 2:1, т. е. на одну весовую часть ваты две весовые части олифы. Для других веществ это соотношение меняется, и оно может быть определено экспериментально на указанном приборе.

г) Самовозгорание масел и жиров зависит от плотности упаковки промасленного материала. При уплотнении промасленного материала способность его к самовозгоранию увеличивается. Это наблюдается до определенной плотности. При дальнейшем ее увеличении способность промасленного материала к самовозгоранию уменьшается.

Так, в опытах 50 г хлопковой ваты, смоченной 100 г льняного масла, содержащего 3% сиккатива, при температуре воздуха 20°

самовозгорались через 4,5—5,5 часа. Такой же образец ваты, сжатой под прессом, через 3 часа разогрелся только до 160°. Уменьшение способности сжатого промасленного материала к самовозгоранию объясняется тем, что при сжатии уменьшается поверхность окисления и сокращается подвод кислорода к маслу.

Кроме указанных факторов, способность промасленных материалов к самовозгоранию зависит также от температуры воздуха. Чем выше температура воздуха, тем меньше время до начала разогрева, меньший объем промасленного материала способен к самовозгоранию и меньше требуется масла. Так, опыты по самовоспламенению показывают, что 50 г хлопковой ваты, смоченной льняным маслом, при температуре 50° начали разогреваться через 119 часов, при температуре 60°—через 54 часа, при температуре 70°—через 22,7 часа и при температуре 100°—через 2 часа. Таким образом, чем выше температура воздуха, тем большая способность промасленного материала к самовоспламенению, тем вероятнее возможность возникновения пожара. Эта закономерность проявляется у промасленных материалов и при обычной температуре. Наименьшая температура, при которой наблюдалось в практике самовозгорание масел и жиров, была 10—15°.

Период индукции при самовозгорании промасленных материалов может быть от нескольких часов до нескольких дней. Это зависит от объема промасленного материала, вида масла или жира, их количества, температуры воздуха и других факторов.

§ 19. Сульфиды железа

Соли железа сероводородной кислоты (сульфиды железа) FeS , FeS_2 , Fe_2S_3 способны самовозгораться. Это явление в ряде случаев было источником возникновения пожаров.

В одном из резервуаров склада нефтепродуктов длительное время хранился бензин. После слива его из резервуара произошли взрыв и пожар. Горел небольшой слой бензина, который оставался в резервуаре. При расследовании причины пожара на крыше резервуара, которую отбросило взрывом, с внутренней стороны был найден слой осадка, состоящий из железа и серы. Это указывало на то, что бензин содержал в себе сернистые соединения и причиной пожара могло быть самовозгорание сульфида железа. Действительно, на дне резервуара было найдено значительное скопление сульфида железа. Таким образом, установлено, что причиной взрыва и пожара было самовозгорание сульфида железа, отложившегося на стенках и дне резервуара.

Некоторые из сульфидов железа находятся в природе в свободном состоянии, другие же образуются в аппаратуре ряда производств и в емкостях при хранении горючих жидкостей.

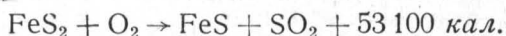
В природе встречается сульфид железа FeS_2 , называемый серным колчеданом или пиритом. Он находится в каменном угле, а также в железной руде.

Другие сульфиды FeS , Fe_2S_3 образуются в производственной аппаратуре, где обрабатываются или хранятся продукты, содержащие сероводород, серу и органические сернистые соединения. Они представляют большую пожарную опасность, чем пирит, так

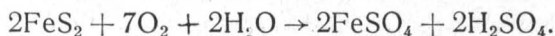
как их самовозгорание чаще всего протекает в воздухе, смешанном с горючими парами и газами.

Основной причиной самовозгорания всех сульфидов является их способность окисляться кислородом воздуха при обычной температуре. Пирит (FeS_2), находясь в земле совместно с каменным углем, железной и медной рудами, не самовозгорается, но, вступая в соприкосновение с воздухом, приобретает способность самовозгораться. Отмечены случаи самовозгорания пирита на сернокислотных заводах, в рудниках и на складах.

Окисление пирита кислородом воздуха сопровождается выделением тепла:



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

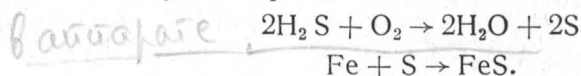


Образующийся железный купорос, увеличиваясь в объеме, вызывает растрескивание пирита и его измельчение, что благоприятствует процессу самовозгорания.

Большой интерес представляет самовозгорание сульфидов железа, образование которых происходит в емкостях для хранения нефтепродуктов, горючих газов и в аппаратуре различных производств.

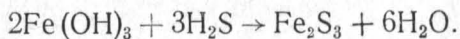
Сульфиды FeS и Fe_2S_3 получаются в результате коррозии аппаратуры при взаимодействии сероводорода или серы с железом или его окислами.

В зависимости от температурных условий, процесс образования сульфидов железа протекает различно. Если температура в аппарате выше температуры диссоциации сероводорода, т. е. выше 310° , образование сульфидов железа происходит при взаимодействии железа с элементарной серой, получившейся в результате разложения сероводорода или других сернистых соединений. Элементарная сера может также получиться в результате окисления сероводорода, и тогда образование сернистого железа происходит согласно следующим реакциям:



Следует отметить, что при указанных температурах образуется главным образом сульфид состава FeS . При температурах ниже 310° процесс образования сульфидов железа протекает по-другому.

Из работ Научно-исследовательского института по технике безопасности в нефтяной промышленности (ВНИИТБ) и работ ЦНИИПО следует, что образование сульфидов железа в производственной аппаратуре происходит при действии сероводорода не на железо, а на продукты его коррозии:



*при нагревании
сероводорода*

Получившиеся сульфиды железа при доступе воздуха легко окисляются с выделением теплоты. Когда выделение тепла превышает теплоотвод, сульфиды нагреваются до свечения.

При воздействии сероводорода на влажные железные опилки в течение 20 мин. температура их повышалась крайне незначительно (с 24 до 26°). Последующее пропускание через них кислорода понижало температуру до 21°. Многократное повторение опытов давало те же результаты.

В следующих опытах железные опилки подвергались 28-часовому действию влажного воздуха с содержанием 0,02—0,1% сероводорода, после чего они оставлялись на воздухе в течение 72 часов во влажном состоянии. На образовавшуюся бурую массу действовали вначале сероводородом, а затем кислородом. Результаты опытов приведены в табл. 34. Из данных таблицы видно, что наличие продуктов коррозии способствовало образованию некоторого количества активного сульфида железа, так как при пропускании кислорода температура поднималась до 32°.

Таблица 34

Изменение температуры в железных опилках [23]

Наименование газа	Температура железных опилок в °С после пропускания газов в течение					
	2 мин.	4 мин.	6 мин.	8 мин.	10 мин.	12 мин.
Сероводород	23	26	28	28	26	—
Кислород	—	25	27	32	32	31

Если сероводородом действовать на влажные окислы железа, то результат получается совершенно другой. В табл. 35 и 36 приведены результаты опытов с окислами железа при переменном действии на них сероводорода и кислорода или воздуха.

Таблица 35

Изменение температуры окислов железа при действии сероводорода и кислорода [23]

Наименование газа	Температура окислов железа в °С после пропускания газов в течение					
	0 мин.	1 мин.	1,5 мин.	2 мин.	10 мин.	16 мин.
Сероводород	—	—	—	26	73	69
Кислород	44	112	воспл.	—	—	—

Изменение температуры окислов железа при действии сероводорода и воздуха [23]

Наименование газа	Температура окислов железа в °С через						
	2 мин.	3 мин.	4 мин.	5 мин.	6 мин.	7 мин.	8 мин.
Сероводород	42	63	74	88	88	87	87
Воздух	51	70	123	184	201	—	—

Приведенные в таблицах данные показали: 1) активные сульфиды железа образуются при обычной температуре в результате воздействия сероводорода на продукты коррозии железа; 2) скорость процесса самовозгорания зависит от скорости притока воздуха и активности сульфидов железа; 3) присутствие влаги ускоряет процесс образования сульфидов железа.

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

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

Борьба с самовозгоранием сульфидов железа ведется различными методами—очисткой от сероводорода обрабатываемого или хранимого продукта, антикоррозийным покрытием внутренней поверхности аппаратуры, продуванием аппаратуры паром или продуктами горения, заполнением аппаратуры водой и медленным спуском ее.

§ 20. Растительные продукты

Растительные вещества—сено, солома, клевер, листья, солод, хмель, силосная масса и другие—способны при определенных условиях самовозгораться.

Скошенное сено, длительное время находящееся в небольших скирдах, было сложено в скирду длиной 35 м, шириной 8,5 м и высотой 9 м. Через 12 дней после складирования около скирды появился запах силоса, а еще через 3—4 дня запах дыма. При этом скирда в одном месте дала значительную осадку. На 18 день после складирования сена появился дым, затем пламя. Пожаром были объаты верхние слои скирды, горение которых было через некоторое время ликвидировано. При выяснении причины пожара было установлено, что в день пожара на территории сенопункта никакие работы не производились и применения огня не было. При снятии верхнего слоя сена высотой около 2 м в одном месте скирды был обнаружен очаг с высокой температурой. Замеры ее показали, что на глубине 1 м температура была 90°, на глубине 1,4 м—120°, на глубине 1,6 м—210° и на глубине 1,8 м—276°. При вскрытии очага нашли, что

цвет сена с увеличением глубины слоя изменялся от желтого к темно-коричневому и черному. Вынутое на воздух обугленное сено через 5—6 мин. воспламенилось.

Причиной пожара было самовозгорание сена.

Считают, что особенно подвержены самовозгоранию недосушенные растительные продукты, в которых продолжается жизнедеятельность растительных клеток.

Согласно бактериальной теории, наличие влаги и повышенной температуры за счет деятельности растительных клеток способствует размножению микроорганизмов. Вследствие плохой теплопроводности растительных продуктов выделяющаяся теплота постепенно накапливается и температура продуктов соответственно повышается. Повышение ее обусловлено жизнедеятельностью микроорганизмов и может достигнуть 70°C . При этой температуре микроорганизмы погибают. Однако процесс повышения температуры в растительных продуктах на этом не заканчивается. Некоторые органические соединения (пектиновые, белковые и другие вещества) распадаются уже при температуре 70°C с образованием пористого угля, обладающего свойством поглощать (адсорбировать) пары и газы.

Способность углей поглощать пары и газы известна давно и широко используется в технике. В табл. 37 приведены объемы паров и газов, которые могут быть поглощены при 20° одним объемом активированного угля.

Таблица 37

Адсорбция паров и газов активированным углем [18]

Наименование газа	Количество объемов га- зов, погло- щаемых од- ним объе- мом угля при 20°C	Наименование газа	Количество объемов га- зов, погло- щаемых од- ним объе- мом угля при 20°C
Сернистый газ	337,8	Углекислый газ	83,8
Хлор	304,5	Окись углерода	26,8
Аммиак	197,0	Кислород	25,4
Ацетилен	135,8	Азот	21,0
Этан	119,1	Водород	7,3

Из таблицы видно, что уголь поглощает паров и газов в несколько раз больше своего объема. Поглощенные пары и газы на поверхности угля сильно уплотняются, при этом пары конденсируются.

Поглощение сопровождается выделением теплоты, и в случае малой теплоотдачи уголь может нагреваться.

Образующийся при разложении растительных продуктов уголь также обладает свойством нагреваться и поэтому является следующим (после микроорганизмов) источником выделения тепла.

За счет тепла адсорбции температура в растительных продуктах повышается и достигает 100—130°. Повышение температуры вызывает распад новых соединений, образование пористого угля и вследствие поглощения им паров и газов—новое повышение температуры. При температуре 200° начинается разлагаться клетчатка, входящая в состав растительных продуктов.

В результате разложения клетчатки образуется уголь, способный интенсивно окисляться. За счет окисления угля температура в растительных продуктах поднимается до возникновения горения.

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

Древесина в виде балок, досок, щепы не способна самовозгораться. Однако в практике отмечались случаи самовозгорания древесины в виде древесных опилок при нахождении их в больших массах. Проф. Б. Г. Тидеман [18] приводит такой случай самовозгорания древесных опилок.

На склад льда осенью была завезена смесь буковых и сосновых опилок. Опилки были сложены в кучи высотой 2,5—3,0 м. До снегопада опилки в куче ничем себя не проявили. Когда выпал снег и покрыл опилки, дня через 2—3 произошло загорание их в нескольких местах. Причиной самовозгорания явилась жизнедеятельность микроорганизмов.

Говоря о самовозгорании растительных материалов, необходимо отметить способность к самовозгоранию также и угля, полученного путем термического разложения древесины или других целлюлозных материалов. Древесный уголь способен самовозгораться только в первый период времени после его изготовления. Объясняется это тем, что причиной самовозгорания служит теплота, выделяющаяся при адсорбции им паров и газов. Способность угля к адсорбции падает при нахождении его на воздухе, и через некоторое время вообще исчезает. Поэтому древесный уголь, пролежавший длительное время на воздухе, самовозгораться не способен.

§ 21. Ископаемые угли и торф

Ископаемые угли (бурый уголь, каменный уголь), будучи сложены в кучи или штабели, способны самовозгораться.

Основными причинами самовозгорания являются: а) окисление углей при низких температурах; б) адсорбция углем кислорода воздуха, а также других газов и паров.

Окисление углей—основная причина в процессе самовозгорания. Процесс окисления углей складывается из окисления серного колчедана и других сернистых соединений, а также окисления самой массы угля.

Сера в углях находится в виде органических соединений сульфидов и сульфатов. Например, бурые угли большей частью содер-

жат серу в виде органических соединений, а каменные угли—в виде серного колчедана.

Известно, что серный колчедан способен окисляться на воздухе. 1 г серного колчедана при поглощении 1 см³ кислорода выделяет 4,3 кал. Хотя такое количество тепла сравнительно невелико, но в практике отмечено много случаев самовозгорания пирита, лежащего в кучах.

По высокому содержанию серы в углях нельзя еще судить о способности их к самовозгоранию. Имеются угли с малым содержанием пирита, но склонные к самовозгоранию, и, наоборот, угли, содержащие большое количество пирита, но не способные самовозгораться.

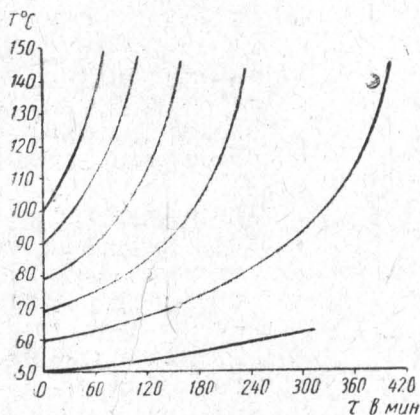


Рис. 38. Изменение скорости самонагрева угля от начальной температуры.

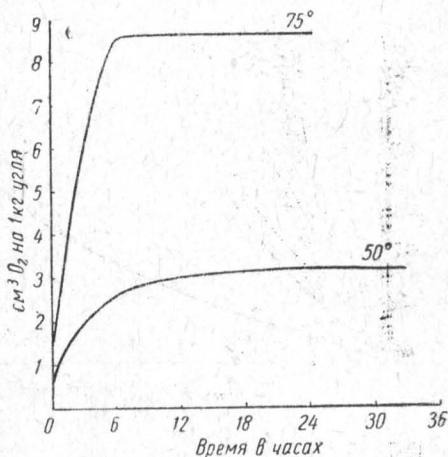


Рис. 39. Скорость присоединения углем кислорода при различной температуре.

Одновременно с окислением серного колчедана протекает окисление самого угля и, в частности, содержащихся в нем непредельных соединений. О наличии в угле непредельных соединений судят по некоторым свойствам угля. Так, исследования показывают, что существует прямая зависимость между способностью угля к самовозгоранию и способностью присоединять галоиды и окисляться при низкой температуре. Как известно, указанные свойства характерны для высокомолекулярных непредельных соединений. Скорость окисления угля при соответствующих условиях ускоряет процесс самовозгорания, который зависит от начальной температуры угля, концентрации кислорода в окисляющей среде, измельченности угля и других факторов. Макаров и Орешко [24] изучали скорость окисления еманжелинского угля в зависимости от начальной температуры и концентрации кислорода в окисляющей среде. Опыты велись в адиабатических условиях. На рис. 38 показано изменение скорости самонагрева угля в зависимости от его начальной температуры. Скорость прохождения кислорода во всех опытах была постоянной. Как следовало ожидать, ско-

ность самонагрева растет с увеличением начальной температуры. При начальной температуре 100° уголь в течение часа нагревается до 150° . Ниже температуры 50° окисление угля протекает крайне медленно, поэтому некоторые исследователи считают, что нагревание угля до 50° происходит только за счет адсорбции паров или газов.

Скочинский и Макаров [25] исследовали кинетику поглощения кислорода тем же самым углем в зависимости от его начальной температуры. Полученные ими изотермы для двух температур приведены на рис. 39. Чем выше начальная температура угля, тем больше поглощается им кислорода и, следовательно, быстрее протекает процесс самонагрева.

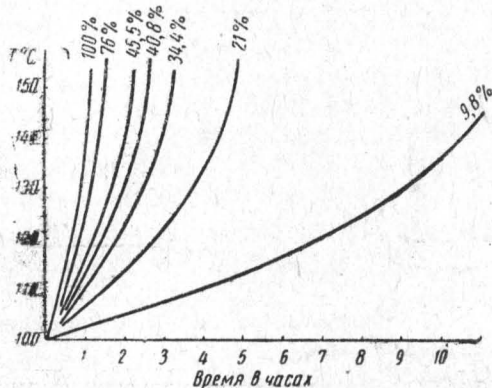


Рис. 40. Скорость самонагрева угля в зависимости от концентрации кислорода.

При этих же исследованиях выяснилось, что смачивание угля дистиллированной водой «активирует» его и придает способность к поглощению кислорода.

Увеличение концентрации кислорода в окисляющей среде ведет к ускорению самонагрева угля (рис. 40). Так, в воздухе нагревание угля от 100 до 150° происходит в течение 4,5 часа, а в чистом кислороде — примерно в течение 1 часа.

Количество выделяемого тепла в процессе окисления углей значительно превышает выделение тепла при окислении находящегося в нем серного колчедана. Следовательно, основной причиной самовозгорания углей является способность самого вещества угля к окислению.

Второй причиной выделения тепла в углях является адсорбция им паров и газов. Количество тепла, выделяемое в процессе адсорбции, при всех равных условиях зависит от природы поглощаемых паров и газов. При поглощении углекислого газа и паров воды тепла выделяется больше, чем при поглощении кислорода. Исходя из этого, были высказаны предположения, подтвержденные опытом, что главным источником выделения тепла в начальной стадии процесса самовозгорания углей является адсорбция паров воды. При поглощении из воздуха $0,01$ г паров воды выделяется $5,4$ кал тепла (теплота испарения). Выделение тепла за счет процесса адсорбции протекает вплоть до достижения $60-75^{\circ}$, после чего дальнейшее выделение тепла идет за счет окисления органической массы углей.

Способность углей к адсорбции находится в зависимости от их возраста. Чем моложе уголь, тем он больше содержит гигроскопической воды, заключенной в каллоидной фазе угля. Каллоиды же обладают свойством адсорбции, следовательно более молодой уголь должен обладать большей адсорбционной способностью. В табл. 38 приведено содержание гигроскопической воды в различных углях.

Таблица 38

Влажность углей	
Наименование углей	Содержание влаги в %
Бурые угли	10—20
Молодые каменные	6
Газовые пламенные	4
Газовые	3
Коксовые	2
Тощие	1

Из всех указанных углей меньшее количество влаги содержат тощие угли (марки Т), они же более устойчивы против самовозгорания.

Как бы ни была развита у углей способность к адсорбции, это явление не может служить причиной повышения в них температуры до воспламенения. Это объясняется не только тем, что в процессе адсорбции выделяется меньше тепла, чем при окислении, но и тем, что способность угля к адсорбции зависит также от температуры. При низких температурах уголь активно поглощает пары и газы, а при высокой температуре он их, наоборот, выделяет.

Как известно, измельчение углей способствует процессу самовозгорания. Чем мельче уголь, тем больше его поверхность, следовательно, тем быстрее протекают процессы окисления и адсорбции и тем больше выделяется тепла.

Согласно нормам хранения углей, все ископаемые угли по опасности самовозгорания делятся на две категории (табл. 39).

Таблица 39

Характеристика ископаемых углей по способности их к самовозгоранию [26]

Категория углей	Род углей	Характеристика углей по их подверженности самовозгоранию
А	Бурые и каменные угли, за исключением марки Т	Опасные
Б	Антрацит и каменные угли марки Т	Устойчивые

Примечание. Смеси разных категорий относятся к категории А.

В качестве основных мероприятий для предотвращения самовозгорания углей при хранении нормами устанавливаются: а) ограничение высоты штабелей угля; б) уплотнение угля в штабелях с целью воспрепятствования проникновению воздуха.

Первое мероприятие не препятствует протеканию в штабеле угля процессов окисления и адсорбции, но предупреждает повышение в нем температуры путем обеспечения усиленной теплоотдачи.

Изменение температуры в самовозгорающемся штабеле угля показывает, что очаг самовозгорания всегда располагается ближе к середине штабеля. Расположение его по высоте штабеля зависит от величины теплоотдачи основанием штабеля и верхней поверхностью. Если теплоотдача основанием штабеля больше, очаг располагается ближе к верхней поверхности, и наоборот. Теплопроводность подштабельного основания оказывает значительное влияние на тепловой режим штабеля. Опыты показали, что при закладке штабеля в зимнее время на деревянный настил прирост температуры в штабеле с января по июль составляет $2,4^{\circ}$. Напротив, в штабелях, заложённых на мерзлый грунт и ледяное основание, за тот же промежуток времени происходит снижение температуры: для штабелей, хранящихся на мерзлом грунте,—на $1,3\text{—}3,4^{\circ}$, для штабелей с ледяным основанием—на $5,2^{\circ}$.

Площадь штабеля на положение очага самовозгорания влияния не оказывает. При определенной высоте штабеля образование очага самовозгорания делается невозможным вследствие большой теплоотдачи. Безопасная высота штабеля для различного рода углей указана в «Противопожарных нормах проектирования складов ископаемого угля».

Второе мероприятие, устанавливаемое нормами, сводит к минимуму скорость процессов окисления и адсорбции в угле, что также исключает возможность повышения температуры в штабеле.

При уплотнении штабеля значительно уменьшаются количество пустот и проникновение в него воздуха. При сильном уплотнении штабеля воздух проникает к углю в количествах, при которых рост температуры в штабелях становится невозможным. Для создания лучшей герметизации поверхность штабеля покрывают слоем угольной мелочи толщиной $0,25\text{—}0,30$ м, которую поливают водой и уплотняют до получения плотной защитной корки.

Торф, главным образом фрезерный, как и ископаемые угли, способен к самовозгоранию. Причиной самовозгорания его являются биологические и химические (окисление) процессы. Первоначальное выделение тепла в торфе происходит за счет биологического процесса—жизнедеятельности различных видов микроорганизмов. Развитие микроорганизмов в торфе может начаться при $10\text{—}18^{\circ}$ и заканчивается при 70° . Питательной средой для них являются углеводы торфа. Скорость нагрева и конечная температура торфа в этот период сильно зависят от его влажности.

Как известно, жизнедеятельность микроорганизмов возможна только при определенных условиях влажности и температуры.

В очень сухом и очень влажном торфе развитие микроорганизмов затруднено, поэтому самовозгорание таких видов торфа не происходит. Опыты показывают, что торф с влажностью выше 50% самовозгораться не способен [27].

Если при температуре 15—20° окисление торфа протекает крайне медленно, то при температурах 40—60° эта скорость становится настолько значительной, что выделяемое за счет окисления тепло начинает играть существенную роль в разогреве торфа. Начиная с 60—70°, разогрев торфа происходит в основном за счет тепла, выделяемого при окислении.

По степени пожарной опасности торф разделяется на три категории.

Категория А — безопасная, характеризуется отсутствием или редким появлением очагов самонагрева в течение первых 3—4 месяцев хранения. Подъем температуры очень медленный (0,5° в сутки). В приборе Эрдмана начало самонагрева выше 55°.

Категория Б — среднеопасная, характеризуется наличием двух-трех очагов самонагрева на караван в течение 3—4 месяцев хранения. Подъем температуры 0,5—1,5° в сутки. В приборе Эрдмана начало самонагрева 40—55°.

Категория В — опасная, характеризуется массовым развитием очагов самонагрева. В течение трех первых месяцев хранения может самовозгораться свыше 10% всех штабелей. Подъем температуры 1,5—4,5° в сутки. В приборе Эрдмана начало самонагрева ниже 40°.

Способность ископаемых углей и торфа к самовозгоранию определяется на приборе Эрдмана, изображенном на рис. 41. Прибор состоит из трех основных частей: стеклянного сосуда 1, латунного патрона 2 и масляной бани. Испытания проводятся следующим образом.

В патрон 2 загружается 5—6 г угля, измельченного и просеянного через сито с 144 отверстиями на 1 см². Патрон с термометром для измерения температуры угля помещают в сосуд 1, где он своей нижней, пришлифованной частью плотно соединяется со стенками сосуда. После установки патрона стеклянный сосуд 1 закрывают крышкой 3, через которую выводится термометр, находящийся в патроне 2. Закрытый сосуд 1 погружают в масляную баню. Первоначально уголь сушат, для чего масляную баню нагревают до 150°, а через прибор пропускают углекислый газ со скоростью 3 л в час. Углекислый газ нагревается в змеевике и затем, нагретый, проходит через уголь. Когда термометр в патроне покажет температуру 110°, уголь сушат еще 15 мин., после чего устанавливают температуру на желаемом уровне. Установив тем-

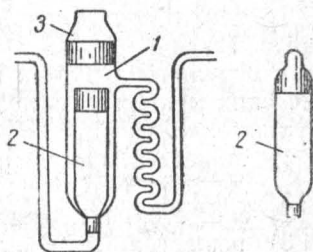


Рис. 41. Прибор для определения способности каменных углей и торфа к самовозгоранию.

температуру, вытесняют кислородом углекислый газ, затем продолжают пропускать его со скоростью 3 л в час. Поддерживая температуру бани постоянной, проводят замер температуры угля через каждые 5 мин. и по полученным данным строят кривую. Для углей, способных к самовозгоранию, кривая поднимается вверх, а для углей, не способных самовозгораться, она располагается горизонтально.

§ 22. Химические вещества

Некоторые химические вещества способны при соприкосновении с воздухом или друг с другом самонагреваться и самовозгораться. Эти вещества при получении, хранении и транспортировке, а также при обращении с ними могут вызвать пожар или взрыв. Наличие у них аналогичных свойств позволяет объединить их в отдельные группы и классифицировать. По способности химических веществ самовозгораться их можно разбить на три группы:

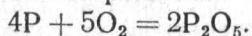
- 1) вещества, самовозгорающиеся от воздействия на них воздуха;
- 2) вещества, вызывающие горение при действии на них воды;
- 3) вещества, самовозгорающиеся при смешении друг с другом.

Вещества, самонагревающиеся от воздействия на них воздуха. К этой группе веществ можно отнести фосфор белый (желтый), фосфористый водород, водородистый кремний, цинковую пыль, алюминиевую пудру, карбиды щелочных металлов, сернистые металлы, металлы -- рубидий и цезий, арсины, стибины, фосфины и др.

Все эти вещества способны окисляться в воздухе с выделением тепла, за счет которого реакция ускоряется до возникновения горения. Некоторые из перечисленных веществ способны загораться очень быстро после соприкосновения с воздухом, другие же — через длительный промежуток времени.

Рассмотрим свойства и причины самовозгорания веществ, входящих в первую группу.

Фосфор белый (желтый) на воздухе интенсивно окисляется. Вследствие чего быстро самонагревается:



В воде фосфор не растворяется, поэтому его хранят под водой в закрытой посуде. В органических и других растворителях, за исключением сероуглерода, он растворяется плохо. В сероуглероде фосфор растворяется в любом соотношении. Такой раствор применялся в качестве зажигательного вещества. При смачивании им горючих веществ происходит испарение сероуглерода; остающийся на поверхности тонкий слой фосфора быстро окисляется и самовозгорается. В зависимости от концентрации раствора смоченные им вещества самовозгораются через различные промежутки времени.

Резать фосфор следует под водой, так как на воздухе он может воспламениться от теплоты трения (белый фосфор очень ядовит!).

Некоторые металлы, металлические порошки, пудры способны самовозгораться на воздухе за счет реакции окисления. Из металлов в компактном состоянии этой способностью обладают рубидий и цезий. Алюминий, железо и цинк, будучи превращены в порошок или пудру, также способны самовозгораться на воздухе.

Основной причиной самовозгорания алюминиевой пудры является ее окисление. Влага способствует самовозгоранию пудры, поэтому во влажном воздухе самовозгорание ее наступает раньше, чем в сухом. Приготавливают алюминиевую пудру в среде инертного газа. Чтобы предотвратить самовозгорание пудры, ее после приготовления перетирают с жирами, пленка которых предохраняет пудру от окисления.

В практике были случаи, когда алюминиевая пудра под действием растворителя или нагревания освобождалась от слоя жира и самовозгоралась.

Карбиды щелочных металлов K_2C_2 , Na_2C_2 , Zn_2C_2 самовозгораются на воздухе и даже в атмосфере CO_2 и SO_2 . Органические соединения, содержащие мышьяк, сурьму, фосфор (производные AsH_3 , SbH_3 и PH_3), на воздухе самовозгораются. Этим же свойством обладают аммиакаты щелочно-земельных металлов.

Сернистые металлы способны окисляться на воздухе и самовозгораться. Способность к окислению имеют сернистый калий K_2S и сернистый кальций CaS . Сернистый барий BaS и сернистый натрий Na_2S способны самонагреваться, будучи во влажном состоянии.

Сажа способна к самовозгоранию в первый период после ее получения. Остывшая сажа обладает свойствами адсорбировать кислород воздуха и окисляться, но эти свойства через некоторое время исчезают, и сажа становится неспособной к самовозгоранию.

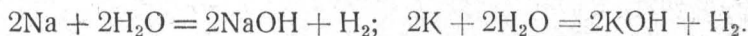
Применяемый в качестве антидетонатора пентакарбонил железа $Fe(CO)_5$ при хранении на свету разлагается с отщеплением CO и образованием желтых кристаллов $Fe_2(CO)_3$. Последние способны самовозгораться на воздухе и служат причиной воспламенения антидетонатора.

Диэтиловый эфир при длительном соприкосновении с воздухом на свету способен образовывать перекись диэтила $(C_2H_5)_2O_2$, которая при ударе или нагревании до 75° разлагается со взрывом и воспламеняет эфир.

Скипидар также может самовозгораться, если им смочены волокнистые материалы. Причина самовозгорания—способность скипидара окисляться на воздухе при низких температурах. В практике был случай самовозгорания ваты, смоченной скипидаром. Такой ватой смывали масляную краску с декорации. Ночью вата, собранная в одном месте, самовозгорелась. Известны также случаи самовозгорания мха, смоченного скипидаром.

Вещества, вызывающие горение при действии на них воды. К этой группе относятся вещества: калий, натрий, рубидий, цезий, карбид кальция и карбиды щелочных металлов, гидриды щелочных и щелочно-земельных металлов, фосфористые кальций и натрий, силаны, негашеная известь, гидросульфит натрия, сесквихлорид и другие.

Щелочные металлы—калий, натрий, рубидий и цезий—взаимодействуют с водой. Реакция сопровождается выделением водорода и значительного количества тепла. Выделяющийся водород самовоспламеняется и горит совместно с металлом, отчего пламя окрашивается при горении калия в оранжевый цвет, а натрия—в желтый цвет:



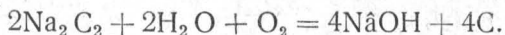
Водород самовоспламеняется только в том случае, если кусок металла по объему больше горошины (особенно для натрия). Взаимодействие указанных металлов с водой иногда сопровождается взрывом с разбрызгиванием расплавленного металла. Из указанных металлов наибольшей активностью обладают рубидий, цезий и калий.

Так же ведут себя гидриды щелочных и щелочно-земельных металлов: водородистый калий KH , водородистый натрий NaH , водородистый кальций CaH_2 (при небольшом количестве воды):



Выделяющийся при этих реакциях водород также самовоспламеняется за счет выделяющегося тепла.

При взаимодействии карбида кальция с небольшим количеством воды выделяется такое количество тепла, что при наличии воздуха образующийся ацетилен самовоспламеняется. При большом количестве воды этого не происходит. Карбиды щелочных металлов Na_2C_2 , K_2C_2 и другие при соприкосновении с водой взрываются, причем металлы сгорают, а углерод выделяется в свободном состоянии:



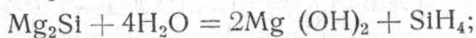
Фосфористый кальций Ca_3P_2 при взаимодействии с водой образует фосфористый водород:



Фосфористый водород PH_3 является горючим газом, но самовозгораться не способен. Совместно с PH_3 выделяется некоторое количество жидкого фосфористого водорода P_2H_4 , способного самовозгораться на воздухе и могущего явиться причиной воспламенения PH_3 . Фосфористый кальций может присутствовать в карбиде кальция и являться косвенной причиной воспламенения ацетилена, полученного из этого карбида кальция. Для воспламенения ацетилена необходимо, чтобы в нем было до 50% фосфористого или кремнистого водорода.

Обычно получаемый из карбида кальция ацетилен подвергается очистке от фосфористого водорода.

Силаны, т. е. соединения кремния с различными металлами Mg_2Si , Fe_2Si , и другие при действии воды выделяют водородистый кремний, самовозгорающийся на воздухе:



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

Окись кальция (негашеная известь), реагируя с водой, самонагревается. Если на негашеную известь попадает небольшое количество воды, она разогревается до свечения и может поджечь соприкасающиеся с нею горючие материалы. В практике строек были случаи пожаров деревянных сараев, в которых хранилась негашеная известь. Пожар возникал в таких сараях почти всегда во время дождя или таяния снега, когда вода попадала на негашеную известь.

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

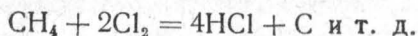
Вещества, самовозгорающиеся при смешении друг с другом. В эту группу веществ входят газообразные, жидкие и твердые окислители: кислород сжатый, хлор, бром, фтор, азотная кислота, перекись натрия и бария, марганцево-кислый калий, хромовый ангидрид, двуокись свинца, селитры, хлораты, перхлораты, хлорная известь и др.

Перечисленные окислители в большинстве случаев вызывают самовозгорание органических веществ при смешении или соприкосновении. Некоторые из смесей окислителей с горючими веществами способны самовозгораться только при действии на них серной или азотной кислоты или при ударе и слабом нагревании. Сжатый кислород вызывает самовозгорание веществ (минерального масла), которые не самовозгораются в кислороде при нормальном давлении.

Другими сильными окислителями являются галоиды. Хлор, бром, фтор и иод чрезвычайно активно соединяются с рядом веществ, причем реакция сопровождается выделением большого количества тепла, и вещества самовозгораются.

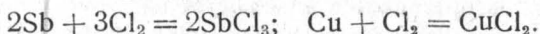
Ацетилен, водород, метан и этилен в смеси с хлором самовозгораются на дневном свете или от света горящего магния.

Если указанные газы присутствуют в момент выделения хлора из любого вещества, самовозгорание их происходит даже в темноте:



Горение органических соединений в хлоре сопровождается выделением свободного углерода в виде копоти.

Порошок сурьмы и медная фольга самовозгораются в хлоре при нормальной температуре:



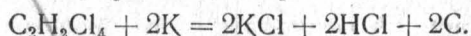
Хранить хлор и другие галоиды нельзя совместно с легковоспламеняющимися жидкостями. Известно, что скипидар самовозгорается в хлоре, будучи распределен в каком-либо пористом веществе (бумага, тряпка, вата):

Пары диэтилового эфира могут также самовозгораться в атмосфере хлора:



Красный фосфор, имеющий температуру самовоспламенения 240—260°, моментально самовозгорается при соприкосновении с хлором или бромом.

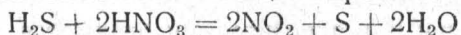
Не только галоиды в свободном состоянии, но и их соединения крайне энергично вступают в реакцию с некоторыми металлами. Если поместить в пробирку с четыреххлористым этаном $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ металлический калий, произойдет взрыв:



Четыреххлористый углерод CCl_4 и четырехбромистый углерод CBr_4 вызывают со щелочными металлами взрыв при нагревании смеси до 65—70° С. Треххлористый фосфор PCl_3 вызывает сильный разогрев при соприкосновении с влажными древесными опилками, этиловым спиртом и водой.

Азотная кислота, разлагаясь, выделяет кислород $4\text{HNO}_3 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; поэтому является сильным окислителем, способным вызвать самовозгорание ряда веществ. Растительные продукты (солома, лен, хлопок, древесные опилки и стружки) самовозгораются, если на них попадает концентрированная азотная кислота. Из горючих жидкостей при соприкосновении с азотной кислотой самовозгораются скипидар и этиловый спирт.

Сероводород также самовозгорается при соприкосновении с дымящей азотной кислотой. Реакция протекает по уравнению:

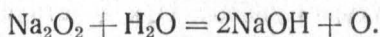


и сопровождается слабым взрывом.

Сильным окислителем является перекись натрия Na_2O_2 , образующаяся обычно при горении металлического натрия на воздухе.

При соприкосновении с перекисью натрия способны самовозгораться следующие горючие и легковоспламеняющиеся жидкости [28]: метиловый, этиловый, пропиловый, бутиловый, изоамиловый и бензиловый спирты, этиленгликоль, диэтиловый эфир, анилин и окисленный скипидар. Некоторые жидкости самовозгорались с перекисью натрия после введения в них небольшого количества воды. Так ведет себя уксусноэтиловый эфир, ацетон, глицерин и изобутиловый спирт.

Очевидно, началом реакции служит взаимодействие воды с перекисью натрия и выделение при этом атомарного кислорода и теплоты:

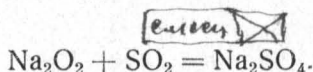


Атомарный кислород в момент выделения окисляет горючую жидкость, и последняя самовозгорается.

Концентрированная уксусная кислота также самовозгорается в смеси с перекисью натрия. Реакция протекает в виде взрыва с образованием пламени.

Горючие твердые вещества в измельченном состоянии способны в смеси с перекисью натрия самовозгораться на влажном воздухе. Порошок алюминия, опилки, уголь, сера и другие вещества в смеси с перекисью натрия моментально самовозгораются от попадания на них капли воды.

Сернистый газ SO_2 так интенсивно реагирует с перекисью натрия, что она накаляется до свечения. Реакция сопровождается разлетанием искр:



Хотя пламя при этой реакции не образуется, но накаленная реагирующая масса может воспламенить близко расположенные горючие вещества.

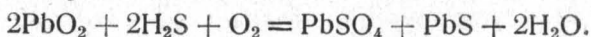
Сильным окислителем является перманганат калия KMnO_4 . Его смеси с твердыми горючими веществами крайне опасны. Они самовозгораются от действия концентрированных серной и азотной кислот, а также от удара и трения. Считают, что эти смеси по чувствительности к удару и трению стоят между смесями с хлоратами (KClO_3) и перхлоратами (KClO_4). Перманганат калия в смеси с NH_4NO_3 образует очень чувствительный перманганат аммония NH_4MnO_4 , взрывающийся при нагреве и ударе.

Глицерин $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ и этиленгликоль $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ самовозгораются в смеси с перманганатом калия через несколько секунд после смешения.

Сильным окислителем также является хромовый ангидрид.

При попадании на хромовый ангидрид самовозгораются следующие жидкости: спирты—метиловый, этиловый, бутиловый, изобутиловый, изоамиловый; альдегиды—уксусный, масляный, бензойный, пропионовый, паральдегид; эфиры—диэтиловый, этилацетат, этилацетат, метилдиоксан, диметилдиоксан; кислоты—уксусная, пералгоновая, нитрилакриловая; кетоны—ацетон.

Сухая окись свинца PbO_2 может воспламенить сероводород. Первоначально при действии струи сероводорода на двуокись свинца происходит разогрев ее до свечения, после чего воспламеняется сероводород:

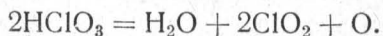


Такие окислители, как селитры, хлораты, перхлораты, опасны, если они находятся в смеси с горючими веществами. Смеси

этих веществ могут взрываться от удара и нагревания, а также способны самовозгораться при действии на них серной, а иногда азотной кислот. Причиной самовозгорания является выделение кислорода под действием кислот. При действии серной кислоты на бертолетову соль происходит следующая реакция:



Хлорноватая кислота не существует в свободном состоянии, она моментально распадается по реакции:



Рассмотренные вещества, способные самовозгораться по тем или иным причинам, это далеко не полный ряд всех веществ, обладающих такой способностью.

Глава V

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ (ВОЗГОРАНИЕ)

§ 23. Источники воспламенения

Ранее рассматривался процесс возникновения горения, когда вся масса горючего вещества нагревалась или была уже нагрета до температуры самовоспламенения. Этот процесс назывался самовоспламенением (в частном случае—самовозгоранием). Теперь рассмотрим процесс воспламенения, который по физической сущности не отличается от процесса самовоспламенения, но протекает при других условиях.

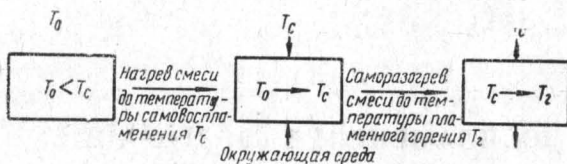
На рис. 42 показана схема процессов самовоспламенения (самовозгорания) и воспламенения. В процессе самовоспламенения, так же как и при воспламенении, начальная температура горючей смеси T_0 ниже температуры ее самовоспламенения T_c . Следовательно, для возникновения горения в том и другом случае необходимо, чтобы смесь была нагрета до температуры самовоспламенения. В первом случае это делается путем нагрева извне всего объема смеси, а во втором случае нагревается только часть объема, причем от теплового источника, расположенного внутри нагреваемого объема.

Следовательно под воспламенением (возгоранием) понимается процесс возникновения горения, происходящий при нагреве части горючего вещества до температуры его самовоспламенения. Вся остальная масса горючего вещества остается холодной. Таким образом, процесс вынужденного воспламенения отличается от процесса самовоспламенения тем, что он пространственно ограничен частью объема горючего вещества. Хотя существенного различия между этими процессами нет, мы будем их в дальнейшем различать, чтобы более конкретно указать причины возникновения пожаров.

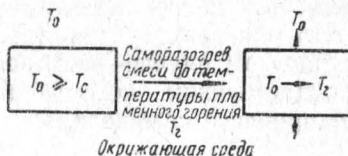
Источник тепловой энергии, при помощи которого производится нагрев горючего вещества при вынужденном воспламенении, называется источником воспламенения (возгорания). Роль источника воспламенения сводится к подготовке горючего вещества к горению и нагреву до температуры самовоспламенения. Если это

твердое вещество, то небольшой по объему участок его должен быть нагрет до температуры разложения или плавления, превращен в пары и газы, смесь паров и газов с воздухом должна быть нагрета до температуры самовоспламенения, после чего начнется процесс сгорания уже без участия источника воспламенения. Все эти явления происходят под действием источника воспламенения.

а) Самовоспламенение



б) Самовозгорание



в) Воспламенение (возгорание)

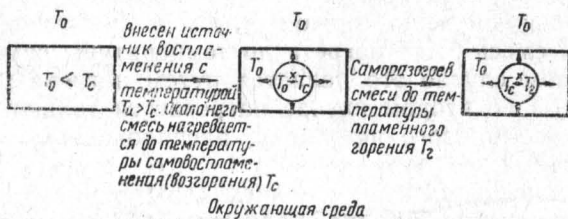


Рис. 42. Схема возникновения процесса горения.

Так как горючие вещества имеют неодинаковые физические и химические свойства, а также могут находиться в различном агрегатном состоянии, для их подготовки к горению требуются различные количества тепла и степень нагретости источника воспламенения. Следовательно, для воспламенения различных горючих веществ источники воспламенения должны обладать различной мощностью.

Источниками воспламенения могут быть не только высокотемпературные источники тепловой энергии, но и соответствующее по мощности тепловое проявление других видов энергии: химической, электрической, механической, световой.

К тепловым источникам воспламенения относятся любые вещества, имеющие температуру и запас тепла, достаточный для возникновения горения. При этом не учитывается, в результате какого вида энергии эти вещества были нагреты.

При таких условиях к тепловым источникам воспламенения относятся:

накаленное тело (расплавленный металл, нагретые при коротком замыкании электрические провода, нагретый в результате химической реакции гидрат окиси кальция и т. д.);

искры (образующиеся при ударе металла о металл, металла о камень, камня о камень, искры накаленного углерода и т. д.);
пламя.

К источникам воспламенения в виде теплового проявления химической энергии относятся экзотермические химические процессы, происходящие в небольшом объеме горючего вещества и вызывающие его горение.

Такие процессы протекают чаще всего при взаимном контакте горючих веществ с сильными окислителями (например, при соприкосновении целлюлозных материалов с азотной кислотой, ацетона—с хромовым ангидридом и т. д.).

К источникам воспламенения в виде теплового проявления электрической энергии относятся электрические искры, дуги, ряд атмосферного электричества (искры статического электричества).

К источникам воспламенения в виде теплового проявления механической энергии относятся процессы трения, удары.

К источникам воспламенения относится также тепловое проявление световой энергии при действии ее на горючие вещества (фокусировка лучей линзами, излучение пламени на пожаре, тепловое излучение от нагретых тел).

Рассмотрим процесс возникновения горения от источников воспламенения.

§ 24. Воспламенение от накалированных тел

При воспламенении от накалированных тел нагрев горючего вещества происходит только в том месте, где оно соприкасается с нагретой поверхностью, вся же остальная масса его остается при начальной температуре. Поэтому горение вещества возникает в начальный момент в небольшом участке горючего вещества.

Внесем в газовую среду накаленное тело с температурой T_1 (рис. 43). Если газовая среда не способна к реакции, распределение температуры в ней около накаленного тела изобразится кривой T_1A_1 . Если же газовая среда представляет собой горючую смесь, то в силу дополнительного выделения тепла реакции распределение температур в ней будет иным и изобразится кривой T_1A_1' .

Повысим начальную температуру тела до T_2 . В инертной среде распределение температуры будет подобно прежнему, только

с более резким снижением (кривая T_2A_2). В горючей же смеси, где с повышением температуры увеличивается выделение тепла, кривая распределения температур будет понижаться значительно медленнее, чем T_2A_2 . Можно найти такую температуру T_2 , при которой понижение температуры в горючей среде вблизи накаливаемого тела не будет происходить, и распределение температур изобразится кривой $T_2A_2^1$ (рис. 43). Такое положение кривой показывает, что температура горючей смеси за счет выделения тепла реакции поддерживается равной температуре накаливаемого тела и, следовательно, оно больше не участвует в процессе нагрева смеси (поток тепла от него равен нулю).

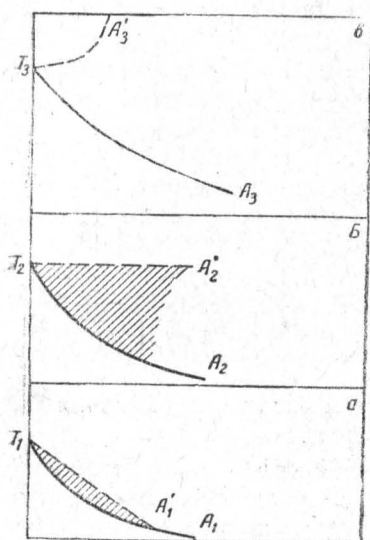


Рис. 43. Схема, поясняющая принцип зажигания накаливаемым телом.

Если повысим температуру накаливаемого тела до T_3 , то на некотором удалении от него температура горючей смеси будет расти до тех пор, пока не возникнет горение. Это изменение температуры в горючей смеси изобразится кривой $T_3A_3^1$. Таким образом, температура накаливаемого тела T_2 явилась предельной, при которой количество выделяемого реакцией тепла было равно теплоотводу. Если немного повысить температуру накаливаемого тела (до T_3), скорость выделения тепла превысит скорость теплоотвода, и смесь получит возможность разогреваться до воспламенения. Как видно, температура T_2 аналогична температуре самовоспламенения.

Хотя при воспламенении протекает тот же процесс, что и при самовоспламенении, однако критические температуры этих процессов не одинаковы. Даже при равных нагреваемых объемах горючих веществ температура самовоспламенения всегда ниже. Объясняется это тем, что при воспламенении в силу нагрева слоя горючего вещества только с одной стороны теплоотвод на единицу объема его значительно больше, чем при самовоспламенении.

На рис. 44 схематично можно видеть различие в теплоотводе от равных объемов одинаковой по составу горючей смеси при воспламенении и при самовоспламенении. При самовоспламенении (рис. 44, б) теплоотвод через каждую стенку сосуда одинаков, так как температура окружающей среды со всех сторон одинакова и равна T (температуре накаливаемого тела). При воспламенении смеси накаливаемым телом теплоотвод во все стороны от рассматриваемого объема смеси не одинаков (рис. 45, а). В сторону накаливаемого тела он тот же, что и при самовоспламенении, но в сторону остальной газовой смеси, имеющей начальную темпера-

туру T_0 , он значительно больше ($T > T_0$). Чем больше теплоотвод от равного объема горючей смеси, тем выше температура самовоспламенения. Температура накаливаемого тела при воспламенении всегда должна быть выше температуры самовоспламенения горючего вещества.

Если накаливаемое тело является катализатором, то благодаря интенсивной адсорбции поверхностью его концентрация горючего в смеси понижается и воспламенение смеси становится затруднительным.

Как известно, из металлов хорошими каталитическими свойствами обладает платина. Если ее применить в качестве теплового источника воспламенения, она может воспламенить горючую смесь только при очень высоких температурах. На рис. 45 [17] показана температура самовоспламенения природного газа при воспламенении его пластинками различных металлов. Платина дает наиболее высокие температуры самовоспламенения.

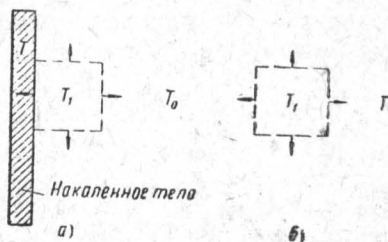


Рис. 44. Схема теплоотвода от горючего вещества:

а — при воспламенении (возгорании);
б — при самовоспламенении.

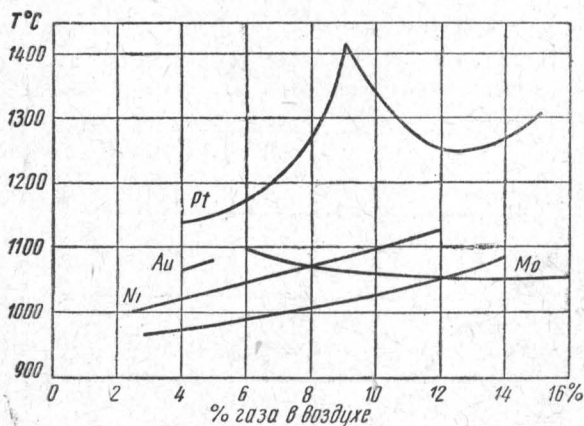


Рис. 45. Температура самовоспламенения природного газа при воспламенении накаливаемыми пластинками металлов.

При воспламенении горючих смесей накаливаемыми телами большое влияние на температуру самовоспламенения имеют размеры источника воспламенения.

Чем больше размеры накаливаемого тела, тем ниже температура самовоспламенения. Объясняется это так: чем больше размеры источника воспламенения, тем больше объем слоя нагреваемой смеси, а это по тепловой теории ведет к уменьшению тепло-

отвода на единицу объема смеси и понижению температуры самовоспламенения.

На рис. 46 приведены результаты опытов Коварда и Геста [17] по воспламенению смесей природного газа с воздухом никелевыми полосками. Чем тоньше полоска, тем выше температура самовоспламенения.

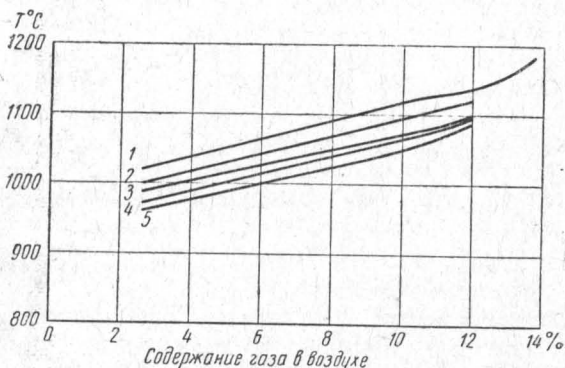


Рис. 46. Влияние размера (ширины) накаливаемой металлической ленты на температуру самовоспламенения:

1—6,4 мм; 2—12,7 мм; 3—19,0 мм; 4—25,4 мм; 5—38,1 мм.
Толщина ленты — 0,102 см, длина — 10,8 см.

Эта же закономерность подтвердилась в опытах Сильвера [17] при воспламенении смесей светильного газа с воздухом накали-

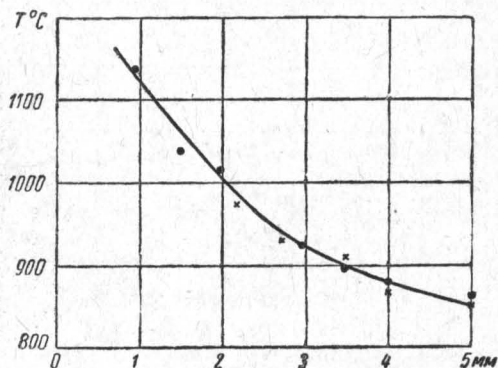


Рис. 47. Влияние диаметра шара на температуру самовоспламенения:

X — платина; O — кварц.

емыми платиновыми и кварцевыми шариками. На рис. 47 приведены результаты этих опытов, из которых видно, что чем меньше диаметр шарика, тем выше температура самовоспламенения газовой смеси. Размер шариков изменялся от 0,11 до 0,5 см, а скорость движения их была 0,4 м/сек.

В опытах Сильвера платиновые и кварцевые шарики показали одинаковые температуры самовоспламенения. Из этого можно сделать вывод, что при движении источника воспламенения происходит нагрев газа, а реакция окисления протекает в нагретом объеме за источником воспламенения, в связи с чем каталитические свойства платины не сказываются на величине температуры самовоспламенения светильного газа.

На основании опытов Сильвера и в соответствии с тепловой теорией самовоспламенения видно, что тепловые источники очень малых размеров не могут воспламенить не только твердые горючие вещества, но и газовые смеси.

Действительно, в практике можно наблюдать, что искры, возникающие при точке металлических изделий на наждачном круге, не могут воспламенить смесь метана с воздухом, пары бензина с воздухом и другие вещества. Искры, образующиеся при ударах металла о металл, металла о камень и при трении их имеют различную воспламеняющую способность.

Так, опытами установлено, что метано-воздушная смесь не воспламеняется от искр при достаточно сильных ударах стальных молотков о стальные образцы (сталь марок 30, 35, 40ХН и 45) [29] и от искр трения сталей 35,45ХН, 20 о карборунд.

Зарубежные исследования показывают, что воспламенение метано-воздушных смесей может происходить при ударах между твердой породой и сталью, а также при трении породы о породу. При трении породы о породу воспламенение происходит не от искр, образующихся при этом, а от теплового действия раскаленной зоны, которая по замеру оптическим пирометром имела температуру 1200°.

Из твердых горючих веществ наиболее подвержены воспламенению от искр волокнистые и мелкоиздробленные материалы: хлопок, войлок, ткань, сено, мякина, шерсть и другие. Все они обладают малой теплопроводностью и большой поверхностью теплоприятия, что способствует сохранению тепловой энергии искры в небольшом объеме горючего вещества и быстрому нагреву. Так как искрой нагревается небольшой объем твердых горючих веществ, то образующихся газообразных продуктов разложения недостаточно для образования горючей смеси. В силу этого воспламенение искрами волокнистых веществ не сопровождается образованием пламени, а происходит в виде тления углеродистого остатка. Только значительные по величине накалинные тела могут вызвать воспламенение твердых веществ с образованием пламени.

Пламя является мощным тепловым источником воспламенения, пригодным для воспламенения не только газообразных веществ, но и твердых, которые предварительно должны быть переведены в газообразное состояние или легковоспламеняющийся уголь. При приращении пламени в качестве источника воспламенения горение возникает быстро, так как продукты сгорания нагреты до высокой температуры.

§ 25. Воспламенение от электрической искры

Электрические искры довольно часто являются причинами пожаров. Они способны воспламенить не только газы, жидкости, пыли, но и некоторые твердые вещества. В технике электрические искры часто применяются в качестве источника воспламенения. Механизм воспламенения горючих веществ электрической искрой более сложен, чем воспламенение накалившимся телом. При образовании искры в газовом объеме между электродами происходят возбуждение молекул и их ионизация, что влияет на характер протекания химических реакций. Одновременно с этим в объеме искры происходит интенсивное повышение температуры. В связи с этим были выдвинуты две теории механизма воспламенения электрическими искрами: ионная и тепловая. В настоящее время этот вопрос в достаточной мере все еще не изучен. Исследования показывают, что в механизме воспламенения электрическими искрами участвуют как электрические, так и тепловые факторы. При этом в одних условиях преобладают электрические, в других — тепловые. Учитывая, что результаты исследований и выводы с точки зрения ионной теории не противоречат тепловой, при объяснении механизма воспламенения от электрических искр обычно придерживаются тепловой теории.

По этой теории электрическая искра нагревает объем горючего вещества, заключенный между электродами, до температуры самовоспламенения. Результаты опытов подтверждают это положение. Так, при исследовании влияния зазора между электродами на воспламеняющую способность конденсированных искр было найдено, что с увеличением зазора уменьшается энергия, необходимая для воспламенения. Это соответствует тепловой теории, по которой с увеличением нагреваемого объема горючего вещества понижается его температура самовоспламенения и, следовательно, требуется источник воспламенения с меньшей энергией.

При исследовании воспламеняющей способности электрических искр одинаковой мощности было найдено, что конденсированные искры эффективнее индукционных. Отличительной особенностью конденсированных искр является то, что разряд в них происходит значительно быстрее, чем в индукционных. Полученные в этих исследованиях результаты также согласуются с тепловой теорией.

Глава VI

ГОРЮЧИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПАРОВ И ГАЗОВ С ВОЗДУХОМ

§ 26. Концентрационные пределы воспламенения

В условиях производств могут образоваться любые смеси горючего газа или пара с воздухом. Концентрация горючего в этих смесях может изменяться в пределах от долей процента до 100%. Однако не все из этих концентраций взрывоопасны и вызывают пожар. Свойства смесей газов и паров с воздухом различны с точки зрения возможности их воспламенения.

Для удобства рассмотрения свойств отдельных смесей прямую AB (рис. 48) разобьем на 100 равных частей (100 объемных процентов). На этой прямой будем откладывать все концентрации, какие могут образоваться при смешении газа или пара с воздухом. С левой стороны прямой будем отмечать концентрации в смеси горючего компонента, а с правой стороны—воздуха. Точка A обозначает 100% горючего и 0% воздуха, а точка B —0% горючего и 100% воздуха. В качестве примера нанесем на эту прямую характерные по свойствам концентрации смеси окиси углерода с воздухом.

Если смесь окиси углерода с воздухом, содержащую 5% окиси углерода, попытаться воспламенить мощной электрической искрой, легко заметить, что она не способна воспламениться. Не воспламеняется смесь, содержащая 10% окиси углерода. Только смесь, содержащая

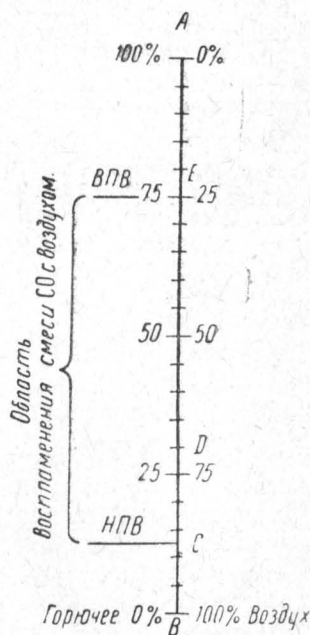


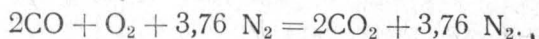
Рис. 48. Область концентрационных пределов воспламенения окиси углерода с воздухом.

12,5% окиси углерода, способна воспламеняться и сгорать со скоростью взрыва. Такая концентрация (обозначенная на прямой *AB* точкой *C*) пара или газа, ниже которой все смеси не способны воспламеняться, называется нижним концентрационным пределом воспламенения. Иногда эта концентрация называется нижним пределом взрыва или нижним пределом взрываемости. Смесь горючего пара или газа при нижнем концентрационном пределе воспламенения содержит избыток воздуха. Так, для смеси окиси углерода, коэффициент избытка воздуха равен 2,6, для сероуглерода — 6,9, для метана — 2 и т. д. Следовательно, предельная смесь, имея небольшое количество горючего и значительное количество воздуха, должна обладать низкой теплотворной способностью, малой скоростью распространения пламени, низкой температурой взрыва и небольшим взрывным давлением.

При увеличении концентрации окиси углерода в смеси выше нижнего концентрационного предела воспламенения получаются смеси, обладающие большей силой взрыва, чем смесь на нижнем пределе. Такие изменения свойств смеси становятся понятными, если учесть, что они содержат большее количество окиси углерода и меньший избыток воздуха, чем предельная смесь и, следовательно, обладают высокой теплотворной способностью и температурой взрыва.

Увеличение взрывного давления смесей может продолжаться теоретически до стехиометрической смеси. В действительности наибольшее давление при взрыве получается у смеси с концентрацией несколько выше стехиометрической, так как ее скорость горения выше скорости горения стехиометрической смеси.

Стехиометрическая концентрация окиси углерода, как и любого газа или пара, может быть рассчитана из уравнения реакции горения ее в воздухе:



Согласно уравнению, стехиометрическая смесь окиси углерода с воздухом состоит из $2+1+3,76=6,76$ равных объемов. Концентрация окиси углерода в этой смеси будет:

$$\frac{2 \cdot 100}{6,76} = 29,5\%.$$

На прямой *AB* эта концентрация обозначается точкой *D*. При увеличении концентрации выше стехиометрической получаются взрывчатые концентрации, но сила взрыва их будет постепенно уменьшаться в результате недостатка воздуха.

Недостаток воздуха в смесях, еще более богатых горючим, ведет к тому, что смесь теряет способность воспламеняться. Для окиси углерода наивысшей концентрацией, способной воспламеняться в смеси с воздухом, является 75% окиси углерода (точка *E*). Выше этой концентрации никакие смеси окиси углерода с воздухом воспламеняться не могут, хотя в них присутствует некоторое количество воздуха. Такая концентрация газа или пара, ниже ко-

торой происходит воспламенение, а выше которой смесь не способна воспламениться, называется верхним концентрационным пределом воспламенения. Взрывное давление, а также скорость распространения пламени при этой концентрации невелики.

Область концентраций, лежащих на прямой от точки *C* до точки *E*, называется областью воспламенения. Наибольшая область воспламенения (78—60%) у ацетилена, водорода, окиси углерода, наименьшая (4—6%)—у бензина, керосина, бутана, пропана и других веществ.

На прямой *AB* отчетливо видно наличие двух областей безопасных концентраций. Первая область включает концентрации, лежащие ниже нижнего концентрационного предела воспламенения между точками *B* и *C*. Вторая область—концентрации, лежащие выше верхнего концентрационного предела воспламенения между точками *E* и *A*. Как в первой, так и во второй областях смеси не способны воспламениться и поэтому считаются безопасными.

Наличие области безопасных концентраций дает возможность в процессе хранения и применения легко воспламеняющихся жидкостей поддерживать такой режим, при котором концентрации были бы выше верхнего или ниже нижнего концентрационных пределов воспламенения. Это достигается созданием соответствующих температур и давлений в хранилищах, аппаратах и других емкостях.

Все сказанное о смесях окиси углерода с воздухом относится к смесям любых горючих газов и паров, причем каждая смесь имеет свои пределы и промежутки воспламенения.

В табл. 2, 3, 4 приложений приведены нижние и верхние концентрационные пределы воспламенения ряда веществ.

Наибольшее влияние на изменение пределов воспламенения оказывают мощность источника воспламенения, примесь инертных газов и паров, температура и давление горючей смеси.

При определении пожарной опасности технологических процессов необходимо иногда учитывать изменение пределов воспламенения смеси от того или иного фактора. Например, в сушилках, где имеются пары горючих и легковоспламеняющихся жидкостей пределы воспламенения будут иные, чем при нормальной температуре. Иногда смесь горючих паров и газов с воздухом находится под давлением, большим или меньшим нормального. В этом случае пределы воспламенения также отличаются от приведенных в справочных таблицах.

Чтобы правильно учитывать влияние температуры смеси, давления и других факторов на пределы воспламенения, нужно знать общие закономерности их изменения. Рассмотрим, как изменяются пределы воспламенения при изменении указанных факторов.

● **Источник воспламенения.** При воспламенении газовых смесей электрическими искрами особенно хорошо видно влияние мощности источника воспламенения на его воспламеняющую способность.

Для каждой газовой смеси существует своя минимальная мощность искры, способная воспламенить смесь. Она меняется от состава, температуры и давления смеси. На рис. 49 показана минимальная сила тока в первичной цепи (без индуктивности), необходимая для воспламенения искрами размыкания различных смесей углеводородов. Так, смесь, состоящая из 6,6% бутана с воздухом, воспламеняется от искры при токе 0,8 а и выше. При токе ниже 0,8 а эта смесь не воспламеняется. Следовательно, для данной смеси минимальный ток воспламеняющей искры равен 0,8 а. Для каж-

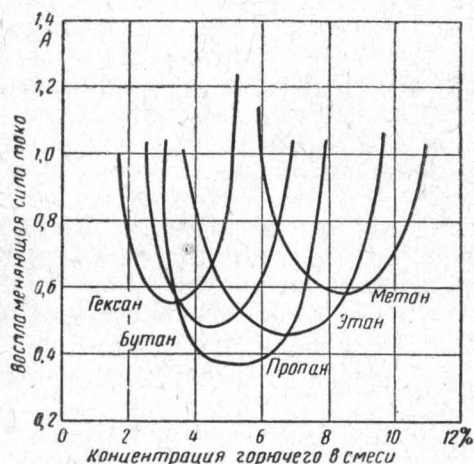


Рис. 49. Изменение концентрационных пределов воспламенения от мощности искры.

дого горючего вещества существует минимальный ток, ниже которого горючая смесь не воспламеняется. Для метана (рис. 49) он равен 0,57 а, этана—0,45 а, пропана—0,36 а и т. д. Знание минимальной мощности электрических искр, необходимой для воспламенения различных газовых смесей, имеет большое практическое значение. Оно позволяет проектировать для взрывоопасных производств экономические, безопасные системы связи, сигнализации, автоматики и другие устройства с применением электрического тока.

Увеличение мощности электрических искр ведет к расширению области воспламенения (взрыва) газовых смесей. Однако и здесь существует своя граница, когда дальнейшее изменение пределов воспламенения не происходит. Искры такой мощности принято называть насыщенными. Использование их в приборах по определению концентрационных и температурных пределов воспламенения, температуры вспышки и других величин дает результаты, не отличающиеся от воспламенения накаливаемыми телами и пламенем. Это говорит о том, что насыщенные электрические искры можно принимать за разновидность высокотемпературных тепло-

*участ. теплообмена уменьшается
→ расширяются конц. пределы*

вых источников воспламенения и все закономерности, присущие тепловым источникам воспламенения, распространяются и на них.

Большое влияние на воспламеняющую способность электрических искр оказывают имеющиеся в цепи индуктивные сопротивления (дрессели, реле и т. д.). В табл. 40 приведены результаты исследований ЦНИИПО по определению минимальных значений и воспламеняющих мощностей и токов электрических искр в зависимости от индуктивности цепи. Как показывают данные таблицы, с увеличением индуктивности уменьшается необходимая для воспламенения газовых смесей мощность электрических искр.

Таблица 40

Минимальные значения воспламеняющих мощностей и токов электрических искр [30]

Индуктивность цепи в $гн$	Напряжение в $в$	Минимальные значения воспламеняющих мощностей и токов					
		ацетилен		водород		этилен	
		мощность в $вт$	ток в $а$	мощность в $вт$	ток в $а$	мощность в $вт$	ток в $а$
0,0001	6	2,2	0,37	2,4	0,4	4,5	0,75
	60	9,6	0,16	10,8	0,18	19,8	0,33
0,001	6	1,2	0,20	1,3	0,22	3,0	0,5
	60	7,8	0,13	8,4	0,14	16,0	0,27
0,01	6	0,57	0,095	0,72	0,12	1,2	0,2
	60	4,8	0,08	5,4	0,09	7,8	0,13

В табл. 41 показано изменение концентрационных пределов воспламенения смеси метана с воздухом при воспламенении ее платиновыми проволоками, нагреваемыми постоянным током.

Таблица 41

Изменение пределов воспламенения метана от диаметра нагреваемой проволоки [18]

Диаметр проволоки в $мм$	Сила тока, при которой происходит воспламенение газовой смеси, в $а$	Пределы воспламенения в %
0,1	1,6—1,65	4,55—7,55
0,2	4,1—4,2	4,35—14,42
0,3	6,5—6,6	4,30—15,18

По мере увеличения диаметра проволоки увеличивается минимальная сила тока, необходимая для воспламенения смеси метана с воздухом. Одновременно с этим происходит расширение промежутка воспламенения с изменением нижнего и верхнего пределов воспламенения.

При воспламенении газовых смесей нагретыми поверхностями выявлены те же закономерности. Чем больше поверхность нагретого тела, тем шире промежутки воспламенения при одной и той же температуре тела.

Пределы воспламенения газовой смеси изменяются в зависимости от размера пламени, его температуры и продолжительности контакта со смесью. На рис. 50 приведены результаты исследований воспламенения смесей метана с воздухом пламенем газовой горелки. Переменными величинами в опытах были: величина пламени, продолжительность времени контакта его со смесью и со-

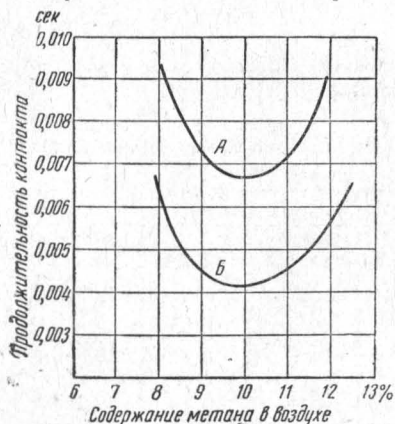


Рис. 50. Изменение пределов воспламенения метана от величины пламени и продолжительности контакта.

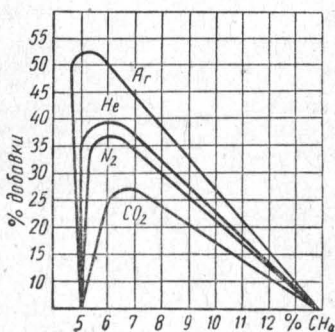


Рис. 51. Изменение пределов воспламенения метана от примеси негорючих газов.

став смеси. Кривая А относится к воспламенению смесей метана пламенем высотой 1 см, а кривая Б—пламенем высотой 1,25 см.

Увеличение времени контакта смеси с пламенем понижает нижний предел воспламенения и увеличивает верхний предел его, при этом пределы воспламенения изменяются на одну и ту же величину.

● **Примесь негорючих газов и паров.** Введение в смесь горючего газа с воздухом примесей негорючего газа изменяет свойства смеси.

В смесях при нижних пределах воспламенения всегда имеется избыток кислорода, поэтому нижний предел воспламенения незначительно изменяется при уменьшении концентрации кислорода за счет введения негорючих примесей.

На рис. 51 показано влияние на пределы воспламенения метана примеси азота и других негорючих газов. При увеличении концентрации негорючих газов в смеси происходит резкое уменьшение верхнего предела воспламенения (правая ветвь) и незначительное изменение нижнего предела воспламенения (левая ветвь). Область воспламенения сокращается, и при определенной концентрации негорючих газов смесь перестает воспламеняться.

Действие различных негорючих газов и паров на одну и ту же горючую смесь неодинаково. Чтобы сделать смесь негорючей, одних газов требуется больше, других меньше. Ниже приведены минимальные концентрации в % различных негорючих паров и газов, которые делают смесь бензина с воздухом невоспламеняющейся [18].

Ar	N ₂	He	CO ₂	CCl ₄	SiCl ₄
42,8	30,8	26,0	21,2	8,0	6,5

Флегматизирующее действие инертных и негорючих газов находится в некотором согласии с их тепловыми характеристиками—теплоемкостью и теплопроводностью.

Теплопроводность негорючего газа должна способствовать распространению пламени, а теплоемкость—препятствовать. Следовательно, чем больше теплоемкость газа при той же теплопроводности, тем выше эффективность его действия, т. е. меньшая концентрация его прекращает воспламенение.

Теплопроводности, например, аргона и углекислого газа очень близки (для Ar $\lambda = 0,039 \cdot 10^{-3}$ кал/см·сек·град; для CO₂ $\lambda = 0,033 \cdot 10^{-3}$), теплоемкость же углекислого газа почти в два раза больше, чем аргона (для Ar $C_p = 0,127$ кал/г·град.; для CO₂ $C_p = 0,217$). Эти цифры показывают, что углекислый газ эффективнее аргона и влияние примеси негорючих и инертных газов сводится к чисто физическому воздействию на горючие смеси. Что же касается примесей галоидопроизводных, то их влияние на воспламенение горючих смесей совершенно иное и связано с торможением реакции горения.

• **Температура смеси.** Начальная температура горючей смеси влияет на пределы воспламенения. С повышением температуры промежутки воспламенения расширяются, при этом нижний предел уменьшается, а верхний увеличивается. В табл. 42 приведено изменение пределов воспламенения некоторых горючих смесей от температуры смеси.

Таблица 42

Изменение пределов воспламенения от начальной температуры смеси [18]

Температура смеси в °C	Пределы воспламенения в объемных процентах			Пределы воспламенения бензина в мг/л
	сероуглерод	этиловый спирт	ацетон	
0	4,2—27,8	2,55—11,8	4,2—8,0	65—150
50	3,0—31,0	2,5—12,5	4,0—9,8	55—190
100	1,25—33,4	2,25—12,53	3,2—10,0	50—203
150	—	2,0—12,5	3,2—10,0	50—203
200	—	2,0—12,5	3,2—10,0	50—203

Изменение концентрационных пределов воспламенения при повышении температуры смеси происходит в результате изменения температуры продуктов горения смеси и связанной с ней скоростью горения. Садовников [31], изучая зависимость скорости горения горючей смеси от ее температуры применил метод разбавления смеси продуктами сгорания. При этом температура продуктов горения смеси уменьшалась по мере увеличения в ней концентрации продуктов сгорания. Результаты опытов показали: чем ниже температура горения смеси, тем меньше скорость ее горения. Эту зависимость можно видеть из данных, полученных Садовниковым и приведенных в табл. 43.

Таблица 43

Изменение скорости распространения пламени от состава смеси

Состав горючей смеси	% продуктов сгорания	% горючей смеси	Скорость распространения пламени в см/сек
I. 50% CO и 50% воздуха	0	100	62
То же	10	90	50
»	20	80	40
»	30	70	25
»	40	60	17
II. 30% CO и 70% воздуха	0	100	40,5
То же	10	90	32
»	30	70	13

Таким образом, увеличение или уменьшение температуры горения горючей смеси ведет к увеличению или уменьшению скорости ее горения. Это объясняет расширение области воспламенения у газовых смесей при увеличении начальной температуры. В связи с увеличением начальной температуры смеси увеличивается скорость горения предельных концентраций смеси; при этом смеси, сильно разбавленные горючим или воздухом и не способные при низкой температуре гореть становятся горючими.

● **Давление смеси.** Начальное давление горючей смеси влияет на пределы ее воспламенения. Изменение концентрационных пределов воспламенения происходит вследствие изменения скорости распространения пламени. Горючие смеси различных веществ при повышении давления ведут себя неодинаково. Исследования показывают, что смеси водорода с воздухом даже при давлении от 1 до 125 ат не изменяют своих концентрационных пределов воспламенения.

Нижний предел воспламенения смеси метана с воздухом также почти не изменяется от давления, но верхний при повышении давления увеличивается (табл. 44).

Такое поведение смесей метана объясняется термической устойчивостью метана при высоком давлении что исключает протекание эндотермических реакций, снижающих температуру горения.

Таблица 44

Изменение концентрационных пределов воспламенения метана от давления [31]

Давление в кг/см ²	Нижний предел воспламенения в %	Верхний предел воспламенения в %
1	5,6	14,3
10	5,9	17,2
50	5,4	29,4
125	5,7	45,7

При уменьшении давления горючей смеси ниже нормального происходит уменьшение области воспламенения, и при некотором давлении смесь становится безопасной. В табл. 45 приведены концентрационные пределы воспламенения смеси окиси углерода с воздухом в зависимости от начального давления смеси.

Таблица 45

Изменение концентрационных пределов воспламенения окиси углерода от давления смеси [18]

Давление смеси в мм рт. ст.	Пределы воспламенения в %
760	15,5—68
600	16,0—65
400	19,5—57,7
300	22,5—51,5
230	37,4
200	Воспламенения нет

Уменьшение давления смеси приводит к тому, что пределы воспламенения окиси углерода при давлении 230 мм рт. ст. сходятся вместе и при еще большем понижении давления смесь не воспламеняется.

Очень часто при решении вопросов безопасности вентиляционных и рекуперационных установок, а также некоторых аппаратов, сушилок, мешалок требуется определить пределы воспламенения смеси, состоящей из нескольких горючих компонентов.

Для вычисления нижнего и верхнего концентрационного предела воспламенения смеси нескольких паров или газов применима формула Ле-Шателье [29], выражающая правило смешения. В основу формулы положено предположение, что несколько смесей, находящихся на нижнем пределе воспламенения, при смешении

образуют смесь, также находящуюся на своем нижнем пределе воспламенения.

Берем несколько смесей с концентрациями на нижнем пределе воспламенения. Нижние пределы воспламенения смесей обозначим: $H_1\%$, $H_2\%$, ..., $H_n\%$. Смешав все смеси получим новую сложную смесь, в которой концентрации горючих компонентов обозначим через $V_1\%$, $V_2\%$, ..., $V_n\%$. Если объем только горючих компонентов в новой смеси принять равным 100 л, то в них первого горючего компонента будет V_1 л, второго— V_2 л и n -го V_n л. Для приготовления такого объема новой смеси нужно взять смеси первого горючего компонента $\frac{100 \cdot V_1}{H_1}$ л, второго— $\frac{100 \cdot V_2}{H_2}$ л, и n -го — $\frac{100 \cdot V_n}{H_n}$ л. Следовательно, объем новой смеси равен:

$$\frac{100 \cdot V_1}{H_1} + \frac{100 \cdot V_2}{H_2} + \dots + \frac{100 \cdot V_n}{H_n} \text{ л.}$$

Поскольку в этом объеме смеси находится 100 л горючих компонентов, то 1 л смеси содержит их:

$$\frac{100}{\frac{100 \cdot V_1}{H_1} + \frac{100 \cdot V_2}{H_2} + \dots + \frac{100 \cdot V_n}{H_n}} = \frac{1}{\frac{V_1}{H_1} + \frac{V_2}{H_2} + \dots + \frac{V_n}{H_n}} \text{ л.}$$

Это и есть концентрация нижнего предела воспламенения новой смеси, выраженная в объемных единицах.

Пользоваться этим выражением в таком виде неудобно, поэтому количество горючих компонентов берут в объеме 100 л смеси. тогда V_1 , V_2 , ..., V_n и H_1 , H_2 , ..., H_n можно выразить в объемных процентах. Окончательно формула имеет вид:

$$H = \frac{100}{\frac{V_1\%}{H_1\%} + \frac{V_2\%}{H_2\%} + \dots + \frac{V_n\%}{H_n\%}} \% \quad (29)$$

где:

H — нижний концентрационный предел воспламенения смеси нескольких горючих компонентов в объемных процентах;

$V_1\%$, $V_2\%$, ..., $V_n\%$ — концентрация горючих компонентов в объемных процентах, причем $V_1\% + V_2\% + \dots + V_n\% = 100\%$.

По формуле (29) можно определить верхние пределы воспламенения смесей нескольких горючих компонентов, при этом $H_1\%$, $H_2\%$, ..., $H_n\%$ заменяются обозначениями верхних пределов воспламенения, т. е. $B_1\%$, $B_2\%$, ..., $B_n\%$.

При вычислении пределов воспламенения смеси в граммах на 1 м³ в формуле (29) $V_1\%$, $V_2\%$, ..., $V_n\%$ заменяются весовыми процентами горючих компонентов $q_1\%$, $q_2\%$, ..., $q_n\%$, причем $q_1\% + q_2\% + \dots + q_n\% = 100\%$. Нижние и верхние пределы воспламенения горючих компонентов выражаются в этом случае в г/м³.

Пример. Вычислить нижний концентрационный предел воспламенения смеси паров ацетона и этилового спирта с воздухом в г/м³, если в 1 м³ смеси находится 32 г ацетона и 25 г этилового спирта.

Решение. Находим весовые проценты горючих компонентов ацетона $\frac{32 \cdot 100}{32 + 25} = 56,1\%$; этилового спирта $100\% - 56,1\% = 43,9\%$.

Нижние пределы воспламенения горючих компонентов: ацетона 38,6 г/м³, этилового спирта 50,0 г/м³. Имеющиеся данные подставляем в формулу (29) и вычисляем нижний концентрационный предел воспламенения смеси:

$$H = \frac{100}{\frac{56,1}{38,6} + \frac{43,9}{50,0}} = 42,9 \text{ г/м}^3.$$

Значения концентрационных пределов воспламенения смеси нескольких горючих компонентов с воздухом всегда находятся между значениями пределов воспламенения горючих компонентов, составляющих смесь. Это можно видеть из приведенного выше примера и данных табл. 46. В таблице приведены пределы воспламенения смесей, полученные на прибор и вычисленные по формуле (29).

Т а б л и ц а 46

Концентрационные пределы воспламенения смесей
нескольких горючих компонентов [32]

Состав смеси в весовых процентах			Нижние пределы воспламенения в %	
этиловый спирт	бензол	ацетон	найденно	вычислено
100	—	—	3,85	3,85
75	25	—	3,30	3,06
67	33	—	2,99	2,84
50	50	—	2,30	2,44
25	75	—	1,72	1,94
—	100	—	1,53	1,53
—	—	100	2,92	2,92
80	—	20	3,76	3,71

Результаты вычисления нижних концентрационных пределов воспламенения по формуле (29) дают значения, очень близкие к значениям пределов воспламенения, найденным на приборе.

Для определения концентрационных пределов воспламенения смесей паров и газов с воздухом предложено большое количество приборов, но они не стандартизованы. Каждый исследователь пользуется прибором собственной конструкции, применяя различные источники воспламенения, различные размеры и формы взрывных сосудов, что влияет на величину пределов воспламенения.

В качестве материала для взрывного сосуда чаще всего употребляется стекло. Источниками воспламенения служат нагретые стенки сосуда, накаленная проволока и электрические искры. К каждому прибору придается специальное устройство для создания определенной концентрации смеси; эти устройства могут быть различной конструкции.

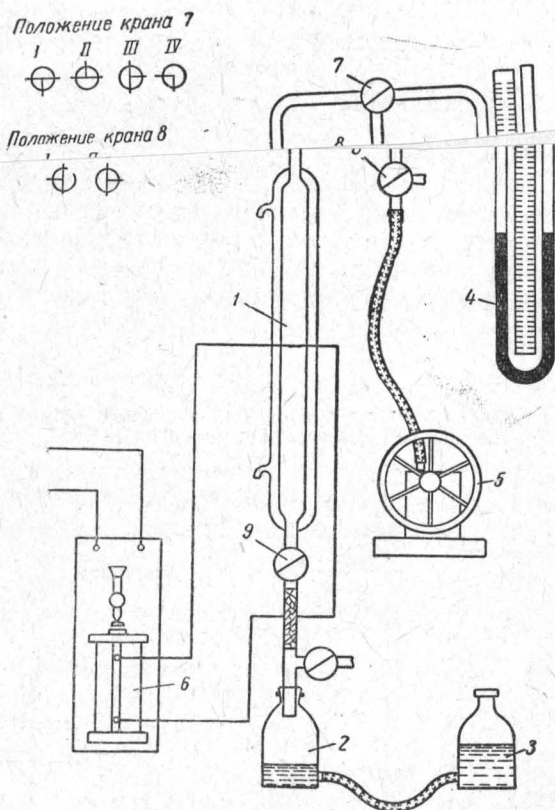


Рис. 52. Схема прибора для определения концентрационных пределов воспламенения.

Рассмотрим одну конструкцию прибора, схема которого изображена на рис. 52. Он состоит из взрывной пипетки 1, сосуда с горючим газом 2, ртутного манометра 4, вакуум-насоса 5 и высоковольтного индуктора 6. Взрывная пипетка 1 представляет собой стеклянную трубку длиной 25 см и диаметром 2,5 см. Посередине трубки впаяны электроды, служащие для зажигания газовой смеси. Взрывная пипетка помещается внутри широкой трубки с водой для защиты находящегося в ней газа от колебаний температуры воздуха. При помощи крана 7 взрывная пипетка соединена с ртутным манометром 4 и вакуум-насосом 5. Перед испытанием

заполняют сосуд 2 горючим газом, устанавливают кран 7 в положение I и посредством вакуум-насоса создают во взрывной пипетке вакуум. Величину вакуума показывает ртутный манометр 4.

В таблице, находящейся на приборе, указаны концентрации газа и соответствующие им парциальные давления при различном атмосферном давлении. Найдя парциальное давление газа, соответствующую испытуемой концентрации, осторожно поворачивают кран 8 и, впуская воздух, устанавливают вакуум, по величине равный парциальному давлению газа. Переведя кран 7 в положение II, открывают кран 9 и с помощью уравнильного сосуда перекачивают газ во взрывную пипетку до тех пор, пока уровень ртути в манометре не опустится до 0. После этого кран 9 перекрывают, а кран 7 устанавливают в положение III. Таким образом, во взрывной пипетке создается желаемая концентрация газа. Для проверки взрываемости полученной смеси включают рубильник на высоковольтном индукторе и пропускают в смеси искру. Если смесь взрывается, появляется пламя, распространяющееся от контактов к концам взрывной пипетки, если же она не взрывается, пламени нет.

§ 27. Температурные пределы воспламенения

Пределы воспламенения горючих паров и газов можно выражать через концентрационные пределы воспламенения (взрываемости). Для оценки пределов воспламенения горючих газов и ненасыщенных паров горючих жидкостей это выражение является единственно удобным с точки зрения практического использования. Для пределов же воспламенения насыщенных паров жидкостей существует еще более простое выражение, широко используемое в практике. Известно, что концентрации насыщенных паров жидкости и ее температура находятся в определенной взаимосвязи. При любой температуре жидкости над ее поверхностью образуется вполне определенная упругость паров. Пользуясь этим, можно концентрационные пределы воспламенения насыщенных паров выражать через температуру жидкости, при которой они образуются. Эти температуры носят названия температурные пределы воспламенения (взрываемости).

В соответствии с концентрационными пределами воспламенения существуют нижний и верхний температурные пределы воспламенения.

Нижним температурным пределом называется та наименьшая температура жидкости, при которой образуется смесь насыщенных паров с воздухом, способная воспламеняться при поднесении к ней источника воспламенения. При более низкой температуре жидкости смесь насыщенных паров не способна воспламеняться.

Верхним температурным пределом воспламенения называется та наибольшая температура жидкости, при которой образуется смесь насыщенных паров с воздухом, способная еще воспламеняться. Выше этой температуры образует насыщенные пары, которые в смеси с воздухом воспламеняться не могут.

Концентрации насыщенных паров при температурных пределах воспламенения равны концентрационным пределам воспламенения. Зная, например, что нижний температурный предел воспламенения бензола равен -14° , можно определить, чему равен нижний концентрационный предел воспламенения. Для этого находят давление насыщенных паров бензола при -14° и, подставив его в формулу (1), определяют нижний концентрационный предел воспламенения.

Температурные пределы воспламенения для большего числа

жидкостей определены ЦНИИПО [20] и для ряда жидкостей приведены в приложениях (табл. 3). Цифры, приведенные в таблице, показывают интервал температур, при которых жидкость образует смеси насыщенных паров с воздухом, способные воспламениться.

Температурные пределы воспламенения, так же как концентрационные, не являются постоянными величинами и меняются от мощности источника воспламенения, давления и примеси негорючих паров и газов.

Способ выражения пределов воспламенения смеси насыщенных паров жидкостей с воздухом через температуру жидкости позволяет при пожарно-технических обследованиях без особых затруднений и без применения газоанализаторов судить о степени пожарной опасности жидкостей.

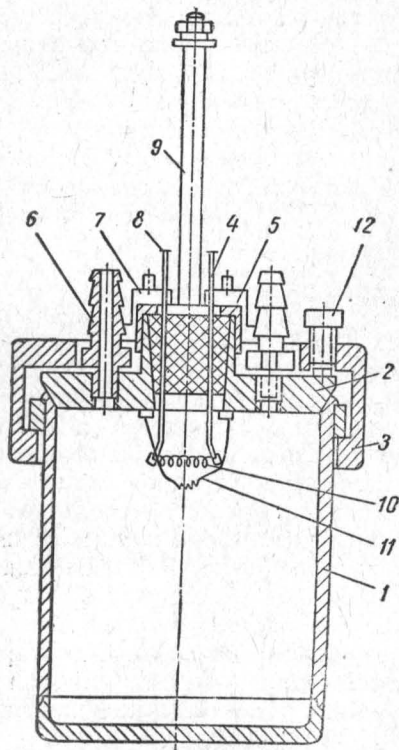


Рис. 53. Прибор ТП для определения температурных пределов воспламенения. Пример.

В мастерской автомоторных деталей промывают тракторным керосином, удельный вес которого 0,814. Температура керосина 20°. Определить, образуются ли при этом взрывчатые концентрации паров керосина с воздухом.

Температурные пределы взрываемости тракторного керосина с удельным весом 0,814 (см. табл. 3 приложений) — от 15 до 44°.

Следовательно, при температуре 20° над его поверхностью находится взрывчатая смесь паров с воздухом. При ударе промываемых деталей друг о друга смесь может быть высечена искра, которая вызовет воспламенение смеси.

Для определения температурных пределов воспламенения нет стандартного прибора. ЦНИИПО [20] предложил для этих целей прибор, называемый ТП, схема которого показана на рис. 53.

Прибор состоит из стального сосуда 1, в который наливается 200 мл испытуемой горючей жидкости. Сосуд закрывается плотно прилегающей к нему крышкой 2, крепящейся к корпусу сосуда при помощи зажимной крышки 3 и уплотняющих винтов 12. Закрытый прибор помещается в нагревательную или охлаждающую баню, где выдерживается при заданной температуре 15—20 мин. Наблюдения за температурой жидкости и воздушного пространства над ней производятся при помощи двух термопар 11, пропущенных в сосуд через четыре штуцера 7. Провода термопар крепятся к стойке 9. Когда свободное пространство прибора заполнится насыщенными парами жидкости при заданной температуре, производят зажигание смеси. В качестве источника воспламенения в приборе используется спираль из нихромовой проволоки 10, нагреваемая электрическим током. Спираль смонтирована в резиновой пробке 4, которая удерживается прижимной гай-

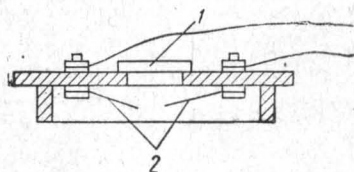


Рис. 54. Крышка к прибору для определения температуры вспышки:

1 — клапан; 2 — электроды.

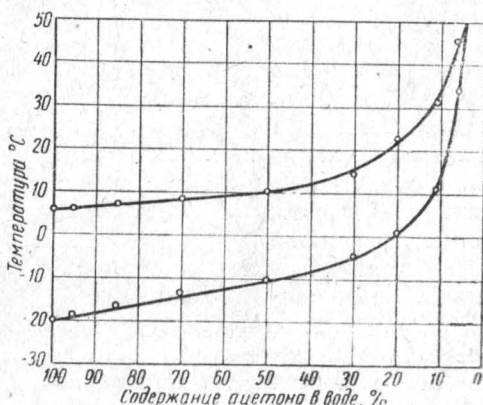


Рис. 55. Температурные пределы воспламенения водных растворов ацетона.

кой 5. Ток для нагрева спирали подводится к контактам 8. Если в сосуде прибора при заданной температуре создалась горючая смесь насыщенных паров с воздухом, то при включении зажигания происходит взрыв. Взрыв фиксируется по срабатыванию клапанов на штуцере 6.

Следующий опыт ведут при более низкой температуре. За нижний предел воспламенения принимают ту наименьшую температуру жидкости, при которой опытами установлено отсутствие взрыва, а при температуре на 1° выше — взрыв. Аналогично производится определение верхнего температурного предела воспламенения.

Значительно быстрее температурные пределы воспламенения определяются на приборе закрытого типа, предназначенном для определения температуры вспышки. Для этого крышку прибора изменяют так, чтобы воспламенение смеси производилось в закрытом объеме электрической искрой от высоковольтного индуктора.

На рис. 54 показана такая крышка. Для выхлопа газов при взрыве смеси на крышке имеется клапан, открывающийся при повышении давления в сосуде.

Температурные пределы воспламенения существуют не только для индивидуальных жидкостей, но и смесей. На рис. 55 показан график изменения температурных пределов воспламенения смеси ацетона с водой в зависимости от состава смеси. Как видно из графика, область воспламенения такой смеси расширяется с увеличением содержания в составе ее горючего компонента и сужается при увеличении содержания негорючего компонента.

§ 28. Температура вспышки

Температурные пределы воспламенения как величины, характеризующие подготовленность горючих жидкостей к горению, стали применяться несколько лет назад. Для многих жидкостей они были определены на предложенном ЦНИИПО приборе ТП и начинают все шире и шире применяться в практике пожарно-профилактической работы. Стандартных приборов и методики для их определения пока нет.

Нижний температурный предел воспламенения иначе называется температурой вспышки. Этот термин вошел во многие ГОСТы и применяется для характеристики горючих жидкостей очень давно и широко.

Как и нижний температурный предел воспламенения, температура вспышки показывает наименьшую температуру горючей жидкости, при которой количество паров над ней становится способным воспламеняться. Ниже этой температуры жидкость не представляет пожарной опасности в случае кратковременного воздействия пламени, искры или накаливаемого тела. Если же жидкость нагрета до температуры вспышки и выше, воздействие пламени или искры неизбежно вызовет воспламенение паров и, при определенных условиях, пожар.

В связи с этим температура вспышки принята за основу классификации жидкостей по степени их пожарной опасности.

Согласно «Нормам и техническим условиям проектирования складских предприятий и хозяйств для хранения легковоспламеняющихся и горючих жидкостей» (Н 108—53), жидкости, способные гореть, делятся на легковоспламеняющиеся и горючие.

Легковоспламеняющимися называются жидкости, имеющие температуру вспышки до 45°.

К ним относятся: бензин, керосин тракторный, ацетон, бензол, спирт метиловый, скипидар, сероуглерод и др.

Горючими называются такие жидкости, которые имеют температуру вспышки выше 45°.

К ним относятся: глицерин, этиленгликоль, мазут, минеральные и растительные масла и др.

В зависимости от температуры вспышки жидкостей устанавли-

ваются безопасные способы транспортировки, хранения и применения их для различных целей.

При температуре вспышки сгорает только образовавшаяся над жидкостью смесь паров с воздухом, но не устанавливается устойчивое горение. Если нагреть жидкость в открытом сосуде на несколько градусов выше температуры вспышки, тогда скорость испарения ее повысится и в момент вспышки смеси жидкость успеет выделить непрерывно пары, достаточные для устойчивого горения. Так устанавливается непрерывное горение жидкости.

Наименьшая температура жидкости, при которой она загорается и продолжает гореть при поднесении к ней источника воспламенения, называется температурой воспламенения.

У легковоспламеняющихся жидкостей температура воспламенения выше температуры вспышки на $1-5^{\circ}$, причем, чем ниже температура вспышки жидкости, тем меньше эта разность. Так, у бензина, сероуглерода, бензола, ацетона и других жидкостей, имеющих температуру вспышки ниже нуля, эта разность составляет 1° , и практически в открытом сосуде трудно отличить вспышку от воспламенения. У горючих жидкостей, имеющих температуру вспышки выше 100° , эта разность доходит до 30° и выше.

Все жидкости, способные гореть, относятся к тому или иному классу органических соединений, например, углеводородам, спиртам, кетонам, сложным эфирам и другим. Жидкости, входящие в один класс, разделяются на гомологические ряды, в которых все вещества имеют одинаковое строение.

В табл. 47 приведено несколько веществ из двух гомологических рядов предельных одноатомных спиртов и ароматических углеводородов.

Таблица 47

Физические свойства спиртов и ароматических углеводородов

Наименование	Формула	Молекуляр- ный вес	Удельный вес, $20^{\circ}/4^{\circ}$	Температу- ра кипе- ния в $^{\circ}\text{C}$	Давление насыщен- ного пара при 20° в мм рт. ст.	температу- ра вспыш- ки в $^{\circ}\text{C}$
Спирты:						
метилвый	CH_3OH	32	0,791	64,7	88,67	7
этиловый	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46	0,789	78,4	44,0	11
н. пропиловый	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	60	0,804	97,8	14,5	20
н. бутиловый	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	74	0,810	118	4,71	31
н. амиловый	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	88	0,817	137,8	2,77	46
Ароматические углеводо- роды:						
бензол	C_6H_6	78	0,879	80,1	74,8	-14
толуол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	92	0,866	110,6	22,3	0
п-ксилол	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	106	0,861	138,35	16,35	24

Рассматривая физические свойства жидкостей одного гомологического ряда, можно видеть, что первый член ряда имеет наи-

меньшее значение молекулярного веса, температуры кипения и удельного веса и наибольшее значение давления насыщенного пара. Каждый последующий член гомологического ряда отличается от предыдущего на группу CH_2 , в связи с чем их молекулярные веса отличаются на 14. По мере увеличения молекулярного веса гомологов постепенно повышаются их температура кипения и удельный вес и понижается давление насыщенного пара. Таким образом, у жидкостей одинакового строения существует определенная зависимость между молекулярным весом и физическими свойствами.

Переходя к рассмотрению температуры вспышки жидкостей одного гомологического ряда, можно также обнаружить существование определенных закономерностей. Эти закономерности сводятся к следующему:

1) первый член гомологического ряда имеет наименьшую температуру вспышки по сравнению с последующими. Температура вспышки метилового спирта ниже, чем этилового, а этилового ниже, чем пропилового;

2) температура вспышки повышается с увеличением молекулярного веса жидкостей;

3) температура вспышки повышается с увеличением удельного веса жидкостей. Эта закономерность часто используется для указания степени огнеопасности нефтепродуктов. В табл. 48 приведены удельные веса и температуры вспышки лигроина и грозненской нефти;

Таблица 48

Температура вспышки лигроина и нефти

Нефтепродукты	Фракции	Удельный вес	Температура вспышки в °C
Лигроин	До 120°	0,743	—4
»	120—130°	0,753	+10,5
»	130—138°	0,760	+17,5
Грозненская нефть	110—120°	0,738	—11
То же	120—130°	0,748	—4
»	130—140°	0,753	+3,5
»	140—150°	0,763	+10

4) температура вспышки жидкостей повышается с увеличением их температуры кипения. Эта закономерность видна из табл. 47.

Все эти закономерности в гомологических рядах говорят о том, что температура вспышки, принятая для характеристики огнеопасности жидкостей, связана с их физическими свойствами *. Указанные закономерности не распространяются на жидкости различных классов органических соединений. В табл. 49 приведены физические свойства легковоспламеняющихся жидкостей различного строения.

Физические свойства жидкостей

Название жидкостей	Молекулярный вес	Удельный вес 20°/4°	Температура кипения в °С	Давление насыщ. пара при 20° в мм рт. ст.	Температура вспышки в °С
Этиловый спирт	46	0,789	78,4	44,0	11
Толуол	92	0,866	110,6	22,4	0
Этилацетат	88	0,891	77,1	72,8	1
Бензол	78	0,879	80,1	74,8	-14
Сероуглерод	76	1,263	46,25	301,8	-43
Ацетон	58	0,794	56,9	184,0	-20

Этиловый спирт, имеющий среди указанных жидкостей наименьший молекулярный вес, обладает в то же время наибольшей температурой вспышки, что находится в противоречии с рассмотренными ранее закономерностями.

По величине молекулярного веса ацетон должен иметь температуру вспышки ниже, чем у сероуглерода, в действительности она выше.

В ряде производств (например, метилового и этилового спиртов, бездымного пороха, нитролаков, киноплёнки, гранитоля и других веществ) встречаются смеси двух и более растворимых жидкостей.

Двойные смеси такого типа могут состоять либо из двух горючих жидкостей, либо из горючей и негорючей жидкостей. К смесям горючих жидкостей с негорючими относятся: метиловый спирт—вода, этиловый спирт—вода, ацетон—вода, а также смеси: четыреххлористый углерод—метиловый спирт, четыреххлористый углерод—этиловый спирт и многие другие. Из свойств смесей полностью растворимых жидкостей известно, что парциальное давление паров каждого компонента смеси меньше давления их паров в чистом виде. Следовательно, при смешении горючих жидкостей с водой или четыреххлористым углеродом давление горючих паров при той же температуре понижается.

Можно разбавить горючую жидкость до такой степени, что вспышки не будет. В табл. 50 приведены температуры вспышки водных растворов метилового и этилового спиртов.

Из данных таблицы видно, что температура вспышки водных растворов повышается с увеличением количества в них воды и вспышка паров прекращается только при очень сильном разбавлении горючих жидкостей.

Из этого нельзя делать вывод, что при тушении растворимых в воде горючих жидкостей водой горение прекратится. Опыты показывают, что при тушении метилового, этилового спиртов и ацетона распыленной водой разбавление происходит в первую очередь в верхнем слое горящей жидкости и горение ее прекращается, когда создается смесь, содержащая 25—10% горючей жидкости.

Температура вспышки смесей спиртов с водой [20]

Содержание спирта в растворе в %	Температура вспышки в °С	
	метиловый спирт	этиловый спирт
100	7,0	11,0
70	18,0	22,0
55	22,0	23,0
40	30,0	25,0
10	60,0	50,0
5	Вспышки нет	60,0
3	—	Вспышки нет

Смеси горючих жидкостей с четыреххлористым углеродом ведут себя несколько иначе. Если, например, смесь метилового спирта с водой давала вспышку при 90% воды, то смесь метилового спирта с четыреххлористым углеродом (табл. 51) прекращает давать вспышку паров уже при содержании 41% четыреххлористого углерода. Такое поведение смесей, содержащих четыреххлористый углерод, объясняется его низкой температурой кипения и, следовательно, высоким давлением паров.

Таблица 51

Температура вспышки смесей метилового спирта с четыреххлористым углеродом [30]

Состав смеси в % весовых		Температура вспышки в °С
CH_3OH	CCl_4	
100	—	8,0
90	10	8,6
79	21	11,8
60	40	15,5
59	41	Нет

Температура вспышки смеси двух горючих, полностью растворимых жидкостей чаще всего находится между температурами вспышки чистых жидкостей и приближается к температуре вспышки одной из них.

Автор исследовал температуры вспышки смесей метилового спирта с бутиловым спиртом и с амилацетатом. На рис. 56 и 57 представлены графики изменения температуры вспышки этих смесей в зависимости от их состава. Как видно из графиков, температуры вспышки смесей не подчиняются обычным законам смешения. Точно так же изменяется температура вспышки смесей бензина с керосином, бензина с маслом и других.

Очень сложные смеси легковоспламеняющихся жидкостей

с нитроклетчаткой, красками и маслами представляют готовые краски, лаки и эмали. Их температура вспышки зависит от применяемых растворителей и бывает очень низкой. Например, зеленая нитро-эмаль, в которую входят растворители 9,85% бутилацетата, 5% этилацетата, 2,8% ацетона, 10,6% бутилового спирта, 8,42% этилового спирта, 33,7% бензола, имеет температуру вспышки минус 14° С.

Существуют азеотропные смеси, температуры кипения которых выше и ниже температуры кипения компонентов смеси. Такие смеси имеют температуру вспышки ниже или выше температуры

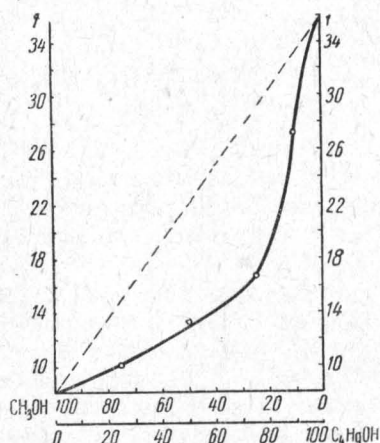


Рис. 56. Температура вспышки смеси метилового спирта с бутиловым.

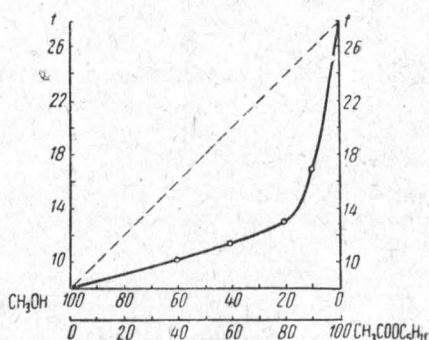


Рис. 57. Температура вспышки смеси метилового спирта с амилацетатом.

вспышки чистых компонентов. В табл. 52 приведены смеси с минимальной температурой кипения и, следовательно, с минимальной температурой вспышки.

Таблица 52

Смеси с минимальной температурой кипения [33]

Компоненты смеси	Состав смеси в % весовых	Температура кипения смеси в °С
Бензол	60	58,3
Метиловый спирт	40	
Бензол	68	68,2
Этиловый спирт	32	
Толуол	32	105,5
Бутиловый спирт	68	
Этиловый спирт	60	74,8
Диэтиловый эфир	40	

Температуры вспышки одной из указанных смесей, а именно смеси толуола с бутиловым спиртом, приведены в табл. 53. Такая смесь при определенном составе (34% толуола и 68% бутилового спирта) имеет температуру вспышки ниже, чем температура вспышки компонентов, входящих в смесь.

Таблица 53

Температура вспышки смеси

Состав смеси в % весовых		Температура вспышки в °С
толуол	бутиловый спирт	
100	—	6
32	68	5,5
—	100	36

Такое отклонение температуры вспышки некоторых смесей от общего правила необходимо учитывать в практике предупреждения пожаров.

Температура вспышки индивидуальных жидкостей и смесей определяется на специальных приборах. Однако температуру вспышки индивидуальных жидкостей можно определить и расчетным путем, если, например, известен нижний концентрационный предел воспламенения паров этой жидкости. Расчет производят по формуле (6), а температуру вспышки по полученному давлению насыщенного пара находят по номограмме. Температуру вспышки жидкости можно также определить по формуле, предложенной В. И. Блиновым [34].

Формула была выведена для подсчета температуры воспламенения жидкостей, но в связи с тем, что температура воспламенения и температура вспышки у легковоспламеняющихся жидкостей мало отличаются, формула применима и для определения температуры вспышки:

$$P_{т.в} = \frac{A}{D_0^\beta} P_{общ} \quad (30)$$

где: $P_{т.в}$ — давление насыщенного пара жидкости при температуре вспышки;

D_0 — коэффициент диффузии пара в воздухе при 0° и давлении 760 мм рт. ст.;

β — количество молей кислорода, необходимое для сгорания одного моля пара;

$P_{общ}$ — атмосферное давление;

A — постоянная прибора.

При подсчете температуры вспышки вначале вычисляется постоянная прибора A по температуре вспышки какой-либо жидкости, определенной на этом приборе. Затем, зная D_0 и β для другой жидкости, вычисляют ее давление пара при температуре

вспышки. По вычисленному давлению пара находится температура вспышки (по номограмме или таблицам). В табл. 54 приведены значения D_0 для некоторых легковоспламеняющихся жидкостей.

Пример. Определить температуру вспышки бензола и этилового спирта на приборе закрытого типа, если температура вспышки толуола, определенная на этом приборе, равна 6° . Атмосферное давление 760 мм рт. ст.

Решение. Вычисляем значение постоянной прибора A по температуре вспышки толуола. Давление насыщенного пара толуола при 6° находим по номограмме, оно равно 10 мм рт. ст. Значение D_0 берем из табл. 54, а значение β рассчитываем из уравнения реакции горения.

Из формулы (30):

$$A = \frac{P_{т.с} D_0 \beta}{P_{общ}}$$

Подставляем имеющиеся данные в формулу:

$$A = \frac{10,0 \cdot 0,0709 \cdot 9}{760} = 0,0084.$$

Вычисляем давление пара бензола при температуре вспышки по формуле (30):

$$P_{т.с} = \frac{0,0084 \cdot 760}{0,077 \cdot 7,5} = 11 \text{ мм рт. ст.}$$

По номограмме этому давлению пара бензола соответствует температура вспышки — 14° . Вычисляем давление насыщенного пара при температуре вспышки этилового спирта:

$$P_{т.с} = \frac{0,0084 \cdot 760}{0,102 \cdot 3} = 20,85 \text{ мм рт. ст.}$$

По номограмме давлению насыщенного пара этилового спирта соответствует температура вспышки 12° .

Таблица 54

Коэффициент диффузии паров в воздух

Газы жидкости	Формула	Коэффициент диффузии при 0° и 760 мм рт. ст.
Амилowego спирта	$C_5H_{11}OH$	0,0589
Бензола	C_6H_6	0,077
Бутилового спирта	C_4H_9OH	0,0703
Бутилацетата	$CH_3COOC_4H_9$	0,058
Диэтилового эфира	$C_2H_5OC_2H_5$	0,0778
Метилового спирта	CH_3OH	0,1325
Пропилового спирта	C_3H_7OH	0,085
Сероуглерода	CS_2	0,0892
Толуола	$C_6H_5CH_3$	0,0709
Уксусной кислоты	CH_3COOH	0,1064
Этилового спирта	C_2H_5OH	0,102
Этилацетата	$CH_3COOC_2H_5$	0,0715

Приборы для определения температуры вспышки бывают закрытого и открытого типа, различаясь условиями нагревания и испарения в них испытуемой жидкости.

В приборах закрытого типа испарение жидкости происходит в закрытом сосуде, и концентрация паров, необходимая для получения вспышки, создается при значительно меньшей температуре, чем в приборе открытого типа, где пары могут диффундировать из сосуда в атмосферу. Поэтому при испытании жидкости в приборе открытого типа требуется более высокая температура для создания определенной концентрации паров. Следовательно, и температура вспышки жидкости в открытом приборе должна быть выше, чем в закрытом. Эта разность для жидкостей с высокой температурой вспышки достигает десятков градусов. В табл. 55 приведены температуры вспышки нефти и нефтепродуктов, определенные в приборах открытого и закрытого типов.

Таблица 55

Изменение температуры вспышки жидкостей от типа приборов

Наименование жидкости	Температура вспышки в °C		Разность в °C
	в закрытом приборе	в открытом приборе	
Нефть	30	46	16
Мазут	96	119	23
Масло соляровое	148	160	12
Масло машинное	196	212	16
Масло цилиндровое	215	236	21

При определении температуры вспышки жидкости необходимо указывать название прибора.

Приборы закрытого типа. К таким приборам относятся два типа.

1. Прибор (рис. 58), служащий для определения температуры вспышки легковоспламеняющихся жидкостей, вспышка которых происходит в пределах от 20 до 50°. Он состоит из цилиндрического сосуда 1, в который по метку наливается испытуемая жидкость. Сосуд закрывается крышкой и вставляется в нагревательную ванну 2. Нагревательная ванна через воронку заполняется водой, излишек которой стекает через боковую трубку. Между водой и сосудом 1 расположена камера 3, заполненная воздухом. Таким образом, передача тепла от воды к испытуемой жидкости происходит через воздушный промежуток, что исключает возможность резкого подъема температуры жидкости. Температура жидкости измеряется термометром, установленным в крышке сосуда 1. Кроме термометра, на крышке расположен механизм, открывающий и закрывающий отверстие в крышке, а также опускающий в сосуд пламя зажигательной горелки.

Этот прибор может быть использован и для определения температуры вспышки при низких температурах. Для этого сосуд 1 устанавливается в ванну, наполненную снегом с солью или твердой углекислотой. Охлаждение ведут до температуры, при кото-

рой отсутствует вспышка жидкости; затем, вынув сосуд 1 из ванны и установив его на стол, ведут определение температуры вспышки по мере нагрева жидкости.

2. Прибор ПВН (ГОСТ 1421—53) предназначен для определения температуры вспышки жидкостей в интервале от $+20$ до $+275^{\circ}\text{C}$. Он изготовляется двух типов: типа ПВНЭ—с электрическим нагревом; типа ПВНО—с огневым нагревом. Прибор ПВНО (рис. 59) состоит из цилиндрического сосуда 1 с крышкой, чугунной литой ванны 2 и латунной рубашки 3. В крышке сосуда 1 имеются термометр, мешалка и механизм, открывающий и

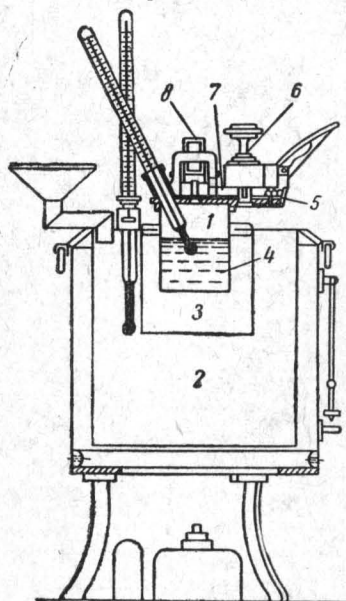


Рис. 58. Прибор для определения температуры вспышки до 50° .

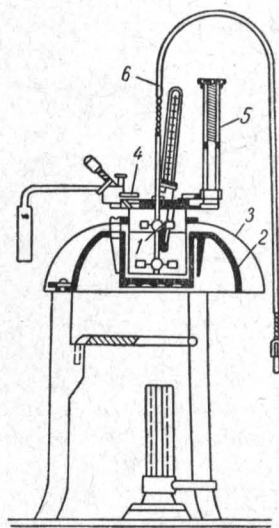


Рис. 59. Прибор с огневым обогревом.

закрывающий отверстие в крышке и опускающий в сосуд пламя зажигательной горелки. Воздушная ванна 2 представляет собой массивное чугунное литье, состоящее из цилиндрической части, куда ставится сосуд 1, и части в виде шарового сегмента. Латунная рубашка 3 закрывает ванну и предохраняет ее от излишнего излучения тепла.

Прибор ПВНЭ (рис. 60) отличается от прибора ПВНО тем, что имеет нагревательную ванну с электронагревателем 2, заключенную в кожух 3.

Прибор открытого типа (ГОСТ 1369—42). Он предназначен для испытания жидкостей с температурой вспышки выше 70° и состоит (рис. 61) из фарфорового тигля 1, песчаной бани 2, штатива с кольцом и лапкой для установки термометра 3. В фарфоровый тигль наливают испытуемую жидкость до уровня, отстояще-

го на 12 мм от края тигля (если жидкость имеет температуру вспышки до 220°), или на 18 мм (если эта температура выше 220°). Уровень песка в бане должен соответствовать уровню жид-

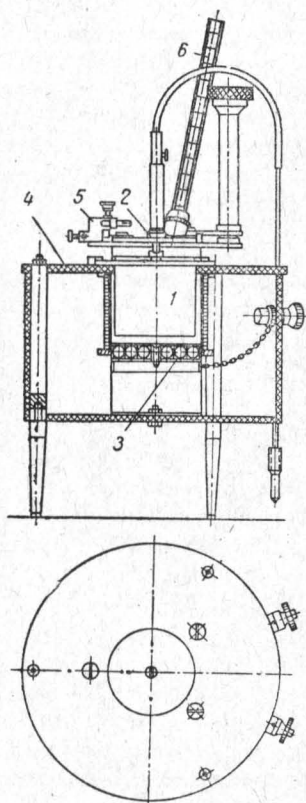


Рис. 60. Прибор с электрическим обогревом.

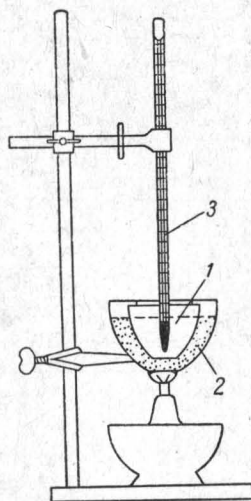


Рис. 61. Прибор открытого типа для определения температуры вспышки (ГОСТ 1369—42).

кости в тигле, при этом между дном тигля и дном бани насыпают слой песка в 5—8 мм.

§ 29. Температура и давление при взрыве газовых смесей

Горючие газовые смеси имеют две теоретические температуры горения — при постоянном объеме и при постоянном давлении, причем первая всегда выше второй. Здесь рассматривается лишь вычисление теоретической температуры горения при постоянном объеме, что соответствует взрыву в замкнутом сосуде. Вычисление теоретической температуры горения при постоянном давлении было рассмотрено в гл. I.

В основу расчета теоретической температуры горения при постоянном объеме положены те же условия, которые указаны в § 6 гл. I.

Для вычисления теоретической температуры взрыва при постоянном объеме применима формула (14):

$$Q = m_1 c_1 t + m_2 c_2 t + \dots + m_n c_n t,$$

только произведения $c_1 t$, $c_2 t$, ..., $c_n t$ представляют в ней количества тепла, необходимые для нагревания одного грам-моля (m) продуктов горения от 0° до t° К при постоянном объеме.

Величина Q в этом случае представляет собой сумму теплоты горения вещества и внутренней энергии взрывчатой смеси, а m_1 , m_2 , ..., m_n — грам-моли продуктов сгорания. Внутренние энергии газов приведены в табл. 56. Для вычисления температуры взрыва применяется тот же метод, как и для вычисления температуры горения смеси при постоянном давлении.

Таблица 56

Внутренние энергии газов в калориях на моль

Температура в $^\circ$ К	H ₂	O ₂	N ₂	CO	CO ₂	H ₂ O
200	965	987	992	992	—	—
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
1000	4 978	5 511	5 216	5 270	8 247	6 577
1200	6 044	6 802	6 410	6 485	10 503	8 200
1400	7 151	8 123	7 646	7 741	12 844	9 920
1600	8 293	9 476	8 912	9 025	15 246	11 740
1800	9 478	10 852	10 207	10 334	17 698	13 655
2000	10 700	12 248	11 528	11 665	20 187	15 650
2200	11 954	13 667	12 857	13 011	22 703	17 700
2400	13 234	15 110	14 200	14 365	25 248	19 800
2600	14 545	16 570	15 550	15 725	27 819	21 945
2800	15 881	18 049	16 914	17 096	30 406	24 125
3000	17 231	19 544	18 287	18 476	33 012	26 330
3200	18 593	21 061	19 668	19 860	35 638	28 550

Рассмотрим пример вычисления температуры взрыва.

Пример. Вычислить теоретическую температуру взрыва смеси воздуха с окисью углерода, если концентрация ее равна 20%. Температура взрывчатой смеси 300° К.

Решение. Вычисляем концентрацию кислорода и азота в смеси:

$$\text{кислорода } \frac{(100-20) \cdot 21}{100} = 16,8\%,$$

$$\text{азота } 80 - 16,8 = 63,2\%.$$

Поскольку для идеальных газов отношение числа молей равно отношению объемов, можно вести расчет на смесь, содержащую 0,2 моля окиси углерода, 0,168 моля кислорода и 0,632 моля азота.

При сгорании 0,2 моля окиси углерода выделяется тепла (табл. 15).

$$0,2 \cdot 68\,220 = 13\,644 \text{ кал.}$$

Внутренняя энергия взрывчатой смеси при 300° К (табл. 56):

$$0,2 \cdot 1489 + 0,168 \cdot 1486 + 0,632 \cdot 1489 = 1488,4 \text{ кал.}$$

Следовательно, $Q = 13\,644 + 1488,4 = 15\,132,4 \text{ кал.}$ При сгорании 0,2 моля окиси углерода ($2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$) выделяется 0,2 моля углекислого газа, при этом расходуется кислорода 0,1 моля.

Продукты сгорания состоят из:

CO_2	0,2 моля
O_2	$0,168 - 0,1 = 0,068$ моля
N_2	0,632 моля

Принимаем температуру взрыва 2400° К, тогда внутренняя энергия продуктов взрыва равна:

CO_2	$0,2 \cdot 25\,248 = 5049,6$ кал
O_2	$0,068 \cdot 15\,110 = 1027,4$ »
N_2	$0,632 \cdot 14\,200 = 8974,4$ »

Всего . . . 15 051,4 кал

Поскольку внутренняя энергия продуктов сгорания при 2400° К меньше значения Q , следовательно, температура взрыва выше 2400° К. Принимаем температуру взрыва 2600° К, тогда внутренняя энергия продуктов сгорания будет равна 16 518,1 кал.

Истинную температуру взрыва определяем интерполяцией:

$$T = 2400 + \frac{(15132,4 - 15051,4) 200}{16518,1 - 15051,4} = 2400 + 11 = 2411^\circ \text{ К}$$

$$t = 2411 - 273 = 2138^\circ \text{ С.}$$

Вычисление теоретической температуры взрыва произведено без учета диссоциации продуктов горения. При учете диссоциации теоретическая температура взрыва несколько ниже.

Давление при взрыве газовой смеси в закрытом объеме зависит от температуры взрыва и отношения числа молекул продуктов горения к числу молекул во взрывчатой смеси. При взрыве газовых смесей давление обычно не превышает 10 атм, если первоначальное давление смеси было нормальным.

При замене воздуха во взрывчатой смеси кислородом давление при взрыве резко увеличивается за счет увеличения температуры горения. При взрыве даже стехиометрической газовой смеси значительное количество тепла затрачивается на нагревание азота, находящегося в смеси, поэтому температура взрыва таких смесей много ниже температуры взрыва смесей с кислородом. Так, в стехиометрических смесях метана, этилена, ацетона, метилового и этилового эфиров с кислородом давление, образующееся при взрыве, находится в пределах от 15 до 19 атм, в то время как в стехиометрических смесях их с воздухом оно не превышает 10 атм.

Давление при взрыве газовой смеси рассчитывают по формуле:

$$P_{\text{взр}} = \frac{P_0 \cdot T_{\text{взр}}}{T_0} \cdot \frac{m}{n}, \quad (31)$$

где: T_0 и $T_{\text{взр}}$ — начальная температура взрывчатой смеси и температура взрыва в °К;

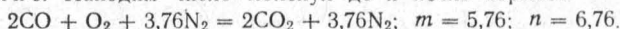
P_0 и $P_{взр}$ — начальное давление взрывчатой смеси и давление при взрыве в атм;

m — число молекул продуктов сгорания после взрыва;

n — число молекул смеси до взрыва.

Пример. Вычислить давление при взрыве смеси окиси углерода с воздухом, если $P_0=1$ атм; $T_0=20^\circ\text{C}$, $T_{взр}=2416^\circ\text{K}$.

Решение: Находим число молекул до и после взрыва:



Подставляем имеющиеся данные в формулу (31):

$$P_{взр} = \frac{1,2416}{293} \cdot \frac{5,76}{6,76} = 7,0 \text{ атм.}$$

§ 30. Скорость распространения пламени в газовых смесях

Скорость распространения пламени при горении твердых, жидких и газообразных веществ представляет большой практический интерес, так как знание ее позволяет решать ряд вопросов, связанных с предупреждением пожаров и взрывов.

Исследование процесса горения газовых смесей советскими учеными позволило теоретически обосновать многие явления, сопровождающие процесс горения, в том числе и скорость распространения пламени.

Наиболее широко изучена скорость распространения пламени в смесях горючих газов с воздухом.

Знание скорости распространения пламени в газовых смесях позволяет определять безопасные скорости газоздушных потоков в трубопроводах, вентиляционных, рекуперационных, аспирационных и других установок, где транспортируются газо-, паро- и пылевоздушные смеси.

Как правило, скорость движения горючих смесей по трубопроводам указанных установок должна быть больше скорости распространения пламени, для того чтобы предотвратить распространение взрыва по смеси в направлении, противоположном ее движению, и не допустить попадания пламени к местам забора паров, газов и пыли.

Следует отметить, что большинство исследовательских работ проведено с воздушными смесями таких газов, как метан, этан, водород, окись углерода, ацетилен и крайне незначительное количество опытов — со смесями воздуха с парами жидких углеводородов, спиртов, эфиров, кетонов и других легковоспламеняющихся жидкостей. Особенно недостаточно изучена скорость распространения пламени в пылевых смесях, образующихся при технологических процессах на ряде фабрик и заводов.

Среди первых исследователей скорости распространения пламени в газовых смесях был русский ученый В. А. Михельсон [35]. В 1888 г. В. А. Михельсон предложил метод измерения скорости распространения пламени в газовых смесях по пламени газовой горелки и разработал теорию этого метода. Результаты полученных им измерений скорости пламени близки к современным.

Советские ученые Я. Б. Зельдович и Д. И. Франк-Каменецкий разработали и предложили теорию распространения пламени, основанную на кинетических, диффузионных и тепловых явлениях, происходящих при горении смесей. Рассмотрим результаты экспериментальных работ по изучению скорости распространения пламени.

Воспламенение горючей смеси во всех случаях начинается в одной точке и затем распространяется по всему объему, занимаемому горючей смесью.

Распространение пламени в горючей смеси особенно удобно наблюдать в стеклянных трубках. Если, например, стеклянную трубку соответствующего диаметра заполнить горючей смесью и поджечь ее с одного конца, можно видеть, как узкий фронт пла-

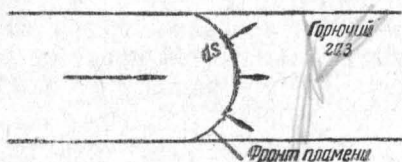


Рис. 62. Перемещение элемента фронта пламени.

мени движется по неподвижному газу, отделяя сгоревший уже газ (позади фронта пламени) от горючей смеси. Однако в трубке можно получить и неподвижное пламя. Для этого необходимо, чтобы к фронту пламени подводилась горючая смесь с той же скоростью, с которой распространялось пламя.

Фронт пламени имеет различную форму, чаще всего в виде колпачка или конуса, обращенных своей выпуклой частью в сторону движения пламени (рис. 62). Фронт пламени представляет собой тонкий газовый слой, ширина которого, по вычислениям Зельдовича, равна $10^{-2} \div 10^{-4}$ см. В этом слое протекают реакции горения, поэтому он часто называется зоной реакции. Хотя фронт пламени имеет такую незначительную ширину, в нем успевает протекать реакция горения благодаря высокой температуре. Температура фронта пламени в зависимости от состава смеси колеблется от 1300 до 3000° К.

Выделяющаяся теплота расходуется на нагревание продуктов горения горючей смеси, находящейся перед фронтом пламени, и стенок трубы или сосуда, в которых находится смесь. Передача теплоты происходит главным образом теплопроводностью.

Фронт пламени является тем слоем, который отделяет продукты реакции от свежей горючей смеси, поэтому в ней, естественно, должны энергично протекать процессы диффузии смеси горючих газов с воздухом и продуктов сгорания.

При движении фронта пламени в трубе в горючей смеси возникают волны сжатия, которые создают вихревые движения.

Завихрения газов искривляют фронт пламени и увеличивают его площадь, но не изменяют его толщины и характера протекающих в нем процессов. Например, на единице поверхности фронта пламени всегда каждую секунду сгорает одно и то же количество горючего вещества τ_m . Зная площадь фронта пламени S , можно

вычислить количество сгораемого вещества в секунду на всем фронте. Оно пропорционально площади фронта пламени S и равно $v_m S$.

Следовательно, завихрения, увеличивая площадь поверхности пламени, увеличивают количество вещества, сгорающего в единицу времени. Величина v_m является постоянной для каждой данной смеси и называется массовой скоростью сгорания. Она выражает количество граммов вещества, сгораемого ежесекундно на 1 см^2 площади фронта пламени, и имеет размерность $\text{г/сек} \cdot \text{см}^2$.

Так как скорость распространения пламени выражается в линейных единицах, пользоваться массовой скоростью не всегда удобно.

Рассмотрим теперь перемещение элемента фронта пламени dS по газовой смеси (см. рис. 62). Каждый элемент dS фронта пламени перемещается относительно несгоревшего газа всегда по направлению нормали к фронту пламени в данном месте. Скорость этого перемещения равна:

$$v_0 = \frac{v_m}{\rho} \quad (32)$$

где ρ — плотность исходной горючей смеси.

Линейная скорость v_0 имеет размерность:

$$v_0 = \frac{v_m}{\rho} = \frac{\text{г} \cdot \text{см}^3}{\text{г} \cdot \text{сек} \cdot \text{см}^2} = \text{см/сек}$$

и называется нормальной скоростью распространения пламени.

Она является постоянной величиной процесса горения для каждой данной смеси и не зависит от гидродинамических условий, сопутствующих процессу горения.

Нормальная скорость распространения пламени всегда меньше наблюдаемой скорости. Под наблюдаемой скоростью понимается скорость перемещения фронта пламени относительно стенок трубы или стенок сосуда, в которых находится горючая смесь.

Если бы при распространении пламени в трубе фронт ее был плоским и нормальным по отношению к оси трубы, то нормальная и наблюдаемая скорости распространения пламени были бы равны. В действительности же фронт пламени не может быть плоским по причине расширения продуктов сгорания и образования газовых потоков при выходе их из открытого конца трубы. Эти явления вызывают в свою очередь потоки в свежем неподвижном газе, что искривляет плоский фронт пламени и делает его выпуклым в сторону распространения пламени. Площадь выпуклого пламени больше площади плоского, поэтому наблюдаемая скорость распространения пламени всегда больше нормальной во столько раз, во сколько площадь выпуклого пламени больше площади поперечного сечения трубы.

Нормальная скорость распространения пламени изменяется в зависимости от состава смеси, примеси инертных газов, температуры смеси и других факторов.

На рис. 63 показана зависимость нормальной скорости распространения пламени от состава смеси. Максимальная скорость распространения пламени получается не при стехиометрической

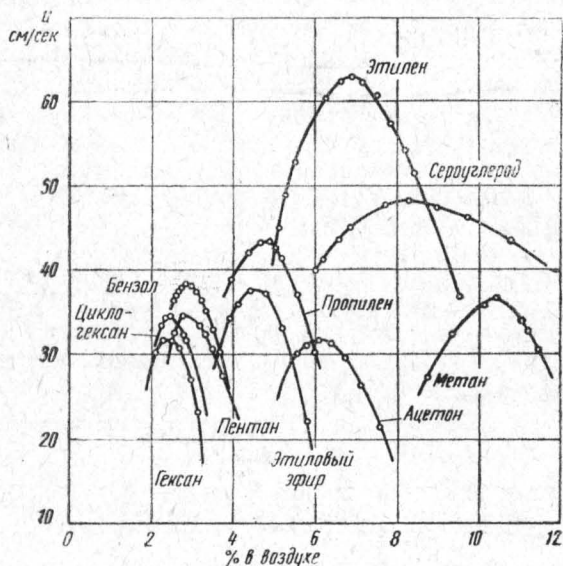


Рис. 63. Зависимость нормальной скорости распространения пламени от состава смеси.

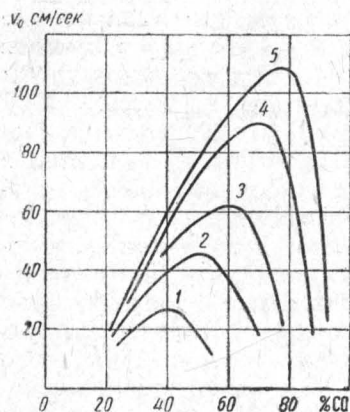


Рис. 64. Нормальные скорости распространения пламени в смесях СО с азотом и кислородом:
1 — 87% N_2 + 13% O_2 ; 2 — 79% N_2 + 21% O_2 ;
3 — 70% N_2 + 30% O_2 ; 4 — 60% N_2 + 40% O_2 ;
5 — 11,5% N_2 + 88,5% O_2

смеси, а в смеси с избытком горючего. Это показал в своих исследованиях еще Михельсон.

На рис. 64 приведены нормальные скорости распространения пламени в смесях СО при разном соотношении кислорода и инертного газа. Скорость распространения пламени, как видно, снижается при увеличении процента инертного газа в горючей смеси, что объясняется снижением температуры ее горения.

На скорость распространения пламени влияет теплоемкость инертного газа. Чем больше теплоемкость инертного газа, тем больше он снижает температуру горения и тем сильнее уменьшает скорость распространения пламени. Так, если смесь

метана с воздухом разбавить сначала углекислотой, а затем аргонном, то в первом случае скорость распространения пламени получается примерно в три раза меньше, чем во втором.

Предварительный подогрев смеси также увеличивает скорость распространения пламени. На рис. 65 показаны нормальные скорости распространения пламени в смесях окиси углерода с воздухом, содержащим 2,3% влаги [31]. Как видно из графика, скорость распространения пламени резко изменяется от температуры смеси. Исследования Воронкова, Соколика и других показывают, что скорость распространения пламени пропорциональна квадрату абсолютной температуры смеси.

Взрывчатая газовая смесь постоянного состава имеет различные скорости распространения пламени при горении ее в трубах различного диаметра.

С увеличением диаметра труб скорость распространения пламени растет неравномерно. При увеличении диаметра труб до 10—15 см эта скорость растет довольно быстро, при дальнейшем же увеличении диаметра труб она хотя и увеличивается, но до некоторого предельного диаметра, выше которого увеличение не происходит. При уменьшении диаметра трубы скорость распространения пламени уменьшается, и при некотором малом диаметре пламя в трубе не распространяется.

Изменение скорости распространения пламени в смесях метана с воздухом от диаметра трубы показано в табл. 57.

Из данных табл. 57 можно видеть, что скорость распространения пламени зависит от диаметра трубы и состава смеси.

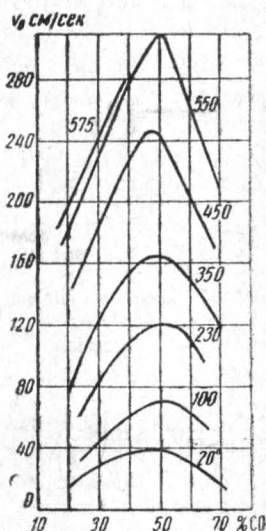


Рис. 65. Изменение нормальной скорости распространения пламени в смесях CO в зависимости от температуры смеси.

Таблица 57

Изменение скорости распространения пламени в смесях метана от диаметра трубы [31]

Процент метана в смеси	Диаметр трубы в см					
	2,5	10	20	40	60	80
6	23,5	43,5	63	95	118	137
7	35	60	73,5	120	145	165
8	50	80	100	154	183	203
9	63,5	100	130	182	210	228
10	65	110	136	188	215	236
11	54	94	110	170	202	213
12	35	74	80	123	163	185
13	22	45	62	104	130	138
13,5	—	40	—	90	115	132

Подробное рассмотрение этих цифр дает право сделать следующий вывод. Скорость распространения пламени в смесях, соответствующих нижнему и верхнему концентрационному пределу воспламенения, примерно одинакова и является наименьшей. Наибольшая скорость распространения пламени не соответствует стехиометрической концентрации, а несколько выше ее.

Если смесь, которая горит в трубах большого диаметра, гаснет и не способна гореть в трубах малого диаметра, такое явление можно объяснить только увеличением тепловых потерь при уменьшении диаметра трубы.

Тепло из зоны реакции отводится на нагревание исходной смеси в зоне прогрева, на нагревание стенок трубы в зоне прогрева



Рис. 66. Изменение температуры в различных зонах горючей газовой смеси.

и зоне реакции и на нагревание охлаждающихся продуктов горения позади фронта пламени (рис. 66). Но не всякий отвод тепла из зоны реакции является потерей тепла. Например, тепло, идущее на нагревание исходной взрывчатой смеси в зоне прогрева, нельзя считать потерей, так как оно возвращается в зону реакции и тем самым возмещает теплоотдачу на нагревание горючей смеси.

Потерями тепла нужно считать только те, которые снижают температуру горения смеси. К ним можно отнести: 1) тепло, идущее на нагревание стенок трубы в зоне прогрева и реакции, и 2) тепло, затрачиваемое на нагревание охлаждающихся продуктов горения.

Указанные потери увеличиваются при уменьшении диаметра трубы. Происходит это в результате увеличения отношения поверхности, воспринимающей тепло, к объему газа, отдающего его. Если принять форму объема зон прогрева в виде цилиндра, то отношение боковой поверхности его к объему выразится как:

$$\frac{2\pi r h}{\pi r^2 h} = \frac{2}{r} \text{ или } \frac{4}{d}.$$

Для трубы диаметром 10 см это отношение равно 0,4, а для трубы диаметром 2 см оно равно 2. Отсюда видно, что с уменьшением диаметра трубы увеличивается отвод тепла от единицы объема газа, находящегося в зонах прогрева и реакции, к стенкам трубы.

Увеличение тепловых потерь ведет к снижению температуры горения и скорости распространения пламени. Ширина зоны прогрева обратно пропорциональна скорости распространения пламени, уменьшение этой скорости ведет к увеличению зоны прогрева и, следовательно, увеличению тепловых потерь.

Исследование [31] влияния скорости распространения пламени на тепловые потери привело к следующей зависимости:

$$T_m - T_z = \frac{a}{v_0^2}, \quad (33)$$

где: T_m — теоретическая температура горения;
 T_z — температура горения;
 v_0 — нормальная скорость распространения пламени;
 a — константа, зависящая от условий теплоотдачи (диаметра трубы, теплопроводности газа).

Из приведенной зависимости видно, что увеличение тепловых потерь при горении смеси уменьшает температуру горения, так как теоретическая температура горения для смеси одного состава остается постоянной.

Таким образом, для каждого диаметра трубы при неизменном составе смеси устанавливаются определенная температура горения и скорость распространения пламени в зависимости от тепловых потерь. Уменьшая диаметр трубы, можно достигнуть такой величины теплоотдачи, при которой горение в смеси прекращается. Диаметр трубы, при котором горение смеси невозможно, называется критическим.

Критический диаметр трубы для различных смесей не одинаков и зависит от теплопроводности смеси и скорости распространения в ней пламени. Чем больше эта скорость, тем меньше должен быть критический диаметр.

Увеличение теплопроводности смеси, наоборот, увеличивает критический диаметр, но не столь значительно, как скорость распространения пламени.

ЗАДАЧИ

1. Вычислить концентрацию нижнего предела воспламенения бутилового спирта в объемных процентах и г/л при 35°.

2. Вычислить концентрацию верхнего предела воспламенения этилформиата в объемных процентах и г/л при 10°.

✓ 3. Водяной газ состоит из 50% — H_2 , 48% — CO и 2% — N_2 . Вычислить нижний предел воспламенения водяного газа в объемных процентах и г/л при 20°.

4. Светильный газ состоит из 3% — CO_2 ; 2% — C_2H_4 ; 19,5% — CO ; 50,5% — H_2 ; 23% — CH_4 ; 2% — N_2 . Вычислить концентрацию нижнего предела воспламенения светильного газа в г/л при 20°.

5. В подвальном помещении фабрики хранится этиловый спирт. Определить взрывчатость концентраций паров спирта в резервуаре в течение года, если летом температура спирта не превышает 14°, а зимой не понижается ниже 5°. Атмосферное давление 760 мм рт. ст.

6. В надземном резервуаре хранится грозненский автобензин. Определить взрывчатость концентраций паров бензина в резервуаре в различное время года, если летом температура бензина не превышает +10°, а зимой — 20°.

7. В производстве нитрошелка нитроклетчатка растворяется

в спирто-эфирной смеси, состоящей из 40% этилового спирта и 60% этилового эфира. Процесс растворения производится в закрытых аппаратах при температуре 24°. Определить концентрацию паров смеси в г/л в аппаратуре и степень ее опасности в отношении взрыва.

✓ 8. В производстве кинолентки на 100 кг колоксилина с камфорой затрачивается:

Этилового спирта	205 кг
Этилового эфира	250 »
Метилацетата	8 »
Пропилового спирта	8 »
Бутилацетата	2 »

Весь растворитель улетучивается в поливочной машине, и смесь воздуха с парами растворителя идет на рекуперацию. Определить количество м³ воздуха, подаваемого в машину в час, если допустимая концентрация паров в воздуховодах равна 50% от нижнего предела воспламенения смеси. Производительность поливочной машины 2,6 кг пленки в час.

9. Через сушилку гранитоля в час проходит 300 м² гранитоля. 1 м² гранитоля имеет на своей поверхности 4 г этилацетата, 2 г этилового эфира и 3 г ацетона. Весь растворитель в сушилке испаряется, и пары его в смеси с воздухом идут на рекуперацию. Определить кратность обмена воздуха в сушилке объемом 8 м³, если допустимая концентрация паров в ней равна 75% от нижнего предела воспламенения смеси.

10. В резервуаре объемом 200 м³ хранился бакинский авиабензин при температуре 25° и давлении 760 мм рт. ст. Объем воздушного пространства резервуара 40 м³. При пожаре соседнего резервуара этот бензин был спущен в подземную емкость. Определить опасность концентраций бензина в резервуаре до и после спуска из него бензина. Испарение бензина в процессе спуска в расчет не принимается. Молекулярный вес бензина — 126.

11. Вычислить концентрацию паров наибольшей силы взрыва для сероуглерода, ацетона, метилового спирта и этилацетата.

12. Вычислить минимальные концентрации кислорода, при которых возможно воспламенение паров этилового эфира, метилацетата, бензина и сероуглерода.

13. Вычислить концентрации наибольшей силы взрыва пыли серы, сахара и каменного угля состава: С — 37%, Н — 6%, О — 5%, N — 32%, W — 6% и золы — 14%. Объемом пылинок пренебречь. Температура смеси 20°.

✓ 14. Процесс растворения вещества производится в этиловом эфире при 12°. Определить, как безопаснее вести процесс в аппарате при атмосферном давлении, противодавлении или вакууме. Указать величину давления или вакуума, при которых концентрация паров будет безопасна от взрыва. Атмосферное давление 760 мм рт. ст.

15. Вычислить температуру и давление при взрыве ацетилен, если концентрация его была 3% и атмосферное давление 760 мм рт. ст. Температура смеси 300° К.

16. В цистерне при температуре 16° хранился толуол. От попадания искры произошел взрыв смеси паров толуола с воздухом. Вычислить температуру и давление при взрыве, если атмосферное давление равно 760 мм рт. ст.

17. Вычислить температуру и давление при взрыве метана, если концентрация его соответствует стехиометрической смеси, а атмосферное давление равно 760 мм рт. ст. Температура смеси 300°K .

18. В бочке из-под сероуглерода оставалась концентрация паров сероуглерода, равная 5%. Определить, опасно ли давление, развиваемое в бочке при взрыве, если бочка испытывалась на давление 4 атм. Температура смеси 300°K .

19. В воздухе содержалась смесь паров ацетона и этилового спирта. Определить температуру взрыва этой смеси при концентрации паров ацетона в ней 2%, а паров метилового спирта 5%. Температура смеси 300°K . Атмосферное давление смеси 760 мм рт. ст.

20. Вычислить давление, которое может возникнуть при взрыве взрывчатой смеси паров толуола и бензола с воздухом, если концентрация паров толуола в смеси 1,0%, а паров бензола 0,5%. Температура смеси 300°K . Атмосферное давление 760 мм рт. ст.

21. Вычислить температуру взрыва водяного газа состава: CO_2 —6%; CO —39%; H_2 —50%; N_2 —5%, если его концентрация в воздухе 10%. Температура смеси 400°K . Атмосферное давление 760 мм рт. ст.

22. Вычислить температуру вспышки амилового спирта при атмосферном давлении 782 мм рт. ст., если $A=0,0084$.

23. Вычислить температуру вспышки скипидара при давлении 785 мм рт. ст., если концентрация его паров при температуре вспышки равна 0,73%.

24. Определить температуру вспышки бакинского авиабензина при давлении 760 мм рт. ст., если концентрация насыщенных паров его при температуре вспышки равна 1,5%.

25. В резервуаре при температуре -10° находится бензол в твердом состоянии (лед). Определить, произойдет ли вспышка паров бензола, если в этот резервуар внести открытый огонь. Атмосферное давление 765 мм рт. ст.

Глава VII

ГОРЮЧИЕ СВОЙСТВА ПЫЛЕВЫХ СМЕСЕЙ

§ 31. Физические свойства

Пыль представляет собой твердое вещество в состоянии тонкого измельчения. В ряде производств ее получают специально — путем измельчения твердых веществ (пылеприготовительные установки котельных), в других производствах она является побочным продуктом, образующимся в результате механической обработки сырья или полуфабриката (текстильные фабрики, деревообрабатывающие производства).

Наличие горючей пыли повышает пожарную опасность производств, что вызывает необходимость предусматривать ряд мер, снижающих ее образование, исключающих нахождение ее в воздухе и т. д.

Пыль по своим свойствам относится к коллоидным системам. Согласно учению о коллоидах, такая система, где одно из веществ является раздробленным и распределенным в виде более или менее мелких частиц внутри другого, имеющего непрерывное строение, называется дисперсной. Раздробленное вещество называется дисперсной фазой системы, а имеющее непрерывное строение — дисперсионной средой. Следовательно, если перенести эти понятия на пыль, пылинки являются дисперсной фазой системы, а воздух, в котором они находятся, дисперсионной средой.

Дисперсные системы, в которых частицы дисперсной фазы имеют размеры между 10^{-5} и 10^{-7} см, называются золями. Если дисперсионной средой является жидкость, такая система называется гидрозоль, алкозоль, эфирозоль и т. д. Если же дисперсионной средой является воздух или какой-либо газ, такая система называется аэрозоль. К аэрозолям относятся пыли, туманы и дымы.

Согласно изложенному, пыль будет называться аэрозолем в том случае, когда частицы ее равны или меньше 10^{-5} см. Однако в практике этим термином обозначают и более грубодисперсные системы, т. е. такие, в которых частицы могут некоторое время находиться в воздухе во взвешенном состоянии.

Чаще всего к пылям относят аэрозоли с диаметром частиц больше чем 10^{-3} см, к туманам — с диаметром частиц от 10^{-3} до 10^{-5} см и к дымам — с диаметром частиц от 10^{-5} до 10^{-7} см.

Придерживаясь общепринятой терминологии, будем называть пылью аэрозоль с частицами больше 10^{-3} см. Подобные частицы выпадают из воздуха.

Пыль, осевшая на стенах, потолках, поверхностях станков и т. д., называется аэрогель.

Пожарных работников интересуют оба состояния пыли, но так как большую опасность в отношении взрыва и разрушений представляет пыль, находящаяся в воздухе, то в дальнейшем, говоря о пыли, будем подразумевать ее в состоянии аэрозоля.

Дисперсность. Любая пыль, каким бы она способом ни была получена, представляет собой частицы различной крупности. Особенно это относится к естественным пылям, получившимся не в результате специального размола, а при разнообразных процессах (например, шлифовке, дроблении, сыпке, транспортировке и др.).

Естественная пыль, получающаяся при различных производственных процессах, представляет собой частицы, размеры которых находятся в очень широких пределах.

О дисперсности пыли, т. е. о крупности частиц, судят по ситовому или другому специальному анализу, показывающему процент или весовую долю частиц определенного размера. В технике определение крупности пыли чаще всего производится путем рассева ее на стандартных ситах. В табл. 58 приведены результаты рассева двух образцов угольной пыли.

Таблица 58

Ситовой анализ угольной пыли

№ сита	Размер отверстий в микронах	Остаток на ситах в %	
		первый образец	второй образец
30	200	2,02	0,4
50	120	12,95	2,0
70	86	25,12	7,0
80	75	29,55	12,0
100	60	42,5	19,0

При ситовом анализе о крупности пыли судят по остатку ее на сите, показывающему весовой процент пыли, не прошедшей через сито, к весу ее навески, взятой для анализа. На рис. 67 приведен график, показывающий степень дисперсности пыли на мельницах и элеваторах.

Рассев на ситах не дает возможности определить крупность пыли ниже 40 м.

В табл. 59 показана дисперсность сахарной и текстильной пылей, определенная специальным анализом.

Таблица 59 [36]

Наименование пыли	Количество пылинок в % по размерам						
	до 1 μ	до 2 μ	1—5 μ	2—5 μ	5—10 μ	10—50 μ	Выше 50 μ
Сахарная пыль, получаемая при сухой обрезке сахара	39,6	—	38,5	—	10,6	10,7	0,6
Хлопковая пыль, взятая в приготовительном цехе на высоте 0,5 м от пола	—	8,9	—	22,4	12,8	38,7	17,2

По данным табл. 59 можно сделать вывод, что сахарная пыль более дисперсна, чем хлопковая.

Дисперсность пыли существенно влияет на ее пожарную опасность. Более дисперсная пыль обладает сильно развитой поверх-

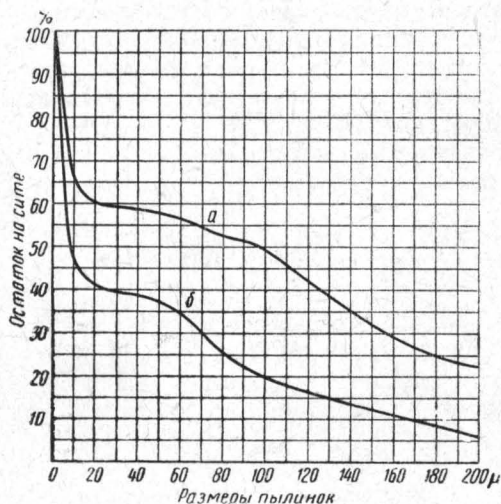


Рис. 67. Степень дисперсности пыли на мельницах (а) и элеваторах (б).

ностью, химической активностью, более низкой температурой самовоспламенения и широким промежутком взрыва. Скорость горения такой пыли будет приближаться к скорости горения газов, и процесс горения будет протекать наиболее полно.

Дисперсность пыли для одних и тех же машин, аппаратов и цехов не постоянна, а меняется от ряда факторов. Основными из этих факторов являются влажность сырья и воздуха и скорость

движения воздуха в помещении. Влажность сырья и воздуха увеличивает дисперсность пыли при снижении концентрации, а увеличение скорости движения воздуха, наоборот, уменьшает дисперсность пыли, но увеличивает ее концентрацию в помещении.

Кроме того, дисперсность пыли меняется в зависимости от высоты уровня над местом ее образования или над полом помещения. На уровне пола дисперсность пыли наименьшая, так как в первую очередь стремятся осесть более крупные частицы ее. Чем выше от пола, тем больше дисперсность пыли.

Как известно, поверхность пыли зависит от величины ее частиц. Если принять, что пыль состоит из частичек одинакового размера, то поверхность единицы объема ее легко подсчитать, принимая форму частиц за куб или шар. Так, в табл. 60 приведена поверхность 1 см³ твердого тела при его последовательном дроблении до частиц с ребром куба 1 м. За форму пылинки принимают куб.

Таблица 60

Увеличение поверхности твердого тела при дроблении

Длина ребра куба	Число частиц кубической формы	Поверхность в см ²
1 см	1	6
1 мм	10 ³	60
0,1 "	10 ⁶	600
0,01 "	10 ⁹	6000
1 м	10 ¹²	60 000

В действительности у пыли форма пылинок не соответствует ни кубу, ни шару, а имеет неправильную форму. Конфигурация пылинок зависит в основном от рода твердого тела, а не от способа получения пыли. Так, волокнистые материалы — лен, хлопок, джут и другие — образуют пылинки удлиненной формы при небольшом поперечном сечении.

Неправильная форма пылинок и их различная крупность затрудняют определение поверхности пыли, поэтому часто для этой цели используются формулы, выведенные для отдельных видов пылей на основании опытных данных.

На рис. 68 приведена кривая, построенная по такой формуле и выражающая собой поверхность 1 кг каменноугольной пыли в зависимости от величины остатка на сите № 70 (см. табл. 58).

Из графика наглядно видно влияние дисперсности пыли на величину ее поверхности. Чем меньше остаток на сите, тем, следовательно, больше дисперсность пыли и выше ее поверхность. Увеличение удельной поверхности пыли ведет к изменению ее химической активности.

Химическая активность и адсорбция. Химическая реакция между газом и твердым веществом протекает на поверхности послед-

него. Скорость такой реакции зависит от величины поверхности соприкосновения реагирующих веществ.

Увеличение скорости реакции при измельчении твердого вещества можно видеть, например, сравнивая время горения каменного угля и каменноугольной пыли. Если 500 г каменного угля сгорает в течение нескольких минут, то 500 г каменноугольной пыли сгорает в доли секунды.

Многие металлы, как, например, алюминий, магний, цинк, будучи в компактном состоянии, не способны гореть; находясь же в воздухе в виде пыли, горят со скоростью взрыва. Порошки железа и свинца, приготовленные путем прокаливания соответ-

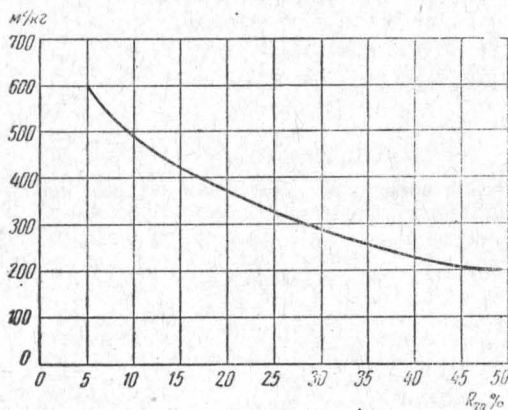


Рис. 68. Изменение поверхности 1 кг пыли каменного угля в зависимости от помола.

ствующих оксалатов, самовозгораются при распылении их в воздухе. Алюминий, будучи превращен в пудру, приобретает способность самовозгораться в состоянии аэрогеля.

Кроме изменения химической активности твердого вещества, в процессе его измельчения изменяется также и адсорбционная способность.

Объем адсорбированного газа всегда превышает объем адсорбировавшей его пыли. 1 л сажи может содержать 950 см³ адсорбированного воздуха и только 50 см³ сажи. Объем адсорбированного воздуха в этом случае в 19 раз больше объема адсорбента.

Наличие на поверхности пыли адсорбированного кислорода благоприятствует окислительным процессам, протекающим в пыли при повышенных температурах, и ускоряет подготовку пыли к горению. Объем адсорбированного пылинкой кислорода недостаточен для ее полного горения, но он вполне достаточен для протекания начальных процессов окисления.

Электризация. Пыль в процессе размола, транспортировки по пылепроводам и движения в воздухе способна приобретать заряды статического электричества. Как известно, электроемкость тела зависит от размеров его поверхности, следовательно, пыль,

обладающая большой поверхностью, должна обладать и большой емкостью.

Частицы пыли могут приобретать заряд статического электричества путем:

- 1) адсорбции ионов газов, в которых пыль взвешена;
- 2) трения о твердую поверхность (например, при размоле на вальцах, при транспортировке по трубам и т. д.);
- 3) ударов и трения друг о друга и о воздух.

По данным ЦНИИЛ комбикорма [37], заряды в дробилках зерна достигают 10—11 тыс. в, а в вальцовых мельницах—от 5 до 7 тыс. в. При разряде такой величины зарядов могут полу-

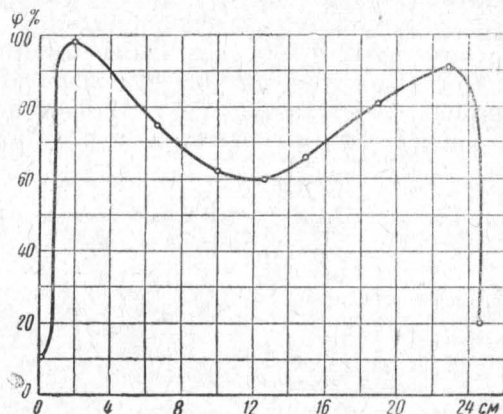


Рис. 69. Распределение потенциала в потоке сахарной пыли.

читься искры, способные воспламенить облако пыли. Как показали исследования, величина зарядов при электризации пыли во время ее движения зависит от концентрации, размеров частиц, скорости движения пылевой смеси, влажности атмосферы и других факторов.

При исследовании зависимости электризации каменноугольной пыли от скорости движения пылевой смеси было найдено, что угольная пыль с тонкостью помола, характеризуемой остатком на сите № 200, равным 15%, при скорости пылевой смеси 2,25 м/сек вызывает появление потенциала 6000 в. При увеличении скорости движения пылевой смеси величина потенциала достигала 7500 в.

В Харьковском электротехническом институте [38] были поставлены опыты для определения способности сахарной пыли к электризации при движении ее в трубопроводе. При концентрации пыли 1000 г/м³ и скорости 10 м/сек был обнаружен максимальный потенциал 3200 в. На рис. 69 показано распределение потенциала для одного сечения трубопровода, перпендикулярного к направлению потока. Наиболее низкий потенциал образуется у стенок трубопровода, а наиболее высокий — на рас-

стоянии 2 см от стенок. В центре потока потенциал был меньше, чем максимальный, и больше, чем наименьший. За стопроцентный потенциал принят наибольший измеренный потенциал, который оказался в точке, отстоящей от стенки трубопровода на 2 см. Относительно этой величины и построена кривая.

§ 32. Температура самовоспламенения

При возникновении горения аэрозоля и аэрогеля наблюдаются те же закономерности, что и у твердых и газообразных горючих веществ.

В процессе нагревания их при некоторой температуре возникает окисление, которое при определенной скорости реакции переходит в самовоспламенение и горение. Любая пыль в зависимости от ее состояния имеет две температуры самовоспламенения. Пыль в состоянии аэрогеля имеет температуру самовоспламенения значительно более низкую, чем в состоянии аэрозоля (табл. 61).

Таблица 61

Температура самовоспламенения аэрогеля и аэрозоля

Наименование пыли	Температура самовоспламенения в °С		Наименование пыли	Температура самовоспламенения в °С	
	аэрогеля	аэрозоля		аэрогеля	аэрозоля
Сера (серый цвет)	205	575	Пыль лигнина	220	775
Мучная ржаная пыль	245	600	Древесная мука	275	775
Табачная пыль	205	988	Сланцевая пыль	225	830
Чайная пыль	220	925	Угольная пыль	260	969

Низкая температура самовоспламенения аэрогеля объясняется большой концентрацией горючего вещества.

При переходе аэрогеля в аэрозоль расстояния между пылинками резко увеличиваются, в связи с чем увеличивается и потеря тепла в процессе окисления. Согласно условиям теплового самовоспламенения, увеличение тепловых потерь в процессе окисления ведет к повышению температуры самовоспламенения вещества. Этим и объясняется, что температура самовоспламенения у аэрозоля много выше, чем у аэрогеля.

В дальнейшем, говоря о температуре самовоспламенения пыли, мы будем подразумевать под этим температуру самовоспламенения аэрозоля.

Для определения температуры самовоспламенения пылей стандартные приборы отсутствуют. На рис. 70 приведен прибор, применяемый для этих целей в ЦНИИПО [37]. Прибор состоит из распылительной камеры 1, кварцевой трубки 2, нагревательной печи 3, винтового зажима 4, буферных склянок 5 и ртутных манометров 6.

метров 6. Распылительная камера 1 служит для приготовления аэровзвеси. Она имеет патрубок, закрывающийся пробкой, на которой в камеру вводится навеска пыли. Распыление навески производится сжатым воздухом, подводимым к буферной склянке 5. Приготовленная в распылительной камере аэровзвесь поступает в кварцевую трубку 2, где она, двигаясь к печи 3, быстро нагревается. Температура воздуха внутри трубки измеряется термопарой, горячий спай которой находится в центре трубки, в печи 3. Для просасывания аэровзвеси через кварцевую трубку в ней, а

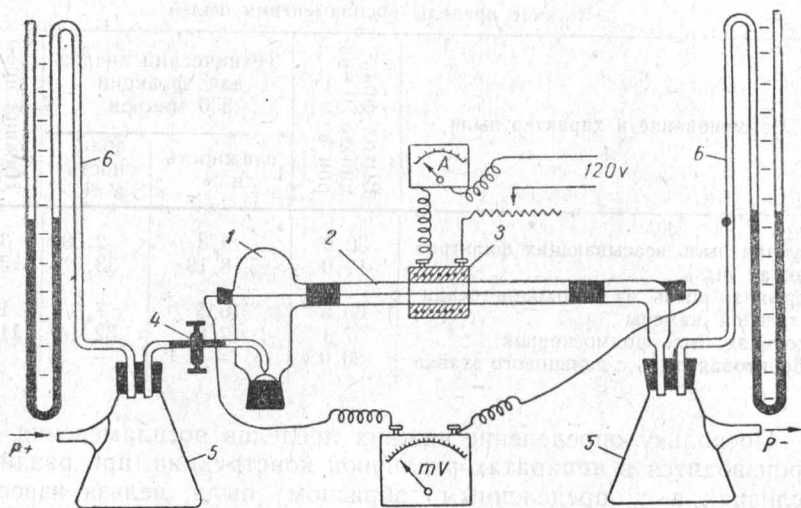


Рис. 70. Прибор для определения температуры самовоспламенения аэровзвесей.

также в распылительной камере и в правой буферной склянке создается вакуум.

Когда температура воздуха в кварцевой трубке соответствует намеченной для испытаний температуре, в нее вводят аэровзвесь. Минимальная температура воздуха внутри трубки, при которой возникает горение пыли, является ее температурой самовоспламенения.

Температуры самовоспламенения аэровзвесей, найденные на этом приборе, приведены в приложениях (табл. 4).

§ 33. Пределы воспламенения (взрываемости) пыли

Возникновение горения аэровзвесей происходит обычно в результате зажигания их источником воспламенения. При этом воспламенение и распространение пламени по всей аэровзвеси возникают только в случае, если горючее и воздух находятся в определенных соотношениях. Минимальная концентрация (выраженная в $г/м^3$), при которой пыль способна воспламеняться, назы-

вается нижним пределом воспламенения или взрываемости (взрыва). Процесс горения пыли при такой концентрации характеризуется низкой температурой и давлением, а также малой скоростью распространения пламени. Несмотря на это, нижним пределам воспламенения придают большое внимание, так как они характеризуют степень пожаро-взрывоопасности пылей и производств, где они образуются. В табл. 62 приведены нижние концентрационные пределы воспламенения для некоторых пылей [37].

Нижние пределы воспламенения пылей

Таблица 62

Наименование и характер пыли	Выход фракции до 70 микрон в %	Технический анализ для фракции 850 микрон		Нижний предел воспламенения в г/м ³
		влажность в %	зольность в %	
Мучная пыль всасывающих фильтров	32,0	9,3	2,58	30,2
Сенная пыль	17,0	8,19	33,0	55,4
Торфяная пыль из газоходов осадительной камеры	65,0	16,5	7,8	17,6
Угольная пыль подмосковная . . .	57,1	7,8	32,4	114,0
Эбонитовая пыль с вальцового станка	80,0	—	—	7,6

Поскольку определение нижних пределов воспламенения пыли производится в аппаратах различной конструкции, при различных условиях и с определенным образцом пыли, нельзя известные пределы воспламенения, найденные для данной пыли, распространять на другие пыли. Каждая пыль имеет различную дисперсность, влажность, зольность и другие особенности, резко влияющие на пределы ее воспламенения.

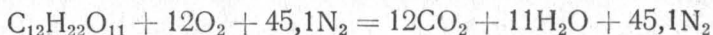
При разрешении практических вопросов пожарной профилактики в пыльных производствах необходимо в каждом отдельном случае определять нижний предел воспламенения пыли и ее концентрацию в производственных условиях. Следует отметить, что концентрации пыли, соответствующие нижним пределам, являются настолько большими, что не позволяют видеть предметы на расстоянии 3—4 м. Обычно такие концентрации возможны только в аппаратуре, установках и непосредственно около них. В производственном же помещении концентрации пылей значительно меньше нижних пределов воспламенения.

Что касается верхних пределов воспламенения пылей, то они настолько велики, что в большинстве случаев практически недостижимы. Так, концентрация верхнего предела воспламенения для сахарной пыли равна 13 500 г/м³, для торфяной пыли (по данным Института торфа) — 2200 г/м³.

Взрыв пыли при постоянном объеме вызывает повышение давления, величина которого зависит от свойств пыли и источника воспламенения.

Давление возникает вследствие двух причин: 1) образования газообразных продуктов сгорания, объем которых в большинстве случаев превышает объем первоначальной смеси, и 2) нагревания газообразных продуктов сгорания до высокой температуры.

Так, при горении сахара:



объем получившихся после взрыва газообразных продуктов больше объема первоначально взятой смеси.

При взрыве пыли серы $S + O_2 + 3,76N_2 = SO_2 + 3,76N_2$ объем продуктов сгорания равен объему первоначальной смеси (без учета объема серы), и, следовательно, давление возникает лишь за счет нагревания и расширения продуктов сгорания.

При взрыве пыли алюминия $4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$ продуктом сгорания является твердое вещество, объем которого во много раз меньше объема первоначальной смеси. Большое давление при взрыве пыли алюминия объясняется только сильным нагреванием избыточных газов.

Возможное давление при взрыве пыли можно подсчитать, пользуясь методами, изложенными в гл. VI.

Пример. Определить давление при взрыве пыли серы. Концентрация пыли 160 г/м³, температура смеси 300° К, давление нормальное.

Решение. Предварительно определяем температуру взрыва пыли при постоянном объеме. Согласно заданной концентрации, 1 г·моль серы нахо-

дится в объеме $\frac{32 \cdot 1000}{160} = 200$ л воздуха (пренебрегая объемом серы) или

$$\frac{V}{V_t} = \frac{200}{24,6} = 8,13 \text{ грамм-молекул воздуха.}$$

Для удобства расчет ведем для концентрации 1 г·моля серы в 8,13 г·молях воздуха. Эта концентрация по соотношению горючего вещества и воздуха соответствует заданной.

Состав взрывчатой смеси:

кислорода $8,13 \cdot 0,21 = 1,7$ г·моль;

азота $8,13 \cdot 0,79 = 6,42$ г·моль.

Внутренняя энергия газов при 300° К:

$$1,7 \cdot 1,486 + 6,42 \cdot 1,489 = 12 \text{ ккал.}$$

Теплота горения серы 79,8 ккал/г·моль. Сумма тепловой и внутренней энергии взрывчатой смеси $79,8 + 12 = 91,8$ ккал.

Состав продуктов сгорания 1 г·моля серы согласно реакции $S + O_2 = SO_2$: кислорода $1,7 - 1 = 0,7$ г·моль, азота 6,42 г·моль, сернистого газа 1 г·моль. Принимаем температуру взрыва 1800° К.

Внутренняя энергия продуктов сгорания при этой температуре:

$$O_2 - 0,7 \cdot 10,852 = 7,6 \text{ ккал}$$

$$N_2 - 6,42 \cdot 10,207 = 65,5 \text{ „}$$

$$SO_2 - 1,0 \cdot 17,698 = 17,698 \text{ „}$$

$$\text{Всего} - 90,798 \text{ ккал}$$

Так как внутренняя энергия продуктов сгорания при 1800° К мало отличается от суммы тепловой и внутренней энергии взрывчатой смеси, то принятая температура взрыва является истинной. Находим давление при взрыве:

$$P_{\text{взр}} = \frac{P_0 T_{\text{взр}}}{T_0} \cdot \frac{m}{n} = \frac{1 \cdot 1800}{300} \cdot \frac{8,13}{8,13} = 6 \text{ атa.}$$

Наибольшие давления, зафиксированные при взрыве промышленных пылей, показаны в табл. 63 (по различным литературным источникам).

Таблица 63

Давление при взрыве пылей [37]

Наименование	Давление при взрыве в атa
Алюминиевая пудра . . .	11,6
Угольная пыль	8—10
Ликоподиевая пыль . . .	4,2
Угольная пыль (кизельовский уголь)	4,0

Способность аэровзвесей взрываться зависит от многих факторов. Рассмотрим некоторые из них.

Источник воспламенения. Способность пыли воспламеняться и распространять пламя на всю свою массу зависит во многом от характера источника воспламенения, особенно от его температуры и поверхности соприкосновения с пылью. Если при определении нижнего концентрационного предела пыли применять различные источники воспламенения, то каждому из них будет соответствовать свой нижний предел. Наименьший предел воспламенения будет у того источника, который обладает наиболее высокой температурой и большей поверхностью.

В табл. 64 приведены концентрации нижнего предела, полученные при воспламенении пылей различными источниками.

Таблица 64

**Концентрация нижнего предела воспламенения
в зависимости от источника воспламенения [39]**

Вещество пыли	Концентрация пыли в г/м³		
	накаленное тело 1200°C	электрическая дуга 33 в, 5 а	искра индукционной катушки 6,5 в, 3 а
Крахмал	7,0	10,3	13,7
Сахар	10,3	17,2	34,4
Алюминий	7,0	7,0	13,7

Как видно из табл. 64, низкие концентрации пределов воспламенения получаются при воспламенении пылей раскаленным телом (спираль из платиновой проволоки), а наиболее высокие — при воспламенении искрой индукционной катушки.

Влажность пыли и воздуха. Влага, содержащаяся в пыли, затрудняет ее воспламенение и распространение пламени по ней. Объясняется это тем, что в процессе нагревания пыли большое количество тепла тратится на испарение влаги.

По данным Института теплофизики МГУ [39], содержание 1—3% влаги не влияет на взрывчатость каменноугольной пыли. Согласно графику на рис. 71, видно, что по мере увеличения влагосодержания воздуха уменьшается интенсивность взрыва торфяной пыли. Объясняется это уменьшением парциального давления кислорода смеси и затратой тепла на испарение влаги, поглощенной пылью. Влияние влажности по-разному сказывается на взрывчатых свойствах угольных пылей. Из приведенного на рис. 72

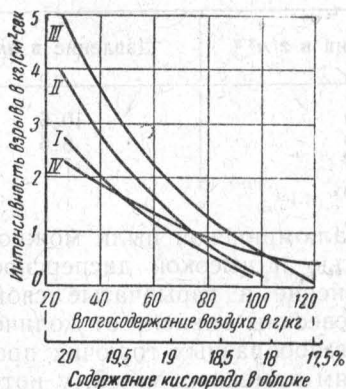


Рис. 71. Зависимость интенсивности взрыва торфяной пыли от влагосодержания воздуха.

Концентрации пыли:
I—432 г/м³; II—1080 г/м³;
III—2160 г/м³; IV—6480 г/м³.

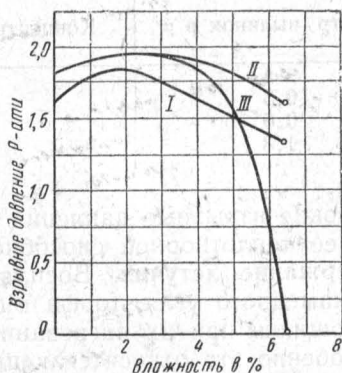


Рис. 72. Влияние влажности на давление при взрыве угольной пыли:

I — кизилковский уголь; II — украинский бурый уголь; III — донецкий газовый уголь.

графика видно, что пыль донецкого газового угля не взрывоопасна при содержании влаги 6,5%, в то время как пыли украинского и кизилковского углей при этой влажности еще взрывоопасны.

Зольность пыли. Зольность пыли существенно влияет на ее взрывчатость. Пыль каменного угля с выходом летучих до 40% при зольности от 15 до 30% [40] не взрывается.

В настоящее время борьба со взрывами угольной пыли в шахтах ведется путем добавки инертной пыли (осланцеванием). Этот метод борьбы со взрывами применяется во всех шахтах, где добывается уголь с выходом летучих выше 10%. В качестве сырья для инертной пыли применяются глинистый сланец, известняк, доломит и другие материалы.

Среди пылей других веществ следует отметить элеваторную пыль, богатую минеральными примесями. Встречаются элеваторные пыли, в которых количество минеральных веществ доходит до 50% и выше. Такие пыли имеют слабую взрывчатую способность

или совершенно не способны взрываться. Пыль джиновых цехов заводов первичной обработки хлопка может содержать при загрязненном сырье до 70% минеральных примесей. Основной составной частью этих примесей является SiO_2 , доходящая в пыли джинового цеха до 44%.

Дисперсность пыли. Взрывчатые свойства пылей возрастают по мере увеличения степени ее дисперсности.

При взрыве алюминиевой пыли различной крупности в резервуаре объемом 43 л были получены следующие давления (табл. 65).

Таблица 65

Давление при взрыве алюминиевой пыли

Диаметр пылинок в μ	Концентрация в г/м^3	Давление в атм
0,3	70	10,6
0,6	70	8,6
1,3	70	7,7

Высокие взрывные давления у алюминиевой пыли можно объяснить ее теплотворной способностью и высокой дисперсностью.

Содержание летучих. Воспламенение и взрывчатые свойства пылей каменного угля, торфа и древесины зависят от количества получающихся при их нагревании газообразных горючих продуктов. Особенно это относится к пылям каменных углей, у которых содержание летучих колеблется в широких пределах. Установлено, что пыли каменных углей с содержанием летучих менее 10% практически не являются взрывчатыми. Легкость воспламенения пылей и давление при взрыве увеличиваются при выходе от 10 до 25% летучих. Дальнейшее увеличение выхода летучих существенного влияния на воспламеняемость пылей каменных углей не оказывает. Пыли антрацита, кокса и древесного угля по указанной выше причине взрываться не способны.

Состав воздуха. Примесь негорючих газов и паров в пылевой смеси снижает ее взрывчатость. Объясняется это тем, что введение негорючих паров и газов снижает процент кислорода в смеси, а уменьшение концентрации реагирующих веществ снижает скорость реакции.

На рис. 73 показано изменение пределов взрыва торфяной пыли от содержания кислорода в воздухе. Содержание кислорода в воздухе изменялось от введения в него углекислого газа или водяного пара. При содержании кислорода в воздухе ниже 16% взрыв торфяной пыли воспроизвести не удавалось.

По данным Института теплофизики МГУ [40], взрывы пыли украинского бурого угля (лет. 55%) и артемовского угля (лет. 48%) прекращались при добавке к воздуху 30% углекислого газа. В этом случае процент кислорода в воздухе доходил до 16,2%. Для прекращения взрыва пыли пшеничной муки, а также

пылей из пшеничной и кукурузной муки на элеваторах необходимо снизить процент кислорода в воздухе до 11—13% (рис. 74).

Температура пылевоздушной смеси. Результаты исследований, проведенных в Институте торфа по взрываемости торфяной пыли при различной температуре, видны из табл. 66.

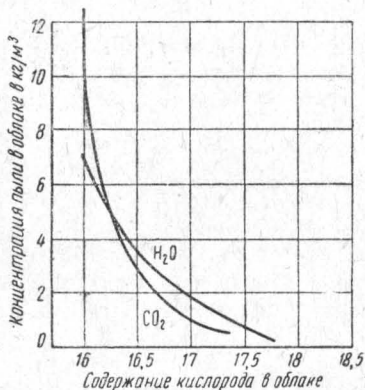


Рис. 73. Изменение нижнего концентрационного предела воспламенения в зависимости от содержания кислорода в облаке торфяной пыли.

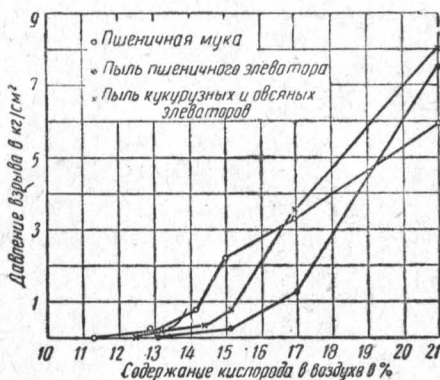


Рис. 74. Изменение давления при взрыве пылей от содержания кислорода в воздухе.

Снижение взрывного давления при повышении температуры среды объясняется уменьшением количества кислорода в единице объема смеси.

Таблица 66

Влияние температуры на взрываемость торфяной пыли [41]

Наименование	Температура пылевой смеси в °С			
	10	25	200	300
Содержание кислорода в кг/м³	0,29	0,27	0,17	0,14
Максимальное взрывное давление в кг/см²	2,5	2,25	1,65	1,2

Концентрация пыли в этих опытах была 2,16 кг/м³, что соответствовало условиям наибольшего взрывного давления.

Для определения нижних пределов воспламенения (взрываемости) аэровзвесей ЦНИИПО применяет установку, изображенную на рис. 75. Она состоит из взрывной камеры 1, представляющей собой стальной цилиндр емкостью около 4 л. Цилиндр имеет водяную рубашку 2, форсунку 3 для распыления пыли, ниппель 4 для присоединения манометра 5 и источник воспламенения 6, состоящий из шамотной пластинки с платиновой обмоткой.

Для регистрации давления при взрыве аэровзвеси применяется фоторегистратор, состоящий из камеры 7, манометра 5 и источ-

ника света. Передвижение фотопластинки в нем производится при помощи электромотора 8 и специального механизма передвижения 9. Для распыления навески пыли применяется сжатый воздух, находящийся в резервуаре 10. Определение нижнего предела воспламенения аэровзвеси на этой установке производится следующим образом.

Навеска пыли помещается в форсунку 3, а в резервуар 10 нагнетается воздух до давления 1,5 ата. Затем включается источник нагрева и производится зарядка кассеты фотопластинкой. Все

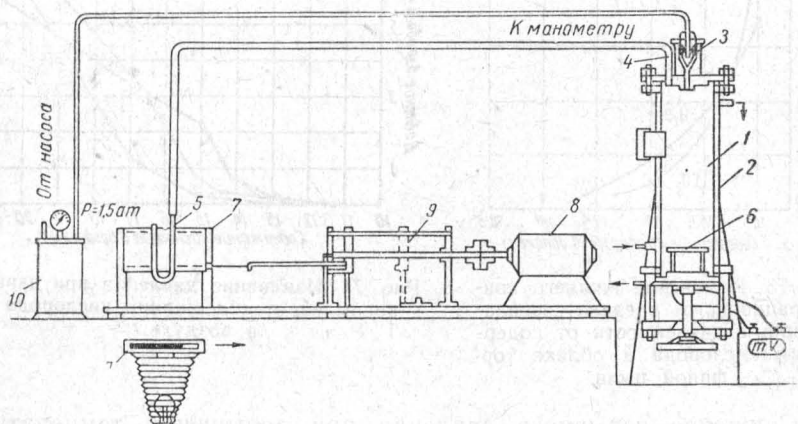


Рис. 75. Установка для определения нижнего концентрационного предела воспламенения аэровзвесей.

дальнейшие операции (включение источника света, начало движения кассеты, открытие клапана воздушного резервуара, распыление навески пыли и т. д.) производится автоматически, путем включения пускателя установки. Если воспламенения аэровзвеси не произошло, то увеличивают вес навески и производят те же действия. Так находят ту минимальную навеску пыли, которая способна воспламеняться. Поделив вес пыли, перешедший во взвешенное состояние, на объем взрывной камеры находят концентрацию нижнего предела воспламенения (взрываемости) аэровзвеси. Нижние пределы воспламенения различных аэровзвесей, найденные на этой установке, приведены в таблице в приложении.

§ 34. Распространение горения в пылевых смесях

Механизм распространения пламени в пылевых смесях подобен протеканию этого явления в газовых смесях. Сгорание пыли происходит в тонком слое зоны горения (фронт пламени). Ширина ее у пыли несколько больше, чем у газовых смесей, так как горение пыли протекает медленнее и несовершенно.

Аэровзвесь перед фронтом пламени нагревается за счет тепла зоны горения, передаваемого путем теплопроводности и излучения.

Скорость распространения пламени в аэрозвеси зависит, кроме факторов, указанных для газовых смесей, еще от дисперсности пыли и от ее способности при нагревании выделять газообразные продукты. От скорости прогрева пыли зависит скорость выделения летучих и, следовательно, скорость выгорания ее. В практике сжигания угольной пыли принято считать, что время горения пыли примерно прямо пропорционально квадрату диаметра пылинок. По мере увеличения диаметра пылинок скорость распространения пламени в пыли резко сокращается, и при определенной крупности пыли пламя распространяться в ней не может.

В Институте теплофизики МГУ [40] исследовалась взрывчатость угольной пыли с выходом летучих до 40%. Наибольшую интенсивность взрыва имела пыль с диаметром пылинок 50 μ . Пыль с диаметром пылинок в 100—175 μ не воспламенялась.

Скорость распространения пламени в пыли зависит от концентрации ее в облаке. Наибольшей скоростью распространения пламени обладает пыль с концентрацией ее немного выше стехиометрической. На рис. 76 показаны результаты исследования торфяной пыли на взрываемость, проведенные в Институте торфа [41].

Как видно из графика наибольшая скорость распространения пламени для различных образцов торфяной пыли колеблется в пределах 16—22 м/сек при концентрации пыли в воздухе 1,0—2,0 кг/м³.

Если принять теоретическое количество воздуха для горения 1 кг торфа равным 5 м³, то стехиометрическая концентрация пыли будет равна 0,20 кг/м³. Сравнивая приведенные выше концентрации с стехиометрической, можно видеть, насколько несовершенен процесс горения пыли торфа при опытах, где в горении участвует только 10—20% пыли. У каменноугольной пыли наибольшая скорость распространения пламени равна 10—15 м/сек [40] при концентрациях 0,5—0,6 кг/м³ (стехиометрическая концентрация 0,25—0,125 кг/м³). Следовательно, процесс горения пыли каменного угля, как и торфяной пыли, при определенных условиях также протекает неполно, ибо в нем принимает участие только 20—40% вещества пыли. Этот факт подтверждает существующее мнение о

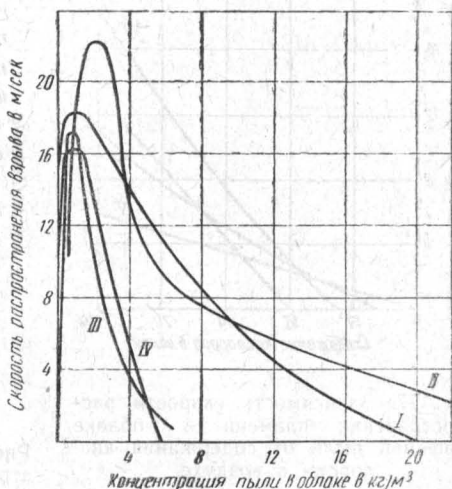


Рис. 76. Зависимость скорости распространения пламени торфяной пыли от концентрации.

том, что при взрыве некоторых пылей сгорают только газообразные продукты, выделившиеся при разложении горючего вещества, а остающийся углеродистый остаток не успевает сгореть.

Характер изменения скорости пламени в пылевом облаке от состава воздуха можно видеть на рис. 77. С уменьшением количества кислорода в воздухе распространения пламени в облаке торфяной пыли резко снижается, и при содержании кислорода ниже 16% пламя в пыли не распространяется. Другие виды

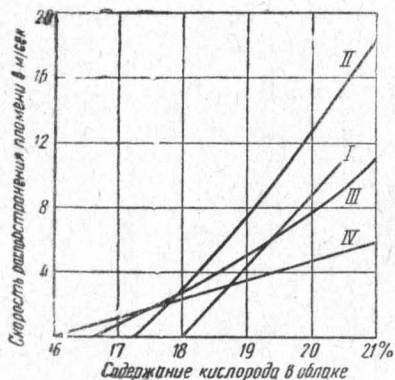


Рис. 77. Зависимость скорости распространения пламени в облаке торфяной пыли от содержания кислорода в воздухе.

Концентрации пыли:

I—432 г/м³; II—1080 г/м³; III—2160 г/м³; IV—12 950 г/м³.

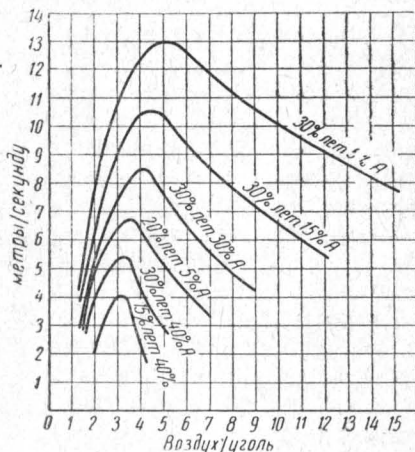


Рис. 78. Зависимость скорости распространения пламени в факеле каменноугольной пыли от содержания в ней летучих и золы (А).

пыли, как декстрин, крахмал, пшеничная мука, сера, сахар и т. д., прекращают горение при снижении кислорода в воздухе ниже 12%.

Значительное изменение скорости распространения пламени для таких пылей, как каменноугольная, торфяная, древесная, происходит от содержания в них летучих. На рис. 78 приведены кривые изменения скорости распространения пламени в каменноугольной пыли в зависимости от содержания в ней летучих и золы. Из кривых видно, что увеличение процента летучих в пыли и уменьшение в ней золы ведет к увеличению скорости распространения пламени.

§ 35. Классификация пылей по степени пожаро-взрывоопасности

Пыли различных веществ отличаются друг от друга по их отношению к нагреву. Для аэрогеля это отношение характеризуется различной величиной температуры самовоспламенения, а для

аэрозоля—различной величиной предела воспламенения. Например пыль серы в состоянии аэрогеля имеет температуру самовоспламенения 205°, а древесная пыль в таком же состоянии—275°. Следовательно, пыль серы опаснее пыли древесины: в ней при более низких температурах возникают саморазогрев и горение. Взрывоопасные свойства аэрозолей, например, сахара и табака также различны.

У аэрозоля сахара нижний предел воспламенения (взрываемости) равен 8,9 г/м³, а у аэрозоля табака—60,0—101,0 г/м³. Аэрозоли, имеющие более низкий нижний предел воспламенения, более опасны, так как такие концентрации чаще образуются в производственных помещениях. Таким образом, по пожарной опасности все пыли в зависимости от их свойств могут быть подразделены на взрывоопасные в состоянии аэрозоля и пожароопасные в состоянии аэрогеля.

Взрывоопасными пылями можно считать те, которые имеют нижний предел воспламенения до 65 г/м³. Такие концентрации практически могут еще образоваться либо в объеме всего помещения, либо около пылеобразующего оборудования. Концентрации выше этой величины в большинстве случаев образуются только в объеме пылеобразующего технологического оборудования. В связи с этим пыли, имеющие нижний предел воспламенения выше 65 г/м³, представляют большую опасность не в состоянии аэрозоля, а в состоянии аэрогеля, поэтому являются пожароопасными. ЦНИИПО [37] предложил следующую классификацию пылей по степени их пожаро-взрывоопасности.

А. Взрывоопасные пыли

1-й класс—наиболее взрывоопасные с нижним пределом воспламенения (взрываемости) до 15 г/м³. К ним относятся следующие пыли (табл. 67).

Таблица 67

Наиболее взрывоопасные пыли

Наименование	Нижний предел воспламенения в г/м³	Наименование	Нижний предел воспламенения в г/м³
а) Пыли лабораторного изготовления:		б) Промышленные пыли:	
серы, серный цвет	2,3	эбонитовая пыль с вальцового станка	7,6
нафталин	2,5	пыль пшеничных отрубей	10,1
канифоль	5,0	пыль мельничная	10,1
эбонитовая пыль	7,6	торфяная пыль из охладительной камеры	10,1
сахар свекловичный	8,9		

2-й класс — взрывоопасные с нижним пределом воспламенения (взрываемости) от 16 до 65 г/м³. К ним относятся следующие пыли (табл. 68).

Таблица 68

Взрывоопасные пыли

Наименование	Нижний предел воспламенения в г/м ³	Наименование	Нижний предел воспламенения в г/м ³
а) Пыли лабораторного изготовления:		б) Промышленные пыли:	
алюминиевый порошок	58,0	сенная пыль	20,2—70,5
крахмал картофельный	40,3	чайная пыль	32,8
лигнин	30,2	мучная пыль	30,2—63,0
льняная костра . . .	16,7	сланцевая пыль	58,0

Б. Пожароопасные пыли

3-й класс — наиболее пожароопасные с температурой самовоспламенения до 250° (например, табачная пыль 205°, элеваторная пыль 250°).

4-й класс — пожароопасные с температурой самовоспламенения выше 250° (например, древесные опилки 275°).

Пыли этих двух классов имеют нижние пределы воспламенения при концентрации выше 65 г/м³.

Глава VIII

ГОРЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ *

§ 36. Воспламенение жидкостей

Горение жидкостей на пожарах возникает в большинстве случаев в результате воспламенения под действием тепловых источников (пламени, нагретых тел, электрических искр, искр при ударах и трении и т. д.). Воспламенение жидкости возможно при наличии над ее поверхностью определенного состава смесей паров с воздухом. Состав этих смесей всецело зависит от природы жидкости и ее температуры. Если жидкость нагрета выше температуры вспышки, источник воспламенения, приближаясь к поверхности жидкости, воздействует на горючую смесь паров с воздухом и воспламеняет ее. От источника воспламенения пламя по горючей смеси быстро распространяется над поверхностью жидкости, и начинается процесс горения ее со свободной поверхности. На рис. 79 приведены результаты опытов Ипатова [42] по скорости распространения пламени по поверхности этилового спирта, нагретого выше температуры вспышки. Следует отметить, что скорость распространения пламени по поверхности жидкости в этих условиях одинакова со скоростью распространения пламени по паровоздушной смеси.

Если температура жидкости ниже температуры вспышки, то при кратковременном приближении к жидкости источника воспла-

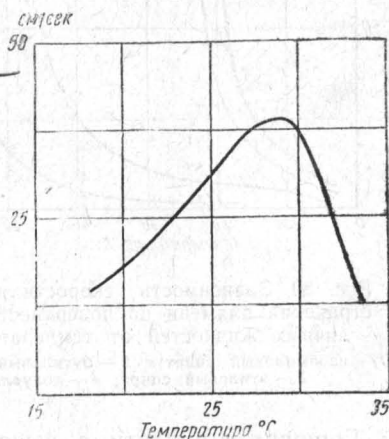


Рис. 79. Зависимость скорости распространения пламени по поверхности этилового спирта от температуры.

* Горение жидкостей в условиях пожара более полно рассмотрено в монографии [43].

менения горение не возникает, потому что отсутствует горючая смесь паров с воздухом на свободной поверхности. Чтобы воспламенить жидкость, нужен длительно действующий источник воспламенения. При приближении такого источника воспламенения к поверхности жидкости тонкий слой ее нагревается, испаряется, образуется смесь паров с воздухом, которая затем и воспламеняется. Пламя от места возникновения горения медленно (по сравнению с распространением по газовой смеси) распространяется по всей поверхности жидкости.

Как видно, при низких температурах жидкости существенную роль при распространении пламени играет передача тепла от пламени к жидкости. Пламя подогревает прилегающие к нему слои жидкости, давление паров над ними возрастает, образуется горючая смесь, которая и воспламеняется. Переместившееся пламя подогревает следующий слой жидкости, и так происходит распространение пламени на всю свободную поверхность жидкости.

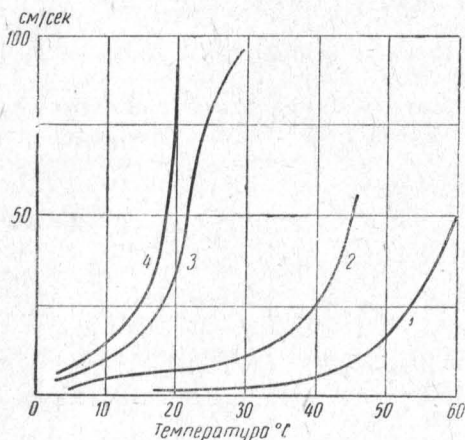


Рис. 80. Зависимость скорости распространения пламени по поверхности различных жидкостей от температуры:

1 — изомамилловый спирт; 2 — бутиловый спирт;
3 — этиловый спирт; 4 — толуол.

Изменение скорости распространения пламени по поверхности жидкостей в зависимости от температуры показано на рис. 80 [42]. При температурах жидкости ниже температуры вспышки скорость пламени мала. Она возрастает по мере повышения температуры жидкости и становится одинаковой со скоростью распространения пламени по паровоздушной смеси при температурах выше температуры вспышки.

Горючие жидкости с высокой температурой вспышки, нагретые несколько выше этой температуры, не загораются после сгорания находящейся над ее поверхностью смеси паров с воздухом. Происходит это потому, что за время сгорания смеси не успевает образоваться количество новых паров, достаточное для продолжения горения. Следовательно, горение со свободной поверхности возникает у этих жидкостей при температуре, значительно большей температуры вспышки, называемой температурой воспламенения.

§ 37. Процесс горения жидкостей

После воспламенения паров над жидкостью устанавливается пламя, которое быстро увеличивается по высоте и через небольшой промежуток времени достигает максимальной величины. За

это время верхний тонкий слой жидкости нагревается до температуры, близкой к температуре кипения. После этого в зону горения факела непрерывно поступает определенное количество паров, соответствующее установившемуся тепловому равновесию.

Горение паров, выделившихся с поверхности жидкости, осуществляется в тонком слое зоны горения пламени. В нее непрерывно диффундируют с одной стороны пары жидкости, а с другой — кислород и азот воздуха. Для непрерывной подачи паров в зону горения необходима постоянная передача на поверхность жидкости тепла для испарения и нагрева ее. Это тепло в процессе горения доставляется из факела.

Передача тепла из зоны горения поверхности жидкости осуществляется лучеиспусканием от факела и теплопроводностью через стенки емкости [45].

Передача тепла конвекцией к свободной поверхности жидкости не может осуществляться, так как поток паров в объеме пламени направлен вверх (восходящий поток).

Количество тепла, передаваемое жидкости от зоны горения, непостоянно и зависит от температуры факела, прозрачности пламени, его формы и т. д. Многие из этих факторов особенно сильно изменяются под влиянием ветра [48]. Ветер оказывает сильное влияние на полноту и скорость сгорания паров жидкости. В результате этого увеличиваются температура пламени и интенсивность его излучения. Приведем пример изменения температуры пламени бензина при различной скорости ветра [43].

Скорость ветра в <i>м/сек</i>	штиль	0,8	1,0	2,1
Температура пламени в °С	1120	1120	1180	1190

Из примера видно, что при изменении скорости ветра от 1 до 2,1 *м/сек* температура пламени бензина повышается на 70°. Это влечет за собой увеличение интенсивности излучения тепла от пламени на свободную поверхность жидкости. Жидкость получает часть тепла от стенки резервуара. Эта часть может быть значительной, когда уровень жидкости в резервуаре ниже верхнего борта, а также когда пламя омывает стенку резервуара.

Тепло, воспринимаемое жидкостью, в большей части расходуется на испарение и нагревание ее, и некоторое количество тепла теряется жидкостью в окружающую среду, а именно:

$$Q = q' + q'' + q''',$$

где: Q — количество тепла, получаемое жидкостью от пламени в $\text{ккал/м}^2 \cdot \text{час}$;

q' — количество тепла, теряемое жидкостью в окружающую среду в $\text{ккал/м}^2 \cdot \text{час}$;

q'' — количество тепла, расходуемое на испарение жидкости в $\text{ккал/м}^2 \cdot \text{час}$;

q''' — количество тепла, расходуемое на нагревание жидкости в $\text{ккал/м}^2 \cdot \text{час}$.

Если диаметр резервуара большой, то величиной q' по сравнению с величиной q'' и q''' можно пренебречь, и тогда получим:

$$Q = q'' + q''' = r l \rho + c \rho (T_k - T_0) u, \quad (34)$$

где: r — теплота испарения жидкости в ккал/кг ;
 c — теплоемкость жидкости в $\text{ккал/кг} \cdot \text{град}$;
 ρ — плотность жидкости в кг/м^3 ;
 T_k — температура на поверхности жидкости;
 T_0 — начальная температура жидкости;
 u — скорость роста нагретого слоя жидкости в м/час ;
 l — линейная скорость сгорания жидкости в м/час .

Если горит индивидуальная жидкость, то состав паровой фазы ее не отличается от состава жидкой фазы. Если же горит жидкость сложного состава (смесь), то в верхнем слое ее происходит фракционная перегонка и состав паровой фазы не одинаков с составом жидкой фазы. К этой группе относятся такие распространенные горючие жидкости, как нефть и все нефтепродукты. При их горении происходит испарение в большей степени легкокипящих фракций, в результате чего жидкая фаза изменяет свой состав, а вместе с этим удельный вес, вязкость и другие свойства.

В табл. 69 представлено изменение свойств карачухурской нефти при горении ее со свободной поверхности в резервуаре диаметром 1,387 м.

Таблица 69

Изменение свойств карачухурской нефти в процессе горения [44]

Физико-химические свойства	Проба до опыта	Проба после 1 часа горения	Проба после 2 час. горения	Проба после 3 час. горения	Проба после 4 час. горения
Уд. вес при 20°	0,9069	0,9257	0,9331	0,9461	0,9549
Кинематическая вязкость при 100°	6,9	16,0	21,5	40,8	44,3
Температура вспышки по Бренкену	102	138	142	162	165
Содержание смол в %	14,31	20,13	22,25	27,4	28,67
Содержание влаги в %	0,65	0,25	0,35	0,3	0,1
Начало кипения	175	218	—	241	263

Из таблицы видно, что за счет выгорания легкокипящих фракций удельный вес остающегося продукта увеличивается. То же происходит с вязкостью, температурой вспышки, содержанием смол и температурой начала кипения. Только содержание влаги по мере выгорания нефти уменьшается. Интенсивность изменения этих свойств при горении в резервуарах различного диаметра не одинакова. В резервуарах большого диаметра в силу увеличения

конвективности и толщины слоя жидкости, участвующего в перемешивании, степень изменения этих свойств уменьшается. Изменение фракционного состава нефтепродуктов, происходящее в верхнем слое, приводит постепенно к изменению его и в толще прогретого нефтепродукта.

При горении смесей легковоспламеняющихся и некоторых горючих жидкостей с водой в результате фракционной перегонки процент воды в жидкой фазе все время увеличивается, что ведет также к увеличению удельного веса горящей смеси.

Это явление характерно для смесей, в которых горючий компонент имеет температуру кипения ниже температуры кипения воды (метилловый, этиловый спирты, диэтиловый эфир, ацетон и другие).

При длительном горении такого рода жидких смесей вследствие увеличения процента воды в них наступает момент, когда горение прекращается, хотя не вся смесь еще выгорела.

Смесь горючих жидкостей с водой, когда температура кипения жидкости выше температуры кипения воды, ведет себя в процессе горения несколько иначе. Процент воды в жидкой фазе не увеличивается, а уменьшается. В результате этого смесь выгорает полностью. Так горит смесь уксусной кислоты с водой.

В табл. 70 приведена температура на поверхности ряда индивидуальных жидкостей, сгоравших в горелках.

Таблица 70 [43]

Температура на поверхности жидкости при ее горении

Жидкость	Материал горелки	Диаметр горелки в мм	Температура на поверхности в °C	Температура кипения в °C
Этиловый спирт . . .	Стекло	47	71	78
		12	71	78
Бутиловый спирт . . .	Кварц Стекло	106	105	117
		36	104	117
		9	104	117
Ацетон	Кварц	106	55	56

При горении нефтепродуктов температура кипения их (см. табл. 69) постепенно повышается в силу происходящей фракционной перегонки, в связи с чем повышается и температура верхнего слоя. Это можно видеть на рис. 81, где приведено изменение температуры на поверхности автобензина, сгорающего в резервуаре диаметром 8 см.

Как видно из рисунка, температура на поверхности бензина после воспламенения резко повышалась до начальной температуры кипения, затем рост температуры замедлился, в дальнейшем она повышалась в соответствии с изменением состава смеси. Та-

кой характер изменения температуры в верхнем слое наблюдался и в процессе горения других нефтепродуктов. Исследования [46] показали, что температура на поверхности горящего бензина равна $90-110^{\circ}$, тракторного керосина— $170-200^{\circ}$, осветительного керосина— $200-220^{\circ}$, дизельного топлива— $230-240^{\circ}$, солярового мас-

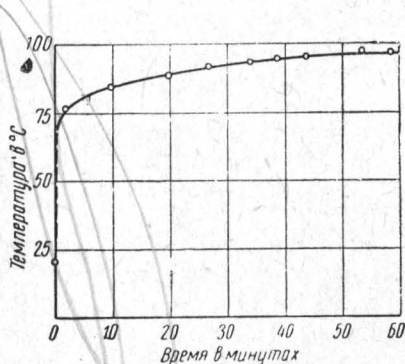


Рис. 81. Изменение температуры в верхнем слое горящего бензина [49].

ла— $280-340^{\circ}$, трансформаторного масла— $290-340^{\circ}$, мазута— $200-340^{\circ}$ и нефти— $130-350^{\circ}$ [43].

§ 38. Скорость горения жидкостей

Различия в свойствах жидкостей и количестве передаваемого им из зоны горения тепла обуславливают различную скорость их горения. Под скоростью горения жидкости понимается количество ее, выгорающее в единицу времени. Различают две скорости горения—весовую и линейную [47].

Весовой скоростью называется вес жидкости (g , kg), выгорающей в единицу времени (мин., час.) с единицы поверхности (cm^2 , m^2).

Линейной скоростью горения жидкости называется высота слоя ее (mm , cm), выгорающего в единицу времени (мин., час.).

Скорость горения жидкостей непостоянна и меняется в зависимости от начальной температуры ее, диаметра резервуара, уровня жидкости в резервуаре, содержания в ней негорючих жидкостей, скорости ветра и других факторов.

Чем выше начальная температура жидкости, тем больше скорость ее горения. Это объясняется тем, что при высокой начальной температуре меньше требуется тепла на нагревание жидкости до температуры кипения и, следовательно, больше расходуется его на испарение.

В табл. 71 приведены скорости горения толуола и бензола при различной температуре в кварцевом сосуде диаметром $6,2\text{ см}$.

Изменение скорости горения жидкости от ее температуры сказывается на величине подачи огнегасительных средств при тушении

пожаров; например, на уменьшение интенсивности подачи огнегасительных средств в зимнее время.

Таблица 71 [45]

Температура бензола в °С	16	40	57	60	70
Скорость горения в мм/мин	3,15	3,47	3,69	3,87	4,09
Температура толуола в °С	17	52	82	98	—
Скорость горения в мм/мин	2,68	3,32	3,68	4,01	—

Скорость горения жидкости зависит также от диаметра резервуара. На рис. 82 и в табл. 72 приведены результаты опытов [46] по

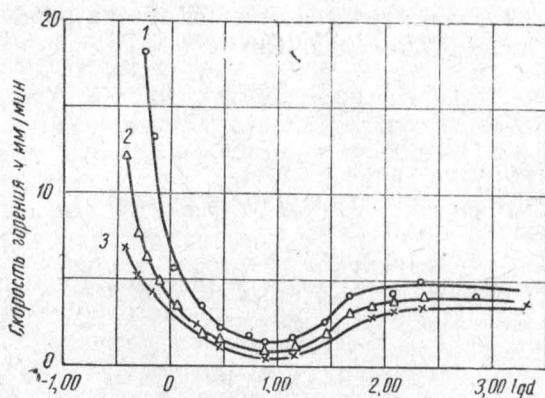


Рис. 82. Зависимость скорости горения от диаметра горелки и резервуара:
1 — автобензин; 2 — тракторный керосин; 3 — дизельное топливо.

Таблица 72

Изменение скорости горения и высоты пламени от диаметра резервуара

Горючая жидкость	Обозначение величин	Диаметр горелок и резервуаров в см							
		0,6	2,98	8,0	14,8	30	80	130	260
Автомобильный бензин	<i>l</i>	18,0	2,2	1,4	1,6	2,5	—	4,1	5,0
	<i>h</i>	9,5	24,2	—	—	100,0	—	300,0	440,0
	Re	150	80	140	260	920	—	6600	17 300
Тракторный керосин	<i>l</i>	6,4	1,4	0,9	1,2	1,8	3,4	4,0	4,2
	<i>h</i>	6,3	20,0	41,3	68,0	—	—	208,0	—
	Re	50	60	100	240	750	3800	7100	14 900
Дизельное топливо	<i>l</i>	4,2	1,2	0,6	0,7	—	2,7	3,3	3,5
	<i>h</i>	4,3	19,0	40,0	—	—	—	220,0	312,0
	Re	40	50	70	140	—	3000	6000	12 700

Примечание. В таблице применены следующие обозначения: *l* — скорость горения в мм/мин; *h* — высота пламени в см; Re — число Рейнольдса.

сжиганию автобензина, тракторного керосина и дизельного топлива в горелках и резервуарах различного диаметра.

По оси абсцисс (рис. 82) отложены значения $\log d$, а по оси ординат—линейная скорость горения l . Как видно из графиков, скорость горения в горелках малого диаметра очень большая (при $d=0,6$ см автобензин имеет скорость горения 18 мм/мин, тракторный керосин—6,4 мм/мин). При увеличении диаметра скорость горения вначале резко падает, достигая минимума, а при дальнейшем увеличении вновь возрастает до определенной величины, после чего практически мало меняется. Такое изменение скорости горения связано с характером течения потока паров от поверхности жидкости к зоне горения. Как известно, характер течения потока паров определяется значением числа Рейнольдса (Re):

$$Re = \frac{d \cdot v_c \rho_n}{\mu}, \quad (35)$$

где: d — диаметр струи пара в см;

v_c — скорость течения струи пара в см/сек;

ρ_n — плотность пара в г/см³;

μ — вязкость паров в г/см · сек.

В табл. 73 приведены значения величины $Ré$ при горении жидкостей в горелках и резервуарах различного диаметра. Эти величины вычислены по формуле (35), причем за диаметр струи принят диаметр горелки или резервуара, за скорость струи—линейная скорость горения, а за плотность пара—плотность жидкости, так как $v_c \rho_n = l \rho_{ж}$ (l и $\rho_{ж}$ — скорость выгорания и плотность жидкости).

Значения величины $Ré$ близки к величине Re , поэтому могут быть приняты для характеристики течения струи пара. Из значений $Ré$ в табл. 72 видно, что в горелках малого диаметра движение паров ламинарное, а при диаметре около 80 см оно становится турбулентным. При этом в резервуарах диаметром выше 80 см скорость горения мало изменяется.

Скорость ламинарного горения жидкости определяется тем количеством тепла q , которое жидкость получает от пламени в единицу времени:

$$q = \pi R^2 \rho l q_0, \quad (36)$$

где: R — радиус горелки;

l и ρ — скорость горения и плотность жидкости;

q_0 — количество тепла, необходимое для нагрева и испарения 1 г жидкости.

В горелках малого диаметра течение паров ламинарное и пламя имеет хорошо очерченные контуры и неизменную форму. Тепло верхнему слою жидкости передается из зоны горения радиацией и через стенки горелки. По мере увеличения диаметра горелки количество тепла, передаваемое через стенки единице объема жидкости (в верхнем слое), резко уменьшается, что ведет к снижению скорости горения. Такое снижение скорости происходит до

диаметра горелки ≈ 10 см. При горелках и резервуарах большего диаметра скорость горения вновь начинает повышаться. Это явление объясняется изменением скорости движения паров и переходом ламинарного течения в турбулентное [46]. Действительно, при диаметре горелки выше 10 см пламя в верхней части начинает менять форму, пульсировать и разрывается на отдельные объемы. Это ведет к увеличению передачи тепла от зоны горения к жидкости и, следовательно, к увеличению скорости горения.

Когда течение потока паров становится турбулентным (при $d=80$ см и выше), количество тепла, передаваемое на единицу поверхности жидкости, с повышением диаметра резервуара изменяется очень незначительно, в связи с чем и скорость горения увеличивается мало. Это положение очень важно, так как хранение нефтепродуктов и других горючих жидкостей чаще всего происходит в резервуарах диаметром выше 80 см. Поскольку скорость горения жидкости в таких резервуарах незначительно изменяется при увеличении их диаметра, следовательно, интенсивность подачи огнегасительных средств на единицу свободной поверхности жидкости является практически постоянной. Это дает возможность еще до пожара рассчитать силы и средства, необходимые для тушения горящей в резервуаре жидкости.

Скорость горения жидкости на отдельных участках ее свободной поверхности различна. В табл. 73 приведены результаты опытов по определению скорости горения на различных участках поверхности жидкости [46]. Опыты проводились на двух резервуарах с диаметром в 300 и 800 мм. Внутри каждого резервуара были установлены коаксиальные цилиндрические перегородки, которые делили всю свободную поверхность жидкости на четыре равных участка (кольца). Участки между собой не сообщались. В процессе горения в них поддерживался постоянный уровень жидкости.

Таблица 73

Горючая жидкость	d в мм	Скорость горения в мм/мин на участках			
		1	2	3	4
Бензол	300	3,6	3,5	3,2	4,4
Автобензин	300	4,3	3,9	3,5	4,3
Тракторный керосин	300	2,6	2,2	1,9	2,0
Тракторный керосин	800	2,8	2,3	2,5	2,7
Дизельное топливо	800	3,8	2,0	2,7	2,8

Как видно из таблицы, скорость горения на различных участках поверхности жидкости не одинакова. В резервуаре диаметром 300 мм наибольшая скорость горения на участке 4 (наружном). Здесь сказывается еще передача тепла жидкости через стенки резервуара. В резервуаре диаметром 800 мм наибольшая скорость уже не на участке около стенок резервуара, а в центре (участок 1). Такое изменение скорости горения на различных участках

показывает, что они получают неодинаковое количество тепла от зоны горения.

Скорость горения жидкости изменяется также от уровня ее в резервуаре.

В табл. 74 приведены результаты опытов по изучению скорости горения жидкостей l в зависимости от уровня их в горелках h [43].

Таблица 74

Жидкость	Параметры	$d=5,2 \text{ мм}$				$d=10,9 \text{ мм}$				$d=22,6 \text{ мм}$			
		$h \text{ в мм}$	0	2,5	6,5	8,5	0	2,5	6,5	8,5	0	2,5	6,5
Этиловый спирт . .	$l \text{ в мм/мин}$	—	7,1	3,1	1,0	3,6	2,5	1,0	0,4	2,0	1,4	0,6	0,45
Керосин . .	$l \text{ " "}$	9,0	6,2	—	—	3,3	2,4	0,4	—	1,9	1,2	0,55	0,3
Бензин . .	$l \text{ " "}$	—	15	5,7	2,4	6,4	5,4	1,9	0,9	2,9	2,3	1,2	0,8

Из данных таблицы видно, что с понижением уровня жидкости в горелке уменьшается скорость горения и на некоторой глубине пламя гаснет. Объясняется это тем, что с понижением уровня жидкости в горелке растет расстояние от свободной поверхности го-

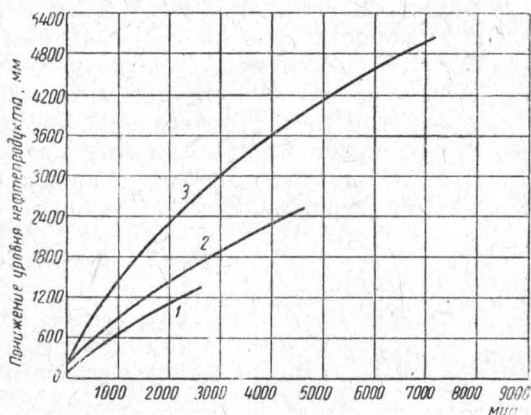


Рис. 83. Зависимость уровня дизельного топлива, сгорающего в резервуарах, от времени:

1 — $d = 307 \text{ мм}$, $h = 1800 \text{ мм}$, самотухнение при $l = 0,25 \text{ мм/мин}$; 2 — $d = 500 \text{ мм}$, $h = 3000 \text{ мм}$, самотухнение при $l = 0,33 \text{ мм/мин}$; 3 — $d = 950 \text{ мм}$, $h = 5800 \text{ мм}$, самотухнение при $l = 0,33 \text{ мм/мин}$.

рящей жидкости до зоны горения, в связи с чем уменьшаются скорость передачи тепла и количество паров, поступающее в единицу времени в зону горения.

На рис. 83 показана зависимость уровня дизельного топлива, сгорающего в резервуарах диаметром 307, 500 и 950 мм, от времени. По оси абсцисс отложено время от начала горения, а по оси ординат — понижение уровня жидкости в мм. Здесь также

видно понижение скорости горения с увеличением расстояния от борта резервуара до уровня жидкости. На некоторой глубине горение прекращается.

Если в горелках малого диаметра пламя располагается выше края горелки, то при горении в резервуарах пламя опускается внутрь их и зона горения располагается недалеко от поверхности жидкости; кислород воздуха подводится к зоне горения в этом случае за счет конвективных движений.

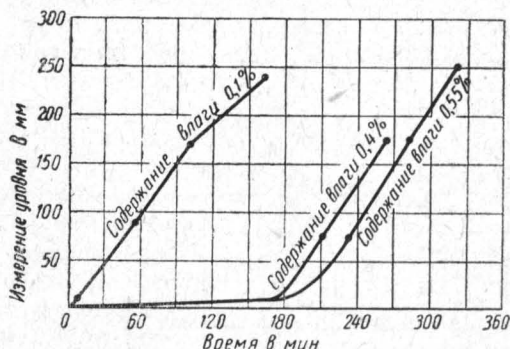


Рис. 84. Изменение уровня мазутов различной влажности от времени горения.

На скорость и характер горения влияет влага в нефтепродуктах. На рис. 84 изображен график, показывающий изменение уровня мазутов, содержащих влагу, при горении их в резервуаре диаметром 0,8 м [44]. Как видно из графиков, мазут с содержанием влаги 0,1% имеет почти постоянную скорость понижения уровня. Мазуты же с влажностью 0,4—0,55% в продолжение первых 3 часов горения имели небольшую скорость понижения уровня, а по истечении этого времени она резко увеличилась.

Такой же характер изменения скорости горения наблюдается при горении влажных нефтей. Из приведенных данных можно сделать вывод о том, что при горении влажных нефтепродуктов большое количество тепла затрачивается на испарение влаги. После снижения содержания влаги в нефтепродукте скорость выгорания их резко увеличивается.

При ветре скорость горения жидкости в резервуарах увеличивается. Объясняется это тем, что при ветре пламя имеет более высокую температуру.

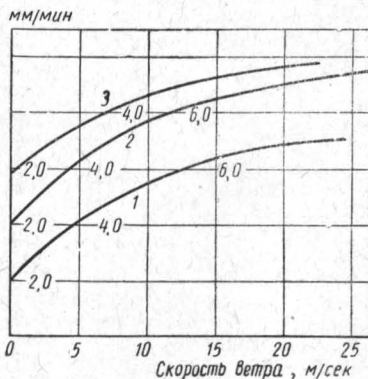


Рис. 85. Зависимость скорости горения жидкости от скорости ветра: 1 — тракторный керосин, $d = 300$ мм; 2 — то же, $d = 490$ мм; 3 — дизельное топливо, $d = 490$ мм.

Кроме того, жидкость получает дополнительно тепло от омываемых пламенем стенок резервуара. На рис. 85 и 86 приведены результаты опытов по скорости выгорания нефтепродуктов в резервуаре в зависимости от скорости ветра [48]. Как видно из рис. 86, скорость горения бензина и дизельного топлива в резервуаре диаметром ≥ 1300 мм при изменении скорости ветра от 0 до 3,0 м/сек возрастает на 30—40%. Скорость же горения мазута не меняется. При большой скорости ветра пламя может срываться. Так, пламя тракторного керосина, горевшего в резервуаре диаметром 300 мм, гасло при скорости ветра 22 м/сек, а в резервуаре 490 мм срыва не было даже при скорости ветра 28 м/сек.

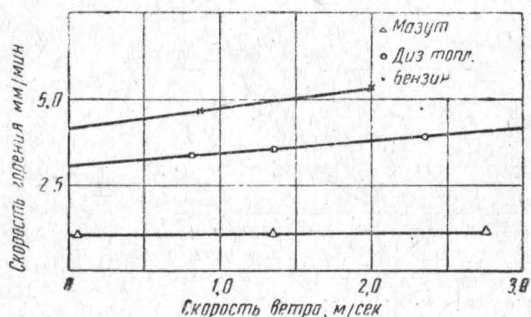


Рис. 86. Изменение скорости горения нефтепродуктов от скорости ветра.

Из рассмотренных данных видно, что скорость горения жидкости в резервуарах большого диаметра меняется только от скорости ветра и наличия влаги.

В табл. 75 приведены скорости горения индивидуальных жидкостей и отдельных нефтяных продуктов, найденные в сосуде диаметром 6,2 см, и скорости горения нефтепродуктов в резервуаре диаметром 0,8 м.

Таблица 75

Скорость горения жидкостей [46, 47]

Наименование жидкостей	Удельный вес	Скорость горения	
		в мм/мин	в кг/м ² час
Бензол	0,875	3,15	165,37
Толуол	0,86	2,68	138,29
Ксилол	0,855	2,04	104,05
Ацетон	0,79	1,4	66,36
Метилловый спирт	0,8	1,2	57,6
Серный эфир	0,715	2,93	125,84
Укусно-этиловый эфир	0,715	1,32	70,31
Амилловый спирт	0,81	1,297	63,034
Бутиловый спирт	0,812	1,069	52,08
Сероуглерод	1,27	1,745	132,97
Бензин	0,7646	4,25	195
Керосин	0,8552	3,11	160
Нефть карачухурская	0,9050	1,59	83,3
Мазут прямой гонки	0,9380	1,41	78,1

§ 39. Прогрев жидкости в процессе горения

Тепло, передаваемое от зоны горения на поверхность горячей жидкости, вызывает ее нагревание. Передача тепла с поверхности в глубь жидкости может осуществляться различными способами; в зависимости от этого по-разному распределяется температура в жидкости.

На рис. 87 показано изменение с течением времени температуры в различных слоях трансформаторного масла при горении его в резервуаре диаметром 50 см [49]. Температуры замерялись по центру резервуара. Как видно из рисунка, температура в каждом слое горящего трансформаторного масла сначала довольно быстро поднималась, но по истечении 20 мин. после начала опыта она почти не менялась. Через 25 мин. горения температура на глубине 2 мм была примерно 355°, на глубине 5 мм—240°, на глубине 9 мм—110° и на глубине 29 мм—30°С. Такой характер изменения температур в горячей жидкости наблюдался также при горении керосина, дизельного топлива и солярового масла. Исследования показывают, что при горении этих нефтепродуктов перенос тепла от поверхности жидкости в глубину осуществляется благодаря ламинарной конвекции [49]. Конвекция в горячей жидкости возникает в результате различной степени нагретости ее в центре резервуара и у стенок, а также в результате разгонки ее в верхнем слое.

В табл. 76 приведены результаты исследований распределения температур в горизонтальной плоскости горящих нефтепродуктов. Замеры температуры производились в резервуаре диаметром 25 см на различном расстоянии от оси резервуара [49].

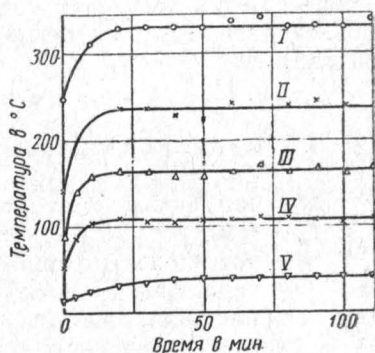


Рис. 87. Изменение температуры в горящем трансформаторном масле во времени:

I—поверхность; II—на глубине 2 мм; III — на глубине 5 мм; IV — на глубине 9 мм; V — на глубине 29 мм.

Таблица 76

Температура в горизонтальном слое горящих нефтепродуктов

Нефте-продукты \ $\frac{l}{R}$	0	0,28	0,60	0,91	1,0
Трансформаторное масло	166	—	171	217	260
Соляровое масло	—	188	188	—	270
Тракторный керосин	108	123	133	143	168
Осветительный керосин	111	113	—	121	168

Из табл. 76 видно, что температура в центре резервуара значительно ниже, чем у стенки.

Передача тепла от зеркала горения путем теплопроводности вызывает прогрев жидкости на небольшую глубину (2—5 см). Температура в прогревом слое быстро понижается с увеличением расстояния от поверхности жидкости. Величина прогретого слоя остается постоянной и не изменяется по мере выгорания жидкости. Такой тип распределения температур в горящей жидкости в дальнейшем будем называть распределением первого типа [45].

Это распределение температур может быть выражено соотношением

$$t - t_0 = (t_n - t_0)e^{-kz} \quad (37)$$

где: t — температура жидкости на расстоянии z от поверхности в °C;

t_0 — начальная температура жидкости в °C;

t_n — температура на поверхности горящей жидкости в °C;

k — коэффициент, характеризующий быстроту изменения температуры;

z — расстояние от поверхности жидкости в см.

В табл. 77 приведены значения k для некоторых нефтепродуктов, вычисленные на основании опытных данных и выраженные в см⁻¹.

Таблица 77

Значения коэффициента k^{-1}

Диаметр резервуаров в см Нефтепродукты	8	14,8	30	50	80	130	260
Тракторный керосин . . .	0,38	0,50	0,71	0,81	—	—	0,09
Осветительный керосин . .	0,52	0,52	1,09	0,98	—	—	—
Трансформаторное масло .	—	0,40	0,56	1,49	—	—	—
Дизельное топливо	0,50	0,56	—	—	0,24	0,08	0,09
Соляровое масло	0,36	0,46	0,63	1,19	—	—	—
Бензины	—	0,42	0,46	0,54	—	—	—
Нефть	0,47	0,53	—	—	—	—	—

При горении бензина и нефти в резервуарах большого диаметра характер прогрева существенно отличается от описанного выше. При их горении возникает прогретый слой, толщина которого закономерно растет с течением времени и температура одинакова с температурой на поверхности жидкости. В дальнейшем такой слой будем называть гомотермическим [50]. Под ним температура жидкости быстро падает и становится почти одинаковой с начальной температурой. На рис. 88 показано распределение температуры в слое бензина в различные моменты времени [50]. Характер кривых показывает, что бензин при горении разбивается как бы на два слоя — на верхний и нижний. В верхнем слое температура

очень медленно понижается по мере удаления от поверхности жидкости. Толщина этого слоя увеличивается с течением времени. В нижнем слое температура от границы раздела двух слоев быстро понижается до начальной температуры жидкости.

Распределение температур в горящем бензине (при гомотермическом слое) будем называть распределением второго типа.

Изменение толщины δ нагретого гомотермического слоя от времени достаточно хорошо характеризуется следующим соотношением [50]:

$$\delta = \delta_T (1 - e^{-\mu\tau}), \quad (38)$$

где: δ — толщина нагретого гомотермического слоя в мм;

δ_T — предельная толщина нагретого слоя в мм;

τ — время от начала формирования слоя в мин.;

μ — коэффициент ($u_0 = \mu\delta_T$); u_0 — начальная скорость перемещения нагретого слоя.

Так же, как и бензин, прогреваются влажные нефть, масла и мазуты. Такой характер прогрева связан с сильными конвективными движениями в этих жидкостях, особенно при горении их в резервуарах большого диаметра.

Исследования показали, что возникновение конвекции в горячей жидкости тесно связано с нагревом стенок резервуара при горении жидкости. Стенки резервуара, как правило, имеют температуру выше, чем соприкасающаяся с ними горючая жидкость. На рис. 89 и 90 приведены графики, показывающие изменение тем-

пературы в горящих жидкостях (бензин и дизельное топливо) и на стенке резервуаров [50]. Температура стенки резервуара в ряде случаев на десятки градусов выше, чем жидкости, особенно в резервуарах большого диаметра и при ветре. Это вызывает конвекцию в жидкости, вследствие чего она прогревается в глубине. Так, быстрый прогрев бензина в процессе горения (см. рис. 88) вызван тем, что температура стенки резервуара выше температуры кипения бензина. Образующиеся при кипении пузырьки пара у стенки резервуара поднимаются вверх, что способствует перемешиванию бензина и более быстрому прогреву его. Правильность этого вывода подтверждают опыты [49] по сжиганию бензина в одном и том же резервуаре, но с охлаждением и без охлаждения стенки резервуара. Опыты проводились в металлическом резервуаре диаметром 2,64 м. При горении бензина без охлаждения стенки резервуара распределение температур в нем соответствовало распределению второго типа. В этом опыте температура стенки резервуара

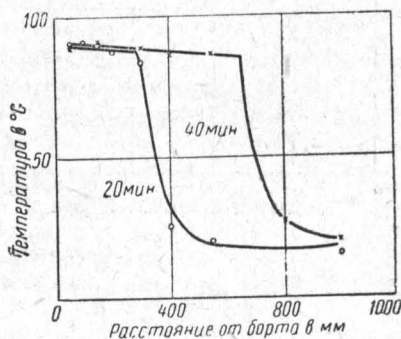


Рис. 88. Изменение температуры в верхнем и нижнем слое горящего бензина.

была выше температуры кипения бензина, поэтому возникало интенсивное перемешивание и происходил быстрый прогрев бензина в глубину. При охлаждении же стенки резервуара распределение температур в горящем бензине соответствовало распределению первого типа. В этом случае температура стенки резервуара была ниже температуры кипения бензина, перемешивания не происходило и прогрев в глубину осуществлялся в основном благодаря теплопроводности. Этим объясняется и распределение температур первого типа при горении керосина, трансформаторного и солярового масел, дизельного топлива и других жидкостей с высокой температурой кипения. При их го-

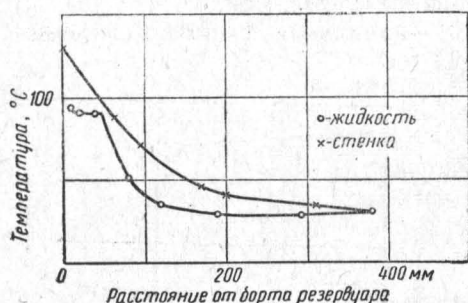


Рис. 89. Распространение температуры в горящем бензине и на стенке резервуара, $d = 15$ см.

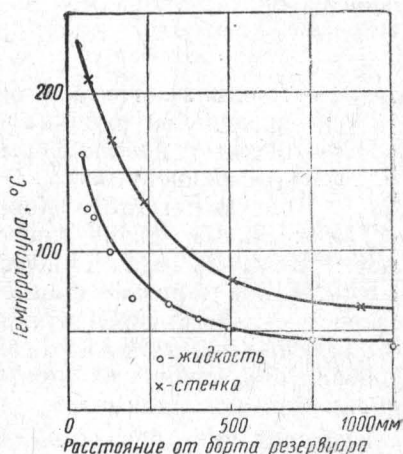


Рис. 90. Распределение температуры в дизельном топливе и на стенке резервуара, $d = 130$ см.

рении температура стенки резервуара в большинстве случаев не превышает температуры кипения. Если она по каким-либо причинам будет ее превышать, жидкость у стенки начнет кипеть и возникшее интенсивное перемешивание образует гомотермический слой в жидкости.

Для подтверждения этого явления были проведены опыты [48] по горению тракторного керосина в резервуаре диаметром 50 см при разной скорости потока воздуха, набегающего на пламя. Под действием потока воздуха пламя омывало стенку резервуара с наветренной стороны и нагревало ее выше температуры кипения керосина. При таких условиях в керосине распределение температур было такое же, как и в бензине. Следовательно, образование прогретого слоя большой толщины происходит при определенных условиях у всех нефтепродуктов и даже у индивидуальных жидкостей. Нефтепродукты, имеющие высокие температуры кипения (нефть, мазут), будучи влажными, прогреваются так же, как и бензин, имеющий значительно более низкую температуру кипения. Это объясняется тем, что частицы воды, находящиеся в нефтепродуктах, испаряются при 100° . Пузырьки водяного пара, образу-

щиеся у стенки резервуара двигаются вверх и вызывают перемешивание всей жидкости и быстрый прогрев ее в глубину. Скорость прогрева влажной нефти при горении показана в табл. 78 [51].

Таблица 78

Зависимость температуры и скорости прогрева нефти
от содержания влаги

Содержание влаги в %	Температура прогрева в °С	Скорость прогрева в мм/мин
3,80	190	5,92
0,70	210	5,00
0,45	240	4,70
0,175	260	4,38
0,1	290	3,62
Следы	350	3,06

Эти опыты не только подтверждают влияние нагрева стенки резервуара на скорость и глубину прогрева бензина и других жидкостей, но и указывают пути, по которым можно препятствовать прогреву в глубину.

Как видно из таблицы, скорость прогрева нефтей повышается по мере увеличения содержания в них влаги. От этого также изменяется температура прогреваемого слоя. Она тем ниже, чем выше влажность нефти. Так, при влажности нефти 0,1 % температура прогреваемого слоя составляет 290°, а при влажности 3,8% равна 190°.

Скорость прогрева нефтепродуктов изменяется и от диаметра резервуара. В табл. 79 показана эта зависимость для двух сортов нефти и автобензина [44].

Таблица 79

Скорость прогрева нефтей в резервуарах различного диаметра

Диаметр резервуара в м	Средняя скорость прогрева в мм/мин		
	биби-эбатская нефть	карачухурская нефть	автобензин
0,3	0,97	0,89	—
0,8	3,22	3,06	12
1,387	3,69	3,22	—
2,64	4,42	6,54	17

На скорость прогрева нефтепродуктов при горении оказывает большое влияние ветер [43, 48]. Особенно большое увеличение скорости прогрева от ветра замечено при горении бензина. При горении бензина в резервуаре 2,64 м при скорости ветра 1,3 м/сек скорость прогрева была 9,63 мм/мин, а при скорости ветра 10 м/сек скорость прогрева увеличивалась до 17,1 мм/мин.

§ 40. Вскипание и выброс нефтепродуктов в процессе горения

Прогрев жидкостей при горении на большую глубину связан с опасностью вскипания или выброса. Под вскипанием понимается переход в пар большого количества мелких капелек воды, находящейся в нефтепродукте, и связанное с этим образование на поверхности жидкости пены, которая может переливаться через борт резервуара, распространяя горение на соседние с резервуаром объекты. Под выбросом понимается мгновенный переход в пар воды, находящейся на дне резервуара, образование повышенного давления и как следствие этого — выбрасывание горячей жидкости из резервуара.

Вскипание нефтепродуктов связано в большинстве случаев с наличием в них воды и реже — с наличием водяной подушки на дне резервуара. К вскипанию способны все нефтепродукты, имеющие воду и прогревающиеся в процессе горения выше 100° [43, 51].

Как показали опыты [50], нефть и мазут способны вскипать только при определенном содержании в них влаги; для нефти — выше 3,8% и мазута — выше 0,6%. Вскипание наступает через некоторый промежуток времени после начала горения, когда нефтепродукт начнет прогреваться. В процессе прогрева нефтепродукта и уменьшения его вязкости влага, находящаяся в верхних слоях, частично опускается в нижележащие и постепенно накапливается на границе прогретых и холодных слоев, создавая слой с повышенным содержанием влаги. Когда температура обводненного слоя быстро повышается до 100° и выше, происходит превращение частиц воды в пар, пузырьки которого, двигаясь вверх, обволакиваются пленкой нефтепродукта и выходят на поверхность в виде пены. Ее образуется так много, что если нефтепродукт в резервуаре находился на верхнем уровне, то горящая пена переливается через борт резервуара, угрожая поджечь нефтепродукт в ближайших резервуарах. Опыты показали, что к вскипанию способны машинное масло и тяжелый бензин при наличии подстилающего слоя воды. Были случаи вскипания тяжелого бензина в процессе тушения его пеной.

Выброс нефтепродуктов в процессе горения происходит при нескольких иных условиях. К выбросу способны главным образом темные нефтепродукты — нефть, содержащая 3,8% влаги, и мазут, содержащий до 0,6% влаги. Необходимыми условиями для выброса являются наличие на дне резервуара водяной подушки, прогрев всей массы нефтепродукта до границы раздела его с водой. Как показали опыты, выброс происходит в тот момент, когда нефтепродукт нагреется на границе раздела значительно выше 100°C . Соприкосновение нагретого до высокой температуры нефтепродукта с водой приводит к быстрому парообразованию.

На разделе вода — нефтепродукт происходит образование пара, который прорывается через нефтепродукт, захватывая и выбрасывая его. После первого выброса нагретый до более высокой температуры слой нефтепродукта соприкасается вновь с водой и

происходит более мощный выброс. Обычно выброс продолжается несколько минут и сопровождается многочисленными взлетами нефтепродукта. Выброс всего нефтепродукта одним взлетом является редким случаем и наблюдается при небольшой высоте оставшегося нефтепродукта и значительной ее вязкости.

В резервуаре диаметром 0,8 м при взлете выбрасывалось от 24,5 до 64,5% первоначально залитого в резервуар нефтепродукта. Высота выброса достигала 10—12 м, а диаметр залитой продуктом поверхности 8—10 м. Время наступления выброса для различных нефтепродуктов менялось в зависимости от первоначальной высоты слоя нефтепродуктов и колебалось от 2 час. 09 мин. до 5 час. 53 мин.

В резервуарах большого диаметра выброс происходил быстрее, чем в резервуарах малого диаметра. Величина слоя водяной подушки, как показали опыты, на выброс не оказывает влияния. Температура верхних слоев воды на разделе в лабораторных опытах к моменту выброса достигала 140—160° С [43].

Глава IX

ГОРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

§ 41. Две стадии горения

Твердые горючие вещества при нагревании претерпевают различные изменения, характер которых зависит от их химического состава и структуры молекул. Одни из них при нагревании изме-

няют свое агрегатное состояние, т. е. плавятся и испаряются, не изменяя химического состава (сера, фосфор, металлы), другие же разлагаются с образованием более устойчивых при данной температуре молекул (древесина, торф, каменный уголь, бумага, целлюлоид, сено, солома и др.). Горение первой группы твердых веществ протекает так же, как горение жидкости. Горение второй группы протекает иначе.

Как уже известно, в процессе нагревания и разложения этих веществ образуются газообразные продукты (летучие) и твердый углеродистый остаток (уголь). Количество образующихся газообразных продуктов термического разложения и их состав зависят от температуры и режима нагревания горючих веществ. На рис. 91 показан выход газообразных продуктов разложения V_2 у некоторых веществ в зависимости от их температуры.

Из хода кривых можно видеть, что разложение каждого горючего вещества

возникает при различной температуре. Объясняется это неодинаковой степенью температуростойкости молекул, входящих в состав горючих веществ. Так, торф начинает разлагаться уже при

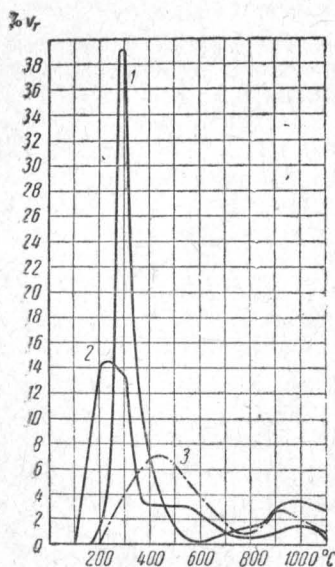


Рис. 91. Общий выход продуктов разложения:

1 — древесины; 2 — торфа; 3 — б. у. (бурый уголь).

100—105° С. В его составе имеются битум, целлюлоза, лигнин и гуминовые кислоты. Наиболее неустойчивыми при нагревании являются гуминовые кислоты, распад которых идет с образованием воды и углекислого газа. Заметное разложение торфа возникает при температуре 150°, когда разлагаются другие составные части его, образующие горючие пары и газы.

Медленное разложение древесины возникает при температуре 130—150°, а заметный выход газообразных продуктов происходит при температуре 180°.

При начальной температуре разложения твердых веществ скорость образования газообразных продуктов небольшая, с повышением температуры она увеличивается и достигает максимума. При дальнейшем повышении температуры твердых веществ скорость образования газов уменьшается, приближаясь к некоторому минимальному значению. Таким образом, выход газообразных продуктов при нагревании твердых горючих веществ происходит в определенном интервале температур и с переменной скоростью.

Состав газообразных продуктов разложения не постоянен, а изменяется вместе с изменением температуры твердых веществ. При низких температурах в них преобладают углекислый газ и вода, при более высоких появляются горючие газы: водород, метан и другие. В табл. 80 приведены выход и состав неконденсирующихся газов, образующихся при различной температуре разложения древесины.

В табл. 80 приведены только выход и состав неконденсирующихся газов, однако в процессе горения вместе с ними образуются и пары жидких продуктов.

Таблица 80

Состав неконденсирующихся газов [52]

Конечная температура в °С	Объем газов в м ³ на 100 кг древесины	Состав газов, в объемных %				
		CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	H ₂
200	0,4	75,0	25,00	—	—	—
300	5,6	56,07	40,17	3,76	—	—
400	9,5	49,36	34,00	14,31	0,86	1,47
500	12,8	43,2	29,37	21,72	3,68	2,34
600	14,3	40,98	27,20	23,42	5,74	2,66
700	16,0	38,56	25,19	24,94	8,50	2,81

В табл. 81 приведен полный состав продуктов, получающихся при разложении березовой древесины.

Если из них исключить уголь, то оставшиеся 68,2% весовых составляют газообразные продукты, из которых около 30% являются негорючими (вода и углекислый газ) около 38% — горючими.

Приведенные в табл. 81 данные по количеству тепла, способного выделиться при горении угля и газообразных продуктов раз-

Продукты разложения древесины и их теплотворная способность [52]

Продукты разложения	Количество на 100 кг абс. сухой древесины в кг (G)	Теплотворная способность в ккал	
		1 кг	$\frac{G}{100}$ кг
Уголь	31,80	7680	2440
Смола	15,80	7080	1120
Уксусная кислота	7,08	3410	241
Метиловый спирт	1,60	5310	85
Ацетон	0,19	7760	15
CO ₂	9,96	—	—
CO	3,32	2430	81
CH ₄	0,54	—	—
C ₂ H ₄	0,19	—	—
Разные органические вещества	10,03	3870	388
Вода	19,49	—	—
Итого	100,0	—	4464

ложения, получены применительно к продуктам сухой перегонки древесины без доступа воздуха. При горении древесины на пожаре количество остающегося угля несколько меньше и составляет 20% к весу исходной древесины. В связи с этим изменяется и соотношение количества тепла, получаемого от сгорания угля и газообразных продуктов разложения. Подсчитано, что при горении древесины от сгорания угля выделяется 1569 ккал и от газообразных продуктов — 2838 ккал.

В табл. 82 приведены для сравнения состав и выход газообразных продуктов разложения других твердых горючих веществ.

Таблица 82

Состав газообразных продуктов разложения [53]

Горючее вещество	Температурные границы нагревания	% летучих	Состав газа в %						
			CO ₂	C ₆ H ₆	C _n H _{2n}	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
Древесина . .	150—188	51,9	58,6	0,5	0,6	35,0	1,0	1,3	3,0
Молодой бурый уголь . .	233—320	26,8	55,6	0,6	1,0	24,7	0,3	1,4	6,4
Старый бурый уголь . . .	260—340	31,0	49,3	0,9	0,8	19,5	0,0	19,5	10,0
Газовый каменный уголь . .	300—360	12,2	7,3	0,5	1,4	6,0	14,6	57,4	12,3
Тощий каменный уголь . .	333—400	10,0	6,5	2,6	2,3	4,1	3,7	53,5	21,3
Антрацит . . .	230—475	0,7	4,6	1,3	0,4	2,6	0,0	70,6	14,8

Максимальное количество летучих, которое может образоваться при нагревании твердых горючих веществ, показано в табл. 7. Из приведенных в ней данных видно, что оно составляет у многих веществ около 50% и более.

Углеродистый остаток, или, как мы его в дальнейшем будем называть, уголь, образующийся при разложении многих твердых горючих веществ, представляет собой не чистый углерод, а соединения, в состав которых входят углерод, водород и минеральная часть. Состав угля непостоянен и меняется в зависимости от его температуры. Так, при температуре 150° уголь, образующийся при разложении древесины, содержит 51,7% углерода, 5,9% водорода и 42,4% связанного кислорода, а при температуре 450° — 84,9% углерода, 3,1% водорода и 12,0% кислорода. Как видно, при температуре 450° в составе древесного угля преобладает углерод, в связи с чем при этой температуре выход газообразных продуктов разложения из угля крайне незначительный и составляет 1%.

Характер поведения твердых веществ при нагревании определяет и особенность их горения. Поскольку в результате разложения твердых веществ образуются различные по агрегатному состоянию вещества, горение их протекает в две стадии. Вначале горят образующиеся при разложении газообразные вещества. Их горение протекает с образованием пламени, величина которого зависит от скорости выделения из твердых веществ газообразных продуктов и их смешения с кислородом воздуха. Уголь в этот период гореть не может, так как кислород воздуха, диффундирующий к пламени, вступает в реакцию с газами и к поверхности угля не поступает.

При горении древесины, торфа, сланцев в первой стадии выделяется почти 60% от всего выделяющегося при горении тепла. При горении же каменных углей, антрацита наиболее количество выделяемого тепла приходится на вторую стадию горения.

Когда скорость выгорания летучих уменьшается и пламя разбивается на отдельные языки, кислород воздуха имеет возможность диффундировать к поверхности угля; начинается вторая стадия горения твердых веществ, т. е. горение угля. Иногда обе стадии протекают одновременно. Когда полностью выделятся из вещества летучие, горит только оставшийся углеродистый остаток.

§ 42. Возникновение горения твердых веществ

Общие основы теории теплового самовоспламенения газов полностью распространяются и на случай горения твердых горючих веществ. Окисление возникает в твердой фазе, так как при начальных температурах окисления в составе газообразных продуктов разложения преобладают негорючие пары и газы (углекислый газ и пары воды). Соответственно со скоростью реакции окисления происходит выделение теплоты, за счет которой твердое вещество может самонагреться. Однако при малой скорости окисления нагрева вещества не наблюдается, так как одновременно с выделе-

нием тепла происходит теплоотвод во внешнюю среду. Только когда скорость тепловыделения несколько превысит скорость теплоотвода, начнется самонагревание вещества, которое приводит к горению.

Процесс самовоспламенения возникает и протекает не во всем объеме нагреваемого горючего вещества, а только в том месте, где существует наименьший теплоотвод и имеются условия для накопления тепла. Это место в большинстве случаев находится в середине объема горючего вещества или у той стороны его, где наименьший теплоотвод. Так, если штабель каменного угля, способного к самовозгоранию (имеющего температуру самовоспламенения ниже обычной температуры $16-25^{\circ}$), лежит на основании из досок, обладающем плохой теплопроводностью, очаг самовозгорания в нем располагается ближе к основанию. Если же этот штабель лежит на бетонном основании, очаг самовозгорания располагается выше от основания или же совсем не образуется вследствие хорошего теплоотвода через основание. Обычно при медленном нагревании твердых веществ горение возникает в виде тления, и только при более высоких температурах вещества тление переходит в пламенное горение. Это связано с составом и количеством газообразных продуктов разложения, которые становятся горючими и выделяются в количестве, достаточном для горения только при температурах выше температуры самовоспламенения твердой фазы. Довольно низкая температура самовоспламенения твердой фазы некоторых веществ объясняется свойствами образующегося угля, имеющего большую пористость и склонность к активному окислению.

Следует отметить, что процесс самовоспламенения твердых веществ является более частой причиной пожаров, чем самовоспламенение газов и жидкостей. Объясняется это тем, что твердые вещества находятся не в емкостях, как газы и жидкости, а на воздухе и подвержены атмосферным осадкам и т. п.

Горение твердых веществ, как и горение газов и жидкостей, чаще всего возникает в результате воспламенения, т. е. нагрева не всего объема горючего вещества, а части его пламенем, нагретым телом, электрической искрой и т. д.

При соприкосновении источников воспламенения с твердым веществом происходят нагрев небольшой части его и разложение с выделением паров и газов. Когда температура, скорость и количество выделяющихся продуктов будут достаточны для поддержания горения, возникает пламя. Если твердое горючее вещество неспособно при нагревании выделять газообразные продукты, воспламенение такого вещества проявляется тлением.

Источник воспламенения твердых веществ должен иметь, как и при воспламенении газов и паров, температуру выше температуры самовоспламенения данного вещества.

Время соприкосновения источника воспламенения с твердым веществом, необходимое для воспламенения, во многом зависит от состояния горючего вещества, его объемного веса, влажности

и величины поверхности, воспринимающей тепло, и других факторов. Так, для воспламенения аэрозвеси из древесной пыли одним и тем же источником требуется времени значительно меньше, чем для воспламенения бруска древесины. Вещества с большим объемным весом (древесина) требуют для воспламенения более длительного времени, чем вещества с меньшим объемным весом (хлопок).

Для воспламенения паров и газов требуются источники воспламенения небольших размеров с небольшим запасом тепла. Для воспламенения большинства твердых веществ требуются более мощные источники воспламенения и действующие более длительное время. Только волокнистые материалы (хлопок, шерсть и др.) благодаря своей малой теплопроводности, большой поверхности, воспринимающей тепло, и малому объемному весу способны воспламеняться от небольшого источника воспламенения с небольшим запасом тепла (искра трения, электрическая искра, окурки папиросы и др.).

§ 43. Скорость горения твердых веществ

При горении твердых веществ, так же как и жидкостей, различают две скорости горения: весовую и линейную.

При расчете выделяемого при горении тепла, температуры горения, количества воздуха и продуктов сгорания используется всегда весовая скорость горения, а при экспертизах пожара, когда необходимо определить время тушения тех или иных сгораемых конструкций, используется линейная скорость горения.

Скорость горения твердых веществ непостоянна и зависит от отношения поверхности их к объему, от влажности, объемного веса, удельной загрузки горючего, скорости ветра, доступа воздуха и других факторов.

Рассмотрим влияние некоторых из этих факторов на примере горения древесины. Твердые вещества в зависимости от формы и объема имеют различное отношение поверхности к объему. В связи с этим скорость восприятия ими тепла, а следовательно, и скорости нагрева, разложения и горения также различны и зависят от этого соотношения. Чем больше у твердого вещества величина отношения поверхности к объему, тем быстрее оно воспламеняется и с большей скоростью горит. На рис. 92 приведена зависимость величины потери веса при горении деревянных брусков различного поперечного сечения [15]. Изменение потери веса материала можно принять как изменение скорости горения его. Наибольшую скорость выгорания имеет брусок размером $1 \times 1 \times 10$ см; отношение поверхности к объему у него равно 4,02. Наименьшую скорость выгорания имеет брусок размером $4 \times 4 \times 10$ см; у него отношение поверхности к объему равно 1. Это подтверждается и практикой пожаротушения, которая показывает, что бревенчатые стены горят с меньшей скоростью, чем каркас-

ные. Влажность твердых веществ значительно снижает скорость горения.

На рис. 93 показана потеря веса при горении древесины различной влажности [15]. Из графика видно, что с уве-

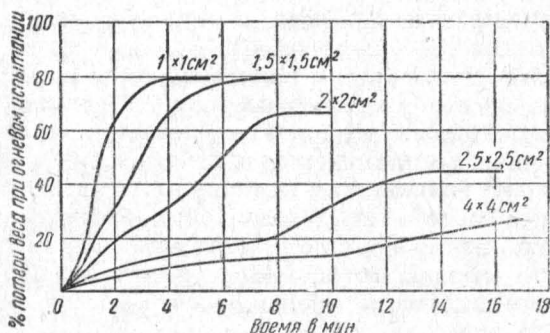


Рис. 92. Изменение скорости горения деревянных брусков от их поперечного сечения.

личением влажности древесины скорость горения ее уменьшается. Скорость горения твердых веществ зависит также от их плотности. Чем больше плотность, тем меньше скорость горения.

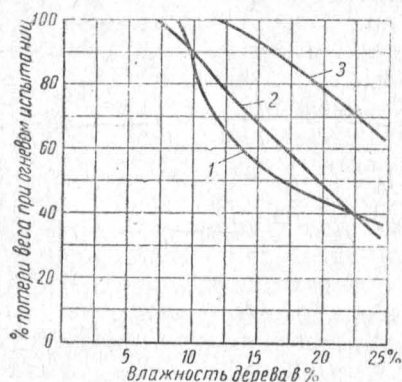


Рис. 93. Изменение скорости горения древесины от влажности:
1 — ель $\gamma = 0,55 \text{ т/м}^3$; 2 — дуб $\gamma = 0,77 \text{ т/м}^3$;
3 — бук $\gamma = 0,72 \text{ т/м}^3$.

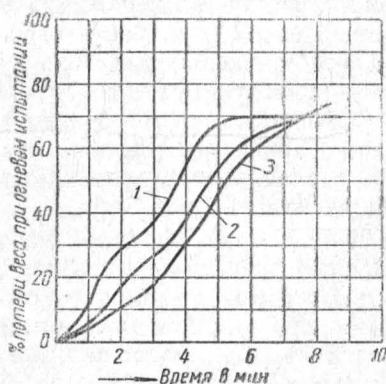


Рис. 94. Изменение скорости горения древесины от объемного веса:
1 — $\gamma = 0,35 \text{ т/м}^3$; 2 — $\gamma = 0,54 \text{ т/м}^3$; 3 — $\gamma = 0,62 \text{ т/м}^3$.

Это можно видеть из графиков на рис. 94, где показана потеря веса древесины при горении образцов различной плотности [15].

Теплопроводность древесины вдоль волокон выше, чем поперек их. Для сосны теплопроводность поперек волокон $0,15 \text{ ккал/м} \cdot \text{град} \cdot \text{час}$, а вдоль волокон — $0,3 \text{ ккал/м} \cdot \text{град} \cdot \text{час}$. В связи с этим разложение элемента древесины (при одинаковых

условиях нагрева) с торца происходит на большую глубину, чем с боковой поверхности.

На величину скорости горения твердых веществ влияет также и количество горючего, сосредоточенное на единице площади. При увеличении загрузки горючего на единице площади скорость горения вещества немного повышается. Так, при количестве древесины 25 кг/м^2 средняя скорость горения равна $50 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{час}$, а при количестве 50 кг/м^2 скорость горения — $52 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{час}$. На скорость горения оказывает влияние также тяга воздуха.

Изменение скорости горения твердых веществ от различных факторов еще недостаточно изучено. В табл. 83 приведены средние скорости горения некоторых твердых веществ, которые были определены ЦНИИПО [56] в опытах, близких к условиям пожара.

Таблица 83

Наименование материала	Средняя скорость горения в $\text{кг/м}^2 \cdot \text{час}$	Наименование материала	Средняя скорость горения в $\text{кг/м}^2 \cdot \text{час}$
Древесина (влажность 14%)	50	Хлопок (влажность 6—8%)	8,5
Каучук натуральный	30	Полистирол	30
Каучук искусственный	24	Бумага	24
Текстолит	32	Органическое стекло	41,5
Фенопласты	10	Штапельное волокно (влажность 6%)	21,6

Опыты проводились на установке «камера—весы» (см. рис. 4) при загрузке горючего 25 и 50 кг/м^2 . В качестве горючего использовались: при сжигании древесины — доски и рейки толщиной до 2 см, при сжигании натурального каучука — куски каучука весом 10—30 кг, при сжигании текстолита — обрезки листового текстолита толщиной от 2 до 15 мм и длиной до 1 м, при сжигании фенопластов — бракованные изделия из карболита (корпуса приборов, радиоприемников, электроустановочная арматура и др.), при сжигании бумаги — газеты и обрывки обоев, при сжигании хлопка — отходы прядильного производства (орешек, пух).

Твердые материалы брались определенных размеров, но менялось отношение поверхности к объему, а также другие факторы, влияющие на скорость горения.

Линейная скорость горения твердых веществ в этих опытах не измерялась. Для древесины средняя линейная скорость горения (переугливания) равна 1 мм/мин.

§ 44. Горение древесины

Химический состав древесины весьма сложен. В состав ее входят целлюлоза, лигнин и гемицеллюлозы. Кроме того, древесина обычно содержит в небольших количествах смолу, жиры, терпены

и другие вещества. Органическая масса древесины содержит около 49,5% углерода, 6,3% водорода и 44,2% кислорода. При нагревании древесины до температуры 110°С из нее удаляется влага, а при более высоких температурах начинается медленное разложение. Процесс разложения сопровождается выделением тепла. Общий выход тепла при разложении древесины составляет 5—6% от ее теплотворной способности. При температурах максимального выхода газообразных продуктов (280—300°) количество тепла, выделяемого при разложении, настолько значительно, что древесина способна самонагреваться. Однако это может произойти и при низких температурах. Так, в практике известны случаи возникновения пожаров в результате длительного нагревания опилок и древесной пыли при температуре 110°.

После воспламенения температура древесины повышается за счет тепла, излучаемого пламенем, и достигает 290—300°. При этой температуре происходит наибольший выход газообразных продуктов и устанавливается наибольший размер факела. Вследствие разложения верхний слой древесины постепенно превращается в древесный уголь, и выход газообразных продуктов из него почти прекращается. Температура угля к этому времени достигает 400—500°. По мере выгорания верхнего слоя древесины и превращения его в уголь происходят прогрев нижележащего слоя древесины до 300° и разложение его. Таким образом, пламенное горение древесины при образовании на ее поверхности небольшого слоя угля не прекращается.

Постепенное увеличение слоя угля сопровождается повышением его температуры до 700° и уменьшением количества тепла, передаваемого разлагающемуся слою древесины. Вследствие этого выход газообразных продуктов разложения постепенно уменьшается, и пламя образуется не над всей горячей поверхностью древесины, а только над трещинами в угле. Такой момент горения наступает при толщине слоя угля 1,5—2,0 см.

Одновременно с выгоранием древесины в глубину происходит распространение горения по площади. Скорость распространения горения по поверхности древесины зависит от расположения ее и направления движения пламени. Если поверхность древесины расположена горизонтально (плотный пол), то распространение пламени происходит медленно. Объясняется это крайне неблагоприятными в данном случае условиями нагревания древесины в процессе горения.

Если распространение пламени происходит по наклонной или вертикальной поверхности, то скорость распространения изменяется в зависимости от того, происходит ли распространение пламени снизу вверх или наоборот. Наибольшая скорость распространения пламени по вертикальной поверхности древесины получается, когда оно происходит снизу вверх.

Глава X

ПРЕКРАЩЕНИЕ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ *

Тушение пламени твердых, жидких и газообразных веществ осуществляется очень давно, но механизм тушения их различными огнегасительными средствами был изучен только за последнее десятилетие.

Большие работы по горению в условиях пожара, выяснению механизма прекращения горения, определению интенсивности и техники подачи существующих огнегасительных средств и разработки новых средств тушения были проведены Центральным научно-исследовательским институтом противопожарной обороны и Энергетическим институтом АН СССР.

Таким образом, за последние годы накоплен значительный экспериментальный материал, позволивший установить некоторые закономерности по горению и составить более ясное представление о процессах прекращения горения при помощи огнегасительных средств. Но в этом направлении сделаны лишь первые шаги. Для повышения эффективности тушения пожаров необходимо исследовать еще многие вопросы, связанные с процессом прекращения горения.

§ 45. Способы прекращения горения

Все физические и химические явления, участвующие в процессах горения, при пожарах взаимосвязаны.

В основе горения лежит химическая реакция, сопровождающаяся выделением тепла и повышением температуры. Следовательно, чтобы тушить пожар, необходимо каким-либо образом воздействовать на реакцию горения, уменьшить ее скорость ниже определенного предела либо прекратить реакцию вообще.

Рассмотрим идеализированные условия прекращения диффузионного горения.

На графике (рис. 95) в координатах $q - T$ показан характер изменения скорости тепловыделения q_1 и теплоотдачи q_2 от тем-

* Тушение пламени горючих жидкостей более подробно изложено в книгах [43, 66].

температуры при диффузионном горении. Кривая $q_1^{диф}$ показывает изменение скорости реакции горения от температуры при диффузионном горении. Поскольку скорость реакции пропорциональна скорости выделения тепла, кривая $q_1^{диф}$ показывает также скорость тепловыделения в зоне горения в зависимости от ее температуры.

Прямые q_2' , q_2'' , q_2''' обозначают скорости теплоотдачи зоны горения при различной начальной температуре реагирующих веществ. Наклон их зависит от величины коэффициента теплоотдачи α , а положение относительно кривой $q_1^{диф}$ — от температуры окружающей среды, в которую происходит теплоотдача.

Прямая теплоотдачи q_2''' пересекает кривую тепловыделения в одной точке D . В этой точке скорость тепловыделения равна скорости теплоотдачи ($q_1^{диф} = q_2'''$), т. е. существует тепловое равновесие в области высоких температур. Температура, при которой создается тепловое равновесие, есть температура зоны горения, а протекающая здесь реакция — реакция горения. Процесс горения, характеризуемый точкой D , является устойчивым, и временное небольшое снижение температуры не может привести

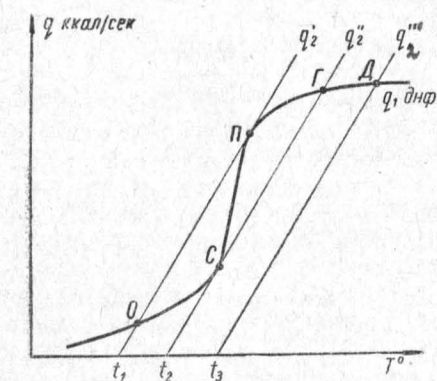


Рис. 95. Изменение скорости тепловыделения и теплоотвода при диффузионном горении.

к его прекращению. Действительно, если температура горения несколько снизится, то тепловыделение при ней будет значительно больше теплоотдачи и горение не прекратится, а через некоторое время вновь наступит тепловое равновесие.

Прямая теплоотдачи q_2'' касается кривой тепловыделения в точке C и пересекает ее в точке G . Известно, что условия касания линий тепловыделения и теплоотдачи в точке C есть условия самовоспламенения. В точке G создается тепловое равновесие и совершается процесс горения. В точках, лежащих левее точки G по кривой $q_1^{диф}$, горение хотя и совершается, но является очень неустойчивым. Существующее в них тепловое равновесие легко может быть нарушено, и тогда горение прекратится. Так, если увеличить теплоотдачу в зоне горения путем введения распыленной воды в пламя, то вследствие понижения температуры зоны горения до t_1 тепловое равновесие переместится в точку касания P .

Точка P отвечает критическому режиму горения. Если будет происходить дальнейшее, даже небольшое охлаждение зоны горения, горение прекращается, так как при всех температурах ниже

t_1 скорость выделения тепла меньше скорости теплоотдачи, и вследствие самоохлаждения процесс переходит из области горения в область медленного окисления. Таким образом, температура в точке $П$ является критической температурой, при которой прекращается горение. Она называется температурой потухания. Как видно из графика, температура потухания значительно выше температуры самовоспламенения вещества. Она не является постоянной величиной для одного и того же вещества и меняется от тех же факторов, что и температура самовоспламенения.

Реакция горения прекратится также, если вместо увеличения теплоотдачи в зоне горения уменьшить тепловыделение. Этого можно достигнуть путем введения в зону горения негорючих газов или паров. Положение температуры потухания в этом случае показано на графике (рис. 96). Кривая тепловыделения q_1 пересекает линию теплоотдачи только в одной точке $Д$, лежащей в области высоких температур и устойчивого горения. Если, не изменяя начальной температуры зоны горения t_1 , уменьшить в ней концентрацию горючего путем введения негорючих паров и газов, то при каком-то содержании их кривая тепловыделения займет положение, указанное на графике кривой q_1'' . В этом положении кривая q_1'' касается линии теплоотдачи в точке $П$ и пересекает ее в точке $О$. В той и другой точке существует тепловое равновесие. В области высоких температур (точка $П$) протекает неустойчивый процесс горения, а в области низких температур (точка $О$) — устойчивый процесс медленного окисления. При неустойчивом состоянии горения небольшое уменьшение тепловыделения в зоне горения приводит к самоохлаждению и переходу реакции из области горения в область медленного окисления, т. е. горение прекращается.

Из рассмотрения графиков видно, что горение прекращается при уменьшении скорости или прекращении выделения тепла в зоне горения, а также при увеличении скорости теплоотдачи от зоны горения в окружающую среду.

Уменьшения скорости или прекращения выделения тепла в зоне горения можно достигнуть:

- разбавлением реагирующих веществ, поступающих в зону горения, негорючими веществами;
- изоляция реагирующих веществ от зоны горения;
- химическим торможением реакции горения.

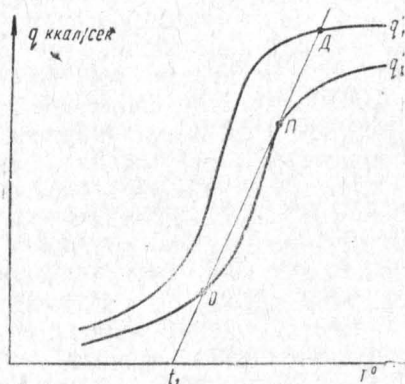


Рис. 96. Изменение скорости тепловыделения при введении в зону горения негорючих газов.

Увеличения скорости теплоотдачи от зоны горения в окружающую среду можно достигнуть усиленным охлаждением зоны горения или реагирующих веществ.

Осуществить эти процессы в очаге пожара можно различными способами, называемыми способами тушения [65].

Под способом тушения понимается выполнение человеком в определенной последовательности действий, направленных к прекращению горения. Так, разбавление реагирующих веществ негорючими веществами можно осуществить следующими способами: введением негорючих паров, газов или распыленной жидкости в объем помещения, где происходит пожар, или в объем пламени, или в само горящее вещество и т. д. Следовательно, разбавление реагирующих при горении веществ негорючими веществами является тем принципом, на котором могут быть основаны различные способы тушения. Таких принципов прекращения горения существует четыре, а способов тушения, основанных на них, — большое количество. Будем способы тушения, основанные на различных принципах прекращения горения, называть: тушение разбавлением, тушение изоляцией, тушение химическим торможением реакции и тушение охлаждением.

Существуют комбинированные способы тушения, применяемые последовательно (например, в начале тушения применяется способ охлаждения, а затем — изоляции).

Каждый способ * состоит из отдельных приемов (например, приемов подхода к очагу пожара, приемов подачи огнегасительного средства на поверхность горящего вещества, приемов дотушивания очагов горения и т. д.).

§ 46. Огнегасительные средства и интенсивность подачи их для тушения

Для тушения необходимо создать в очаге пожара определенные условия и поддерживать их некоторое время, пока не прекратится горение. Так, для прекращения горения по способу охлаждения необходимо произвести охлаждение горящего вещества, а по способу разбавления нужно разбавить газы в зоне горения негорючими веществами. Для этих целей в практике тушения применяются различные средства, которые получили название огнегасительных.

Огнегасительными средствами могут быть различные вещества и материалы, твердые, жидкие и газообразные, обладающие определенными свойствами. Все они должны отвечать следующим основным требованиям:

- обладать высоким эффектом тушения, т. е. при малом расходе быстро прекращать горение на большой поверхности;
- быть доступными и дешевыми;

* Сделанная автором классификация способов тушения пожаров является условной. Она не охватывает всей сложности физических процессов воздействия огнегасительного вещества на подавление горения.

не оказывать вредного действия на организм человека при использовании и хранении;

не оказывать существенного вреда подвергшимся их действию предметам и веществам.

Каждой из групп способов тушения пожаров соответствуют свои огнегасительные средства. Свойства их определены тем физическим и химическим процессом, который лежит в основе данной группы способов тушения. Так, огнегасительные средства, применяемые при тушении по способам охлаждения, обладают большой теплоемкостью и теплотой парообразования или плавления, хорошо впитываются твердыми горящими веществами, имеют высокий коэффициент тепловосприятия.

Огнегасительные средства, применяемые по способам разбавления, обладают большой скоростью диффузии, хорошей растворимостью в горящих веществах и способностью легко переходить в пар или газ. Следует отметить, что огнегасительные средства, попадая на поверхность горящего вещества, действуют комплексно, а не избирательно, т. е. одновременно производят охлаждение горящего вещества и разбавление его паров или газов. Однако в зависимости от свойств огнегасительного средства, его физического состояния и свойств горящего вещества к прекращению горения может привести только один из этих процессов, другой же способствует прекращению горения. Например, пена при тушении бензина охлаждает верхний слой его и одновременно изолирует от зоны горения. Основным процессом, приводящим к тушению бензина, является прекращение поступления паров его в зону горения [62].

В зависимости от свойств огнегасительных средств их воздействие на реагирующие вещества и промежуточные продукты, находящиеся в зоне горения, может быть физическим и химическим.

При физическом воздействии огнегасительные средства не вступают в реакцию с промежуточными продуктами горения и не изменяют направления химической реакции, а только изменяют ее скорость. Например, при введении в воздух, поступающий к зоне горения, негорючих газов (N_2 , CO_2) снижается концентрация кислорода в зоне горения и уменьшается тепловыделение, что приводит к прекращению горения.

При химическом воздействии огнегасительные средства вступают во взаимодействие с промежуточными продуктами реакции горения.

Так действуют, например, галоидированные углеводороды. В отличие от негорючих газов, действие которых обнаруживается при концентрациях 20—30% объемных, некоторые из галоидированных углеводородов прекращают реакцию горения при концентрации 1% и менее. Так как столь малая концентрация не изменяет существенно количества горючего и кислорода в зоне горения, то действие галоидированных углеводородов надо связать с прямым воздействием на ход реакции [54]. В результате взаимо-

действия их с промежуточными продуктами реакции горения резко снижается скорость реакции и горение прекращается.

В практике пожаротушения горение прекращается в большинстве случаев путем физического, а не химического воздействия на реакцию горения. Однако следует отметить, что химическое воздействие на реакцию горения как более эффективное при дальнейшем развитии химической промышленности будет широко применяться.

Количество огнегасительного средства, необходимого для прекращения горения, зависит от свойств и взаимодействия его с горящим веществом.

Для каждого огнегасительного средства существует минимальное количество, которое при подаче в очаг пожара прекращает горение. Это количество неодинаково для различных горючих веществ и определяется в каждой группе способов прекращения горения различными факторами. Поясним на примере.

При тушении пламени по одному из способов охлаждения на горящую поверхность подается какое-либо огнегасительное средство, способное воспринять некоторое количество тепла и тем самым снизить температуру горящего вещества ниже температуры его воспламенения. В процессе горения эта поверхность непрерывно воспринимает тепло, передаваемое от зоны горения, которое расходуется на нагрев горящего вещества, его плавление, испарение и термическое разложение, т. е. на подготовку его к горению.

Таким образом, на горячей поверхности в процессе тушения происходят одновременно отвод и восприятие тепла. Если теплоотвод больше скорости восприятия тепла, начнется охлаждение поверхностного слоя горящего вещества и температура его упадет ниже температуры воспламенения, горение прекратится. Если же теплоотвод меньше восприятия тепла, температура поверхностного слоя горящего вещества несколько снизится, но не достигнет температуры воспламенения, установится постоянный тепловой режим и горение не прекратится. Теплоотвод из зоны горения огнегасительным средством определяется его свойствами и количеством, подаваемого в единицу времени на единицу поверхности горящего вещества или единицу объема горящего помещения и называется интенсивностью подачи I ($\text{л/сек} \cdot \text{м}^2$ или $\text{кг/сек} \cdot \text{м}^3$).

Таким образом, минимальная интенсивность подачи огнегасительного средства при тушении по способу охлаждения определяется в конечном счете интенсивностью восприятия тепла q_1 от горящего вещества и скоростью передачи ему тепла q_2 от зоны горения $10_v = f(q_1, q_2)$. Величина q_2 при горении твердых веществ в большой мере зависит от скорости горения, которая в свою очередь зависит, как показали опыты [56], от удельной загрузки горючего материала.

Например, средняя скорость горения фенопластов при загрузке 25 кг/м^2 была $10 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{час}$, при загрузке 50 кг/м^2 — $10,5 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{час}$; скорость горения текстолита при загрузке

25 кг/м² была 32 кг/м² · час, при загрузке 50 кг/м² — 34,8 кг/м² · час. При минимальной интенсивности подачи огнегасительного средства горение прекращается через длительный промежуток времени. Чтобы уменьшить время тушения, необходимо увеличить интенсивность подачи огнегасительного средства. Увеличивая постепенно интенсивность подачи огнегасительного средства, можно прийти к такой интенсивности, при которой время тушения не будет практически уменьшаться секундами. Таким образом, время тушения обратно пропорционально интенсивности подачи огнегасительного средства. На рис. 97 приведена зависимость времени тушения твердых веществ от интенсивности подачи воды [56].

Тушение пожара способами изоляции зависит в основном от скорости разрушения изолирующего слоя. Наиболее наглядно это можно проследить на примере тушения горящей жидкости пеной. Химическая или воздушно-механическая пена в процессе тушения разрушается нагретой поверхностью горящей жидкости. При этом пена покрывает всю поверхность жидкости только в том случае, если интенсивность подачи пены будет больше скорости разрушения ее.

Поскольку на тушение жидкости оказывает большое влияние и высота слоя пены, то минимальная интенсивность подачи ее определяется скоростью создания минимальной толщины слоя l и скоростью разрушения его v :

$$I_{из} = f(l, v)$$

Как известно, скорость разрушения воздушно-механической пены на поверхности горящей жидкости несколько больше, чем химической. В связи с этим и интенсивность ее подачи для тушения одних и тех же жидкостей должна быть больше, чем химической.

При тушении пожара способами разбавления минимальная интенсивность подачи огнегасительных средств зависит от скорости создания огнегасительной концентрации c и скорости утечки в процессе тушения z :

$$I_{раз} = f(c, z)$$

Поэтому при тушении пожара в помещениях без открытых проемов интенсивность подачи будет меньше, чем в помещениях с открытыми проемами.

Опытами ЦНИИПО установлено, что при тушении паром в закрытых помещениях интенсивность подачи пара должна быть

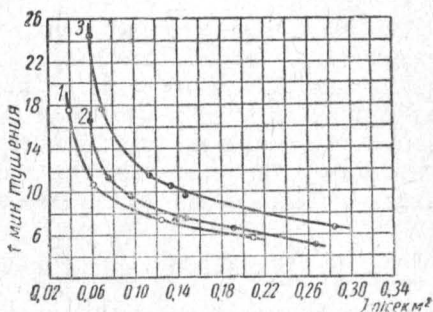


Рис. 97. Зависимость времени тушения твердых веществ от интенсивности подачи воды:

1 — карболит; 2 — резина; 3 — текстолит.

0,002 кг/сек·м³, а при тушении в помещении с открытыми окнами — 0,005 кг/сек·м³.

При тушении пожара способами торможения реакции горения минимальная интенсивность подачи огнегасительного средства так же, как и в предыдущих способах, определяется скоростью создания огнегасительной концентрации и скоростью утечки огнегасительного средства из помещения, в котором производится тушение.

Величина интенсивности подачи огнегасительных средств для тушения различных горючих веществ определяется экспериментальным путем. Для удобства пользования иногда одна и та же интенсивность подачи огнегасительного средства принимается для группы горючих веществ, имеющих близкие физические свойства. Так, одна и та же интенсивность подачи химической пены принята для тушения жидкостей с температурой вспышки ниже 28°С.

§ 47. Механизм прекращения горения

Трудности в исследовании механизма прекращения горения состоят в том, что огнегасительное средство, попадая в очаг горения, вызывает протекание одновременно многих процессов, ведущих к снижению скорости реакции и прекращению горения. При тушении пламени древесины компактными струями воды основным процессом, ведущим к прекращению горения, является охлаждение, а при тушении распыленными струями — процесс разбавления.

Рассмотрим механизм прекращения горения в каждой группе способов тушения пожаров при применении различных огнегасительных средств.

Способы тушения, основанные на разбавлении реагирующих веществ. Сущность способов состоит в разбавлении воздуха или горючего, поступающих в зону горения, негорючими веществами. Разбавление ведется до тех пор, пока образующаяся в зоне горения смесь будет негорючей.

Огнегасительные средства, применяемые в этих способах, должны обладать следующими свойствами:

- быть негорючими и не поддерживающими горения;
- находиться в газообразном или распыленном состоянии;
- обладать большой теплоемкостью и малой теплопроводностью.

Таковыми свойствами обладают многие вещества, но из них в практике пожаротушения нашли применение углекислый газ, азот, водяной пар, распыленная вода, продукты сгорания и др. Из этой группы способов тушения наиболее употребительными являются:

введение огнегасительных средств в объем помещения, где происходит горение;

введение огнегасительных средств в горящее вещество.

Первый способ применяется при горении веществ в помещениях без больших открытых проемов. Огнегасительное средство

вводится в объем горящего помещения по возможности ближе к очагу горения или (если расположение его неизвестно) равномерно около стен помещения.

В силу диффузии и конвективных потоков концентрация газа или пара быстро выравнивается во всем объеме помещения. При этом концентрация кислорода в воздухе понижается и вместе с этим понижается скорость диффузии его в зону горения. Как охлаждение воздуха, так и понижение концентрации кислорода в зоне горения ведут к уменьшению скорости горения и понижению температуры горения.

Согласно изложенному механизму прекращения горения, понижение температуры зоны горения происходит не только вследствие уменьшения концентрации кислорода, но и в результате затраты тепла на нагревание или испарение огнегасительного средства. Поэтому огнегасительная концентрация негорючих веществ при тушении одного и того же горючего неодинакова и зависит от их агрегатного состояния, теплоемкости и теплопроводности. В табл. 84 приведены найденные в опытах огнегасительные концентрации ряда веществ.

Таблица 84

Огнегасительное средство	Огнегасительная концентрация в % по объему				применяется при тушении
	данные опытов				
	толуол	бензин	этил. спирт	ацетон	
Углекислый газ	16,0	23,0	25,0	18,5	30
Азот	27,5	31,0	31,5	—	35
Водяной пар	—	—	31,5	—	35

Как видно из таблицы, для тушения одного и того же горючего вещества необходима различная концентрация углекислого газа, азота и водяного пара. Исследования [17] показали, что огнегасительная концентрация зависит от их теплоемкости и теплопроводности. Чем больше теплоемкость газа или пара, тем больше тепла затрачивается на их нагревание и тем меньше, следовательно, должна быть огнегасительная концентрация. Это согласуется с данными таблицы, так как теплоемкость углекислого газа $C_p = 9,6$ ккал/град·моль, а азота $C_p = 7,02$ ккал/град·моль.

Второй способ тушения пламени применяется при горении веществ, способных смешиваться с негорючими веществами. Практически он может применяться только при горении жидкостей и газов. Огнегасительные средства по этому способу тушения подаются в объем факела, а в отдельных случаях — в горящую жидкость (вода в этиловый или метиловый спирт) или газ. Поступая в горящее вещество, они нагреваются, смешиваются с горючими парами или газами и вместе с ними достигают зоны горения. Вследствие этого концентрация горючих газов и паров в зоне горения уменьшается на величину концентрации огнегасительных средств, и вместе с этим уменьшается скорость реакции и выделе-

ния тепла. Огнегасительная концентрация негорючих веществ в этом способе тушения значительно выше, чем в первом, но общий расход их на тушение одинаков, так как объем пламени всегда меньше объема помещения, в котором происходит пожар. Для тушения пожаров жидкостей по этому способу в качестве огнегасительного средства применяется распыленная вода, получаемая из пневматических или механических (центробежного и винтового типа) распылителей. Первые опыты по выяснению механизма тушения распыленной воды [43] показали, что ею можно тушить только темные нефтепродукты. При этом тушение наступало, когда температура нефтепродукта снижалась ниже температуры

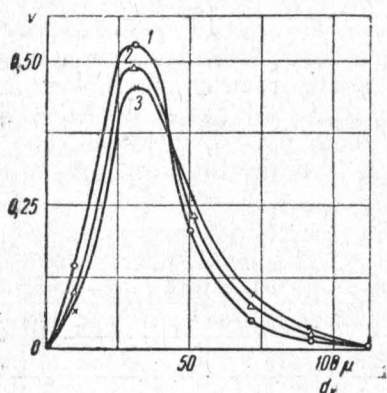


Рис. 98. Кривые распределения по размерам капель воды, распыленной центробежным распылителем:

1 — $P=10$ ата; 2 — $P=6$ ата;
3 — $P=3$ ата.

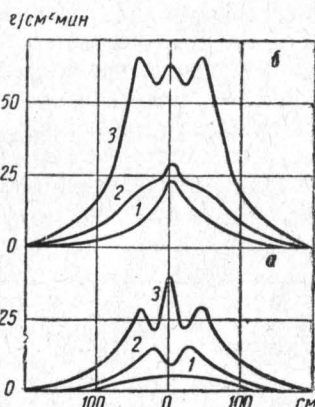


Рис. 99. Плотность распыленной струи для форсунок с диаметром выходных отверстий 1, 2 и 3 мм:

а — $P=3$ ата; б — $P=10$ ата.

вспышки. Результаты этих опытов показали, что получаемая распыленная вода тушит за счет охлаждения нефтепродукта, так как частицы ее настолько велики, что не могут испариться в объеме пламени. Дальнейшие опыты [58, 66] показали, что увеличение степени распыления воды до капель размером 100 μ и менее придает ей способность тушить не только темные, но и светлые нефтепродукты. На рис. 98 показаны кривые распределения по размерам капель воды, распыленной центробежным распылителем [58]. На оси абсцисс отложены диаметры d_k капель в микронах, а по оси ординат — относительное число γ капель, размеры которых лежат в соответственных пределах. При распылении давление воды бралось 3, 6 и 10 ата, а диаметр сопел распылителя 1, 2, 3 мм (кривые проведены по усредненным для трех диаметров сопел результатам). Как видно, диаметр большинства капель был меньше 100 μ .

Эффект тушения распыленной водой зависит также от плотности струи по ее сечению. Под плотностью струи понимается ко-

личество воды в граммах, поступающее в минуту на единицу поверхности горящего вещества ($г/см^2 \cdot мин$). На рис. 99 показана плотность распыленной струи на расстояние 1 м от центробежного распылителя. Как видно из графиков, плотность струи очень неравномерна. Наибольшая плотность получается в пределах круга с радиусом 0,5 м. При увеличении расстояния от оси струи плотность резко уменьшается.

Эффект тушения распыленной струей зависит также от положения распылителя относительно зоны горения. Если распылитель расположен выше самой верхней точки зоны горения (пламени), тушение не наступает, так как все частицы с диаметром меньше 100 μ испаряются в потоке горячих продуктов горения и уносятся в виде пара в атмосферу. Опыты показали, что наиболее целесообразно располагать распылитель в верхней точке пламени, так, чтобы струя входила в его объем. При этом в начале тушения высота пламени резко увеличивается, а затем уменьшается, и пламя располагается под факелом распыленной струи или гаснет.

Время тушения распыленной водой зависит от давления и расхода воды в распылителях, дисперсности капель, времени свободного горения, положения распылителя относительно поверхности нефтепродукта и уровня горючего в резервуаре [58].

В табл. 85 приведены результаты опытов по тушению распыленной водой дизельного топлива в резервуаре диаметром 130 см.

Таблица 85

d_c в мм	τ в мин.	h в см	H в см	P в ата	v в л/сек	d_k в мк	τ' в сек.
2	21	8	92	3	0,8	55	70
1	17	8	92	10	0,5	44	30
2	27	50	74	4	0,8	55	5
1	27	50	74	10	0,5	44	5
2	21	8	92	4	—	—	70
2	26	50	74	10	—	—	3
2	21	8	92	10	—	—	20

Примечание. В таблице приняты следующие обозначения: d_c —диаметр сопла распылителя; τ —время свободного горения; h —расстояние от верхнего края резервуара до уровня жидкости; H —расстояние от распылителя до уровня жидкости; P —давление воды в распылителе; v —расход воды; d_k —диаметр капель; τ' —время тушения.

Опытные данные, приведенные в табл. 85, показывают, что с уменьшением диаметра капель воды заметно уменьшается время прекращения горения жидкости. Особенно уменьшается продолжительность тушения при увеличении расстояния h уровня жидкости от верхнего края резервуара. Последнее говорит о том, что нагретые стенки резервуара играют большую роль в процессе тушения горячей жидкости.

Во всех опытах тушения дизельного топлива распыленной

водой температура на поверхности жидкости сильно понижалась. При этом она была выше температуры воспламенения в тех случаях, когда время тушения было небольшим и не превышало температуру воспламенения, когда тушение продолжалось сравнительно долго. Распределение температуры в дизельном топливе во время тушения существенно отличалось от распределения до начала тушения.

На рис. 100 по оси абсцисс отложено расстояние от поверхности жидкости, а по оси ординат — температура. Кривая *a* показывает распределение температуры до начала тушения, кривая *б* — в начале тушения. Видно, что распыленная вода охлаждала лишь тонкий поверхностный слой горячей жидкости.

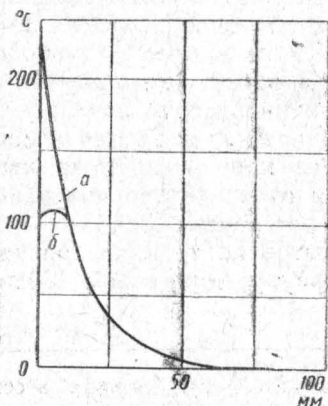


Рис. 100. Распределение температуры в дизельном топливе до начала и во время тушения.

При тушении автомобильного бензина распыленной водой время тушения зависит от толщины гомотермического слоя и растет с увеличением последнего. Кроме того, время тушения бензина зависит от тех же факторов, что и тушение дизельного топлива. Тушение бензина всегда наступало при температуре, превышающей температуру вспышки.

Сведения, полученные при исследовании тушения нефтепродуктов распыленной водой, и произведенные подсчеты позволили составить представление о механизме тушения жидкостей распыленной водой [58]. При введении распыленной воды в пламя капли меньше 100 μ полностью испаряются на пути от распылителя до поверхности

жидкости (если этот путь достаточно велик), а более крупные капли испаряются частично. Таким образом, в объеме пламени и около него образуется большое количество водяного пара. Процесс испарения капель приводит к охлаждению той части пламени, где действует струя распыленной воды, и разбавлению горючих паров и воздуха водяным паром. При достаточно интенсивном испарении капель температура зоны горения в той части пламени понижается ниже температуры потухания, и горение прекращается. Во время тушения капли воды диаметром более 100 μ нагреваются, частично испаряются и, попав на горящую жидкость, вызывают некоторое охлаждение и понижение скорости испарения. Однако охлаждение жидкости в этом случае невелико и не является основным фактором прекращения горения. Таков механизм прекращения горения бензина и других легковоспламеняющихся жидкостей.

Когда дисперсность и плотность струи распыленной воды недостаточны для быстрого прекращения горения, то в результате некоторого снижения температуры зоны горения и скорости выго-

рания увеличивается число капель, попадающих в жидкость. Это понижает температуру на поверхности жидкости и скорость ее испарения. Когда температура жидкости окажется ниже температуры воспламенения, горение прекращается.

При тушении жидкостей распыленной водой в резервуарах большого диаметра (до 22,5 м) выяснилось, что тушение наступает при некоторой минимальной для данного диаметра резервуара высоте свободного борта h [66]:

$$h_{\text{мин}} \equiv 0,15D, \quad (39)$$

где D — диаметр резервуара.

Тушение прогретого бензина или нефти связано с вскипанием их и иногда переливом через борт резервуара. Чтобы избежать этого, рекомендуется охлаждение стенки резервуара, расположенной ниже уровня жидкости, снижение уровня жидкости и периодическое введение (на 1—2 сек.) распыленной воды на $1/3$ или $1/4$ поверхности горения в течение 2—3 мин.

Способы тушения, основанные на изоляции реагирующих веществ. Сущность этих способов состоит в разобщении зоны горения от воздуха или горючего слоем какого-либо материала. Горение прекращается в результате отсутствия в зоне горения одного из реагирующих веществ.

Огнегасительными средствами здесь могут быть любые вещества и материалы, способные на некоторое время разобщить зону горения с воздухом или горючим. В практике пожаротушения для этих целей применяют:

твердые листовые материалы: войлок, асбестовое покрывало, ткань и т. п.; или негорючие сыпучие материалы: песок, тальк, различные флюсы;

жидкие материалы: воду, пену (химическую и воздушно-механическую);

газообразные вещества: продукты сгорания или другие негорючие пары и газы.

Способы изоляции могут применяться для тушения твердых, жидких и газообразных веществ. В зависимости от места создания изолирующего слоя по отношению к зоне горения они подразделяются на:

способы тушения пламени изоляцией горящих помещений или веществ от доступа воздуха;

способы тушения пламени изоляцией горящих веществ от доступа горючих паров или газов.

Первые из указанных способов применяются при тушении пожаров в помещениях, имеющих незначительную площадь проемов (подвалы, сушилки, трюмы кораблей и др.). Изолирующий слой устанавливается в этом случае в оконных, дверных или других проемах, через которые в помещение поступает воздух и удаляются продукты сгорания. Создается он путем закрытия проемов (если они не имеют дверей, ставней и рам) различными материалами, препятствующими движению газов. Если при этом требуется

ся уплотнение, его производят с помощью мешков с землей, песком или других сыпучих материалов.

При устройстве изолирующего слоя не следует добиваться тщательного уплотнения в проемах горящего помещения, так как в нем в результате нагрева продуктов сгорания создается повышенное давление, препятствующее проникновению свежего воздуха к очагу горения. Механизм прекращения горения в этом способе тушения состоит в следующем. После закрытия проемов, через которые к очагу горения поступал воздух, концентрация кислорода в объеме закрытого помещения начинает уменьшаться, а концентрация продуктов сгорания — углекислого газа и паров воды — увеличиваться. В связи с этим уменьшается скорость диффузии кислорода в зону горения, а следовательно, и скорость горения на поверхности пламени. Уменьшение скорости горения ведет к понижению температуры горения, и, когда она опустится до температуры потухания, горение прекращается.

При использовании этих способов тушения очень быстро прекращается пламенное горение (горение жидкостей и газов) и очень длительно тушатся твердые вещества, способные тлеть. Объясняется это тем, что тление может протекать при небольших концентрациях кислорода, при которых пламенное горение невозможно.

Вторые из указанных способов тушения применяются в основном для тушения жидкостей и газов, но могут применяться и для тушения некоторых твердых веществ.

Для создания изолирующего слоя применяются вещества и материалы различного агрегатного состояния, способные на некоторое время прекратить поступление паров и газов в зону горения.

При применении твердых материалов, полностью перекрывающих поток паров и газов в зону горения (лист асбеста, войлока, фанера, металлические и другие задвижки), тушение наступает очень быстро. В этом случае протекание реакции невозможно в связи с полным прекращением поступления паров и газов в зону горения. Однако применение этих огнегасительных средств из-за неудобства обращения с ними ограничивается тушением небольших по сечению потоков горючих паров и газов (газопроводы, бочки, горловины цистерн). Жидкие огнегасительные средства применяются наиболее широко, особенно для тушения нефтепродуктов. Их особенностью является подвижность, способность распределяться на всей поверхности горящего вещества ровным слоем. Из жидких огнегасительных средств нашли применение для тушения жидкостей и некоторых твердых веществ химическая и воздушно-механическая пены. Рассмотрим результаты опытов по тушению пенами тракторного керосина и бензина в резервуаре диаметром 130 см и высотой 150 см [60]. Опыты показали (рис. 101), что после подачи пены на поверхность горящего керосина происходит резкое снижение его температуры, в дальнейшем температура снижается относительно медленно. Горение керосина

полностью прекращалось при использовании пены ПО-1 и ПО-6, когда температура на поверхности керосина была 50—60°, а химической — при 30°.

На рис. 102 показано распределение температуры в горящем керосине перед началом тушения (кривая *a*) и перед окончательным прекращением горения (кривая *б*). Видно, что после покрытия

горящего керосина пеной происходит понижение температуры тонкого верхнего слоя керосина. Под этим слоем находится жидкость с более высокой температурой.

При горении бензина, как известно, образуется гомотермический слой, толщина которого увеличивается со временем. При тушении прогретшегося бензина пеной видно, что после на-

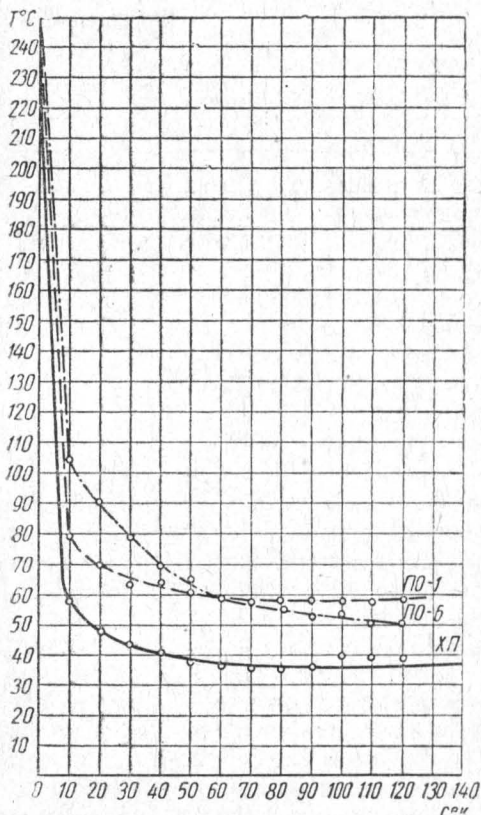


Рис. 101. Изменение температуры на поверхности керосина во время тушения его пенами.

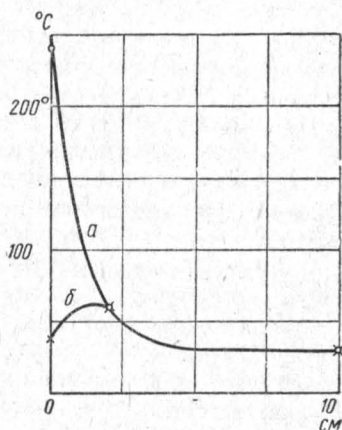


Рис. 102. Распределение температуры в керосине перед началом тушения (*a*) и в конце опыта (*б*).

Время тушения — 180 сек.

несения ее на горящий бензин температура на поверхности последнего понижается, а распределение температуры в гомотермическом слое изменяется. Оно показывает, что при охлаждении поверхности горящего бензина происходит одновременно охлаждение всего нагретого слоя. С этим связано увеличение времени тушения прогретшегося бензина. Приведенные данные позволяют сделать вывод о том, что механизм тушения пламени пенами состоит в следующем. Попадая на поверхность горячей жидкости, они расте-

каются и покрывают ее ровным слоем. Как только пена попадает на поверхность горячей жидкости, начинается ее разрушение. Скорость разрушения зависит от качества пены, структуры жидкости, температуры верхнего слоя ее и других факторов.

В табл. 86 показана скорость разрушения воздушно-механической пены в зависимости от свойств горючей жидкости и ее температуры.

Таблица 86

Скорость разрушения пены [61]

Время с момента получения пены в мин.	Наименование жидкости и температура в °С			
	бензин		керосин	
	20°	50°	20°	50°
	объем выделившейся из пены жидкости в см ³			
1	0	2,5	0	0
2	10	20	6	11
3	19	32,5	13	19
4	26	40	—	27
5	32	—	25	32,5
6	36	—	—	—
7	38	—	33	40
8	40	—	—	—
9			40	—

Из данных таблицы видно, что скорость разрушения пены тем больше, чем ниже температура кипения жидкости. В связи с этим для поддержания на поверхности горячей жидкости определенной высоты слой пены необходимо подавать ее со скоростью, большей скорости разрушения.

В результате разрушения пены образуется раствор, который в виде капель опускается на дно емкости. Так как температура пены значительно ниже температуры горячей жидкости, то образующийся в результате разложения пены раствор охлаждает горящую жидкость. Это ведет к понижению скорости разрушения пены и уменьшению давления насыщенного пара жидкости.

Охлаждение верхнего слоя горячей жидкости способствует тушению, но не является основным процессом, ведущим к прекращению горения. Прекращение горения жидкостей при тушении их пенами наступает при температуре верхнего слоя значительно выше температуры воспламенения.

Когда верхний слой горячей жидкости охладиться до 20—60°, скорость разрушения пены на нем уменьшается, устанавливается слой пены, который изолирует пары жидкости от зоны горения. Как показали исследования [62], скорость диффузии паров жидкости через пленки пены очень мала. Это в основном и тормозит испарение жидкости, находящейся под слоем пены. Расчеты показывают, что если исходить из скорости диффузии паров сквозь пленки пены, то небольшой по высоте слой пены должен прекращать горение жидкости. Практика показывает, что в некоторых

случаях даже значительный слой пены, покрывающий всю поверхность жидкости, не может прекратить горение, так как при некоторых условиях пары горючей жидкости прорываются сквозь слой пены. Это происходит, когда температура верхнего слоя жидкости близка к температуре кипения и имеется прогретый слой или сопротивляемость пены прорыву паров низкая.

Таким образом, прорыв паров сквозь слой пены в большей степени связан с их давлением. Чем выше давление паров жидкости, тем меньше изолирующая способность пены. Следовательно, чтобы повысить изолирующую способность пены, необходимо перед тушением понизить температуру горящей жидкости. Это и предусматривает рекомендуемый ЦНИИПО комбинированный способ тушения прогреваемых жидкостей, по которому вначале они охлаждаются распыленной водой или перемешиванием, а затем тушатся воздушно-механической пеной.

Прорыв паров жидкости сквозь слой пены во многом зависит и от свойств самой пены, а главное — от ее стойкости. Механизм тушения жидкостей пенами заключается в охлаждении их до температур, при которых появляется изолирующая способность пен и изоляции паров жидкости от зоны горения.

Газообразные огнегасительные средства для создания изолирующего слоя применяются в случаях тушения газовых и нефтяных фонтанов. Для создания такого слоя огнегасительные средства должны вводиться в поток горящего вещества ниже зоны горения со скоростью, намного превышающей скорость поступления горящего вещества в зону горения. При тушении газовых и нефтяных фонтанов для этих целей используются взрывчатые вещества. Механизм прекращения горения при тушении ими состоит в следующем. К негорящей части струи фонтана на некотором расстоянии от земли подводится заряд взрывчатого вещества. При взрыве его струя фонтана разрывается взрывной волной и нижняя часть ее отбрасывается к земле, а верхняя — к зоне горения. Пространство между нижней и верхней частями струи заполняется продуктами взрыва. Таким образом, при взрыве горящее вещество на некоторое время изолируется от зоны горения. Время, в течение которого горящее вещество необходимо изолировать от зоны горения, должно быть больше времени сгорания отброшенной вверх части струи.

Способы тушения, основанные на химическом торможении реакции горения. Сущность этих способов заключается в том, что в зону горения подаются огнегасительные средства, изменяющие направление реакции резким уменьшением выделения тепла.

Огнегасительные средства, применяемые в этих способах тушения, должны обладать следующими свойствами:

быть газообразными или легко переходить в газообразное состояние;

быть термически нестойкими;

образовывать при разложении радикалы или атомы, активно реагирующие с промежуточными продуктами реакции горения.

Этими свойствами обладают галоидированные углеводороды. Огнегасительная эффективность их возрастает в такой последовательности: фторзамещенные, хлорзамещенные, бромзамещенные, иодзамещенные.

Хотя способы тушения галоидированными углеводородами таковы же, как и способы тушения углекислым газом, но механизм прекращения горения ими различен. Если при тушении углекислым газом горение прекращается в результате снижения концентрации кислорода до 14—18%, то при тушении галоидированными углеводородами концентрация кислорода снижается очень незначительно. Об этом можно сделать вывод, исходя из данных табл. 87.

Таблица 87

Огнегасительные концентрации галоидированных углеводородов [63]

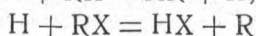
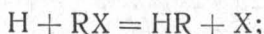
Наименование	Огнегасительная концентрация в % по объему			
	толуол	бензин	этиловый спирт	ацетон
Бромистый метил . . .	1,7	4,0	4,5	3,6
Четыреххлористый углеводород	3,5	7,5	10,5	7,5

Из данных таблицы видно, что бромистый метил прекращает горение толуола при концентрации 1,7%, т. е. когда в воздухе находится $\frac{(100-1,7) 21}{100} = 20,6\%$ кислорода.

Такое незначительное снижение концентрации кислорода в воздухе по сравнению со снижением концентрации кислорода при тушении углекислым газом (14—18%) показывает на различие в механизме тушения.

Известно, что при горении образуется ряд промежуточных продуктов, причем некоторые из них являются активными центрами. При горении органических веществ, особенно углеводородов, ими преимущественно являются атомы водорода.

Один активный центр, вступая в реакцию, образует другой, который, реагируя дальше, образует вновь первый активный центр. Таким образом развивается реакция до тех пор, пока активный центр не погибнет и не произойдет обрыв цепи. Гибель активных центров происходит, когда они сталкиваются со стенками сосуда или вступают в реакцию с атомами и радикалами, образуя насыщенные соединения или малоактивные радикалы, например:



(R — какой-либо радикал, X — атом галоида).

Следовательно, действие галоидированных углеводов сводится к уменьшению концентрации активных центров, изменению направления реакции и превращению ее из экзотермической в эндотермическую.

Способы тушения, основанные на охлаждении. Сущность способов заключается в охлаждении горящих веществ ниже температуры воспламенения. Охлаждение осуществляется специальными огнегасительными средствами или перемешиванием горящего вещества. Огнегасительные средства, применяемые в этих способах тушения, должны обладать большой теплоемкостью, удельной теплотой плавления и парообразования, способностью равномерно и быстро распределяться по поверхности горящих веществ, впитываться ими и проникать в глубину. Этими свойствами обладают многие вещества, но наибольшее практическое применение нашла вода.

Попав на горящее вещество, вода соприкасается с ним и охлаждает его. Интенсивность охлаждения зависит от скорости подачи воды на горящее вещество и разности их температур. Когда температура горящего вещества снизится ниже температуры воспламенения, горение прекращается.

В процессе тушения водой образуется водяной пар, количество которого зависит от температуры горящего вещества и интенсивности подачи воды для тушения, времени контакта ее с горящим веществом и других факторов. Образование водяного пара способствует охлаждению горящего вещества и прекращению горения.

При тушении твердых веществ невозможно орошать всю горящую поверхность водой. В связи с этим потушенный участок под действием пламени может через некоторое время вновь воспламениться. Чтобы предотвратить это, обычно в процессе тушения охлаждают горящие вещества не до температуры воспламенения, которая у твердых веществ выше 100° , а ниже температуры кипения воды. Тогда горящее вещество способно поглотить некоторое количество воды и может быть защищено от повторного воспламенения на время тушения соседних участков. Для увеличения впитываемости воды горящим веществом в нее рекомендуется добавлять поверхностно-активные вещества—смачиватели. В качестве смачивателей могут применяться пенообразователи ПО-1, ПО-6, соляровый и керосиновый контакты, сульфанол НП-1 и другие вещества.

Охлаждение верхнего слоя горящего жидкого или мелкораздробленного твердого вещества можно произвести при помощи перемешивания его с нижними, холодными слоями. Как известно, в процессе горения происходит прогрев горящих веществ в глубину, однако в первый период горения толщина верхнего подогретого слоя не превышает нескольких сантиметров и нижние слои их имеют первоначальную температуру, т. е. ту, которая была до возникновения горения. Если перемешать горящие жидкие или сыпучие вещества, можно охладить верхний слой их и тем уменьшить

скорость горения. При определенных условиях степень охлаждения может быть такой, что температура верхнего слоя снизится ниже температуры воспламенения и горение прекратится.

1. Опытами [64] доказано, что такое явление может наступить, когда температура вспышки горящего вещества несколько выше (примерно на 5° температуры хранения их в данных условиях). Способ тушения перемешиванием горящих веществ наиболее удобно применять для тушения жидкостей, хранящихся в емкостях большим слоем. При температуре воздуха 20° таким способом

2. Уровень жидк.

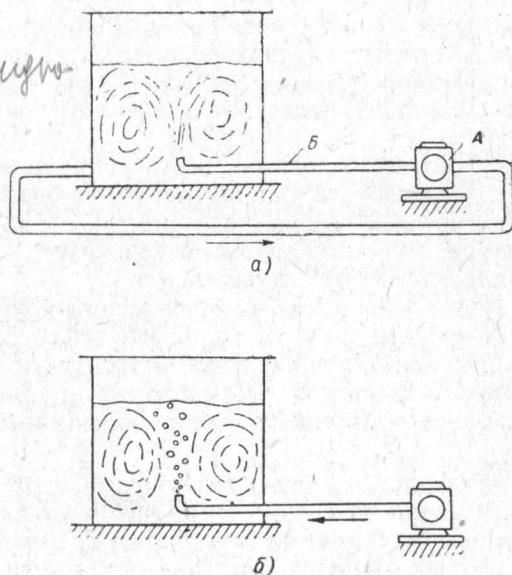


Рис. 103. Принципиальная схема тушения перемешиванием с помощью струй той же жидкости или воздуха.

можно тушить жидкости, имеющие температуру вспышки 25° и выше. К ним относятся газойли, осветительный и тракторный керосины, мазуты, дизельные топлива, нефти, минеральные и растительные масла, смазки, смолы, скипидар и другие. Перемешивание жидкостей может осуществляться воздухом или струей самой жидкости. На рис. 103 показана принципиальная схема тушения перемешиванием. При перемешивании струей той же жидкости насос А берет холодную жидкость и подает ее в тот же резервуар через трубу Б. Конец трубы Б направлен вверх, поэтому струя, вытекающая из нее, вызывает движение жидкости во всем резервуаре. Это движение приводит к тому, что холодные слои, перемешиваясь с верхним нагретым слоем, резко охлаждают его, и, когда температура достигнет температуры воспламенения, горение прекращается. Время тушения составляет 10—15 мин. с момента включения насоса. Для подачи воздуха используется

компрессор или баллонная установка, от которых воздух по воздухопроводу поступает к насадке, расположенному у дна резервуара, т. е. в холодном слое жидкости. Около насадки создается большая воздушная полость, в верхнюю часть которой

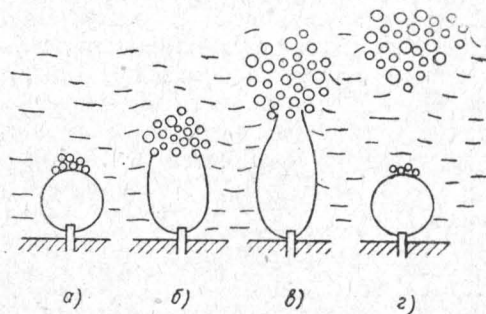


Рис. 104. Схема образования пузырьков в воздухе у насадки.

ударяет струя воздуха, образуя большое количество мелких пузырьков (рис. 104, а). С течением времени объем полости растет и она несколько вытягивается вверх (рис. 104, б, в). Когда число

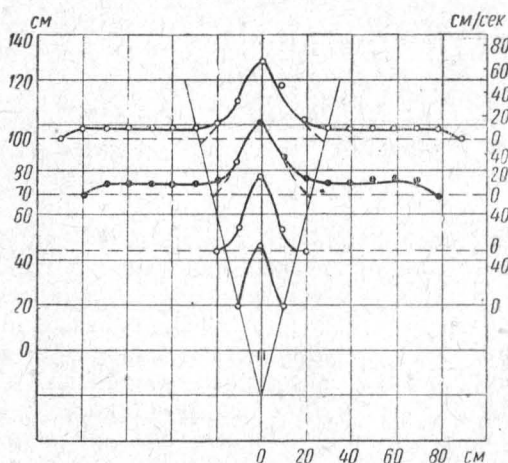


Рис. 105. Профиль поля скоростей в вертикальной струе при перемешивании жидкости воздухом $h=1,25$ мм; $d_c=25$ мм; $v=2,1$ л/сек.

мелких пузырьков становится большим, сильно вытянутая воздушная полость отрывается от них и принимает первоначальный размер (рис. 104, г). В дальнейшем процесс непрерывно повторяется до окончания подачи воздуха к насадке. Оторвавшаяся от воздушной полости группа пузырьков, двигаясь вверх, увле-

кает за собой соседние слои жидкости и распадается на отдельные пузырьки. Таким образом, над насадком образуется двухфазная струя, распределение скоростей в которой показано на рис. 105. По оси абсцисс отложено расстояние от вертикали, проходящей через центр насадка, а по оси ординат — вертикальные составляющие скоростей жидкостей в резервуаре. Пунктирными линиями отмечены расстояния от насадка до тех горизонтальных плоскостей, к которым относятся соответственные кривые. Границы струи — расходящиеся поверхности — образуют угол, величина которого не зависит от расхода воздуха, если последний меньше 1 л/сек. Процесс тушения жидкостей способом перемешивания

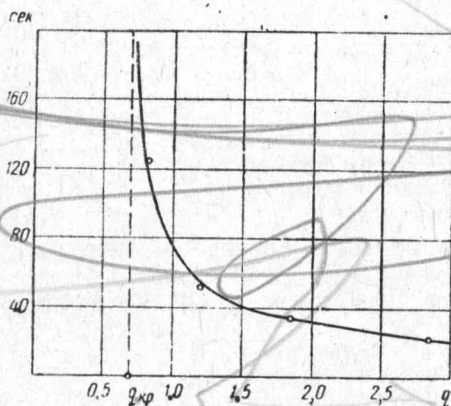


Рис. 106. Зависимость времени тушения дизельного топлива от расхода воздуха [66]

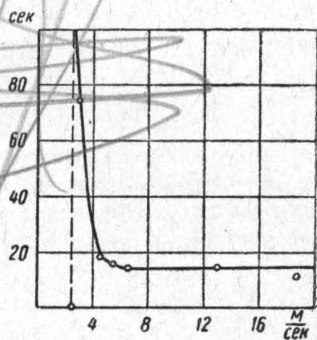


Рис. 107. Зависимость времени тушения дизельного топлива от скорости истечения струи жидкости из насадка [66].

характеризуется тесной связью тепловых и гидродинамических факторов, среди которых теплообмен между пламенем и жидкостью и тепломассообмен внутри самой жидкости имеют наибольшее значение.

Распределение температуры, установившейся в массе горячей жидкости, протерпевает значительные изменения после подачи в жидкость воздуха. В глубинных слоях жидкости температура меняется быстро и принимает значение, близкое к конечной температуре тушения. Изменение температуры в верхнем слое около свободной поверхности жидкости происходит значительно медленнее, что связано с более высокой температурой в этом слое и передачей ему тепла от пламени в течение времени тушения. Время тушения жидкости при перемешивании ее воздухом зависит от расхода воздуха, высоты слоя жидкости в резервуаре, диаметра резервуара и числа вводов.

На рис. 106 показана зависимость времени тушения дизельного топлива в резервуаре диаметром 2,6 м от расхода воздуха, подаваемого через насадок, расположенный в центре дна резерву-

ара. Уменьшение расхода воздуха ведет к увеличению времени тушения и при каком-то $q_{кр}$ становится равным бесконечности, т. е. тушение жидкости не наступает.

На рис. 107 показана зависимость времени тушения дизельного топлива при перемешивании его струей той же жидкости от скорости истечения струи из насадка. Как видно, и в этом случае существуют критические условия, определяемые скоростью истечения струи из насадка, при которых тушение не наступает. Это явление можно объяснить тем, что резким перемешиванием при критических условиях нельзя обеспечить снижение температуры в верхнем слое жидкости ниже температуры воспламенения.

Представим себе, что по поверхности горячей жидкости от буруна к стенке резервуара движется жидкий параллелепипед объемом dV со скоростью, равной скорости течения жидкости (рис. 108).

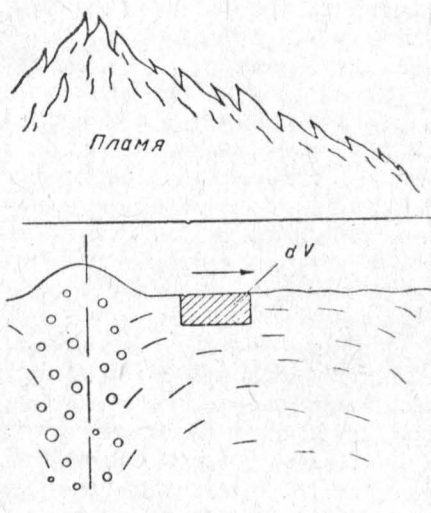


Рис. 108. Схема движения элементарного объема dV от буруна к борту резервуара.

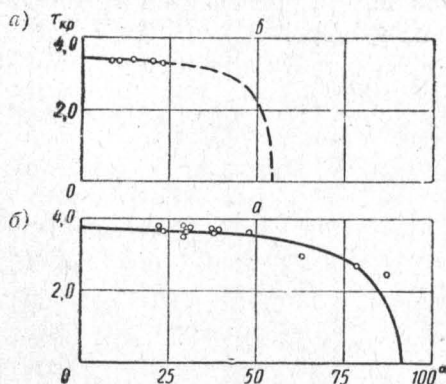


Рис. 109. Зависимость критического времени пробега от начальной температуры керосина (а) и дизельного топлива (б).

Результаты тушения имеет большое значение время пробега, объема dV или скорости движения жидкости на поверхности. Если время пробега велико, объем получит от пламени большое количество

тепла, равной скорости течения жидкости (рис. 108). Предположим также, что стенки параллелепипеда могут пропускать жидкость и она в нем непрерывно обновляется и вступает в теплообмен с окружающей средой. Вследствие этого температура жидкости в параллелепипеде непрерывно меняется от начальной t_0 до некоторой конечной t_k . Величина t_k зависит от количества тепла, поступившего в объем от факела пламени через верхнюю грань параллелепипеда, от количества тепла, отведенного через утопленные грани в результате турбулентной теплопроводности, и от скорости движения объема. На резуль-

тепла и конечная температура будет превышать температуру воспламенения. В этом случае тушение пламени не наступит. Меняя подачу воздуха или скорость истечения струи из насадка, можно определить время пробега объема жидкости от центра буруна до стенки резервуара, при котором наступит тушение жидкости. Назовем это время $\tau_{кр}$. Оно не зависит от способа перемешивания, от высоты слоя жидкости и от диаметра насадка. Мало изменяется оно и от диаметра резервуара, но существенно зависит от начальной температуры жидкости t_0 . На рис. 109 показано изменение $\tau_{кр}$ от начальной температуры дизельного топлива и керосина. Как видно, критическое время пробега уменьшается с повышением начальной температуры жидкости t_0 . Пользуясь постоянством этой величины, можно определить расход воздуха, необходимого для тушения, в зависимости от диаметра резервуара, высоту слоя жидкости и число вводов воздуха при критических условиях.

Опытным путем установлено, что оптимальная интенсивность подачи воздуха равна $0,5 \text{ л/сек}$ на 1 м^2 поверхности горения для жидкостей с вязкостью не более 3°Е . Для жидкостей с вязкостью от 3 до 12°Е оптимальная интенсивность подачи воздуха равна $0,6 \text{ л/сек} \cdot \text{м}^2$, а для более вязких жидкостей — от $0,7$ до $1,0 \text{ л/сек} \cdot \text{м}^2$. Кроме интенсивности подачи воздуха, эффект тушения зависит от высоты слоя жидкости в резервуаре. Чем больше слой жидкости, тем эффективнее тушение при заданном расходе воздуха. Число вводов воздуха зависит от диаметра резервуара и уровня жидкости в нем. Чем больше диаметр резервуара и ниже уровень жидкости в нем, тем больше должно быть число вводов.

Минимальный уровень жидкости, при котором возможно тушение перемешиванием, воздухом и струей жидкости в резервуарах различного диаметра, и число вводов приведены в «Рекомендациях по тушению пожаров жидких горючих веществ в резервуарах методом перемешивания».

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1

Теплоемкость и теплосодержание газов при постоянном давлении

Темпера- тура в °C	Теплоемкость в ккал/кг · · моль			Теплосодержание в ккал/кг · моль		
	CO ₂ , SO ₂	H ₂ O	H ₂ , N ₂ , CO, O ₂	CO ₂ , SO ₂	H ₂ O	H ₂ , N ₂ , CO, O ₂
1000	10,6	8,91	7,15	10 600	8 910	7150
1100	10,75	9,04	7,18	11 830	9 944	7900
1200	10,9	9,17	7,21	13 080	11 000	8650
1300	11,04	9,31	7,25	14 350	12 100	9420
1400	11,17	9,46	7,28	15 640	13 250	10 190
1500	11,3	9,69	7,32	16 950	14 440	10 980
1600	11,42	9,8	7,36	18 270	15 680	11 780
1700	11,53	9,99	7,40	19 610	16 980	12 590
1800	11,64	10,19	7,45	20 950	18 340	13 410
1900	11,74	10,40	7,49	22 300	19 760	14 240
2000	11,83	10,62	7,54	23 660	21 240	15 090
2100	11,92	10,85	7,59	25 020	22 790	15 950
2200	11,99	11,09	7,65	26 390	24 410	16 820
2300	12,07	11,35	7,70	27 750	26 100	17 710
2400	12,13	11,62	7,76	29 120	27 880	18 620
2500	12,19	11,89	7,82	30 480	29 730	19 550
2600	12,24	12,18	7,88	31 830	31 670	20 490
2700	12,29	12,45	7,94	33 170	33 690	21 440
2800	12,32	12,79	8,01	34 510	35 810	22 420
2900	12,35	13,11	8,07	35 820	38 030	23 410
3000	12,38	13,44	8,14	37 140	40 320	24 420

Температура в °C	Теплоемкость в ккал/м³			Теплосодержание в ккал/м³		
	CO ₂ , SO ₂	H ₂ O	H ₂ , N ₂ CO, O ₂	CO ₂ , SO ₂	H ₂ O	H ₂ , N ₂ CO, O ₂
1000	0,473	0,398	0,319	473,00	398,00	318,98
1100	0,48	0,403	0,320	527,84	443,48	352,36
1200	0,486	0,409	0,323	583,89	480,82	386,12
1300	0,493	0,415	0,323	640,45	539,95	420,29
1400	0,499	0,422	0,325	698,06	591,11	454,89
1500	0,504	0,430	0,327	756,37	644,38	489,95
1600	0,510	0,437	0,328	815,32	699,90	525,51
1700	0,515	0,446	0,330	874,84	757,83	561,59
1800	0,519	0,455	0,332	934,80	818,31	598,21
1900	0,524	0,464	0,334	995,15	881,66	635,40
2000	0,528	0,474	0,337	1055,8	947,70	673,20
2100	0,532	0,484	0,339	1116,6	1016,8	711,63
2200	0,535	0,495	0,341	1177,5	1089,1	750,71
2300	0,538	0,506	0,344	1238,4	1164,8	790,48
2400	0,541	0,518	0,346	1299,2	1243,9	830,95
2500	0,544	0,531	0,349	1359,9	1326,5	872,18
2600	0,546	0,544	0,352	1420,3	1413,0	914,15
2700	0,548	0,557	0,354	1480,3	1503,5	956,94
2800	0,550	0,571	0,357	1539,9	1597,9	1000,50
2900	0,552	0,584	0,360	1600,8	1693,6	1044,0
3000	0,553	0,598	0,363	1659,0	1794,0	1089,0

Таблица 2

Характеристика пожарной опасности газов [17]

А. Определенные химические соединения

Наименование газов	Формула	Плотность по отношению к воздуху	Температура самовоспламенения в °C	Пределы воспламенения в объемных %	
				нижний	верхний
Ацетилен	C ₂ H ₂	0,9	335	2,5	80,0
Аммиак	NH ₃	0,58	651	15,5	27,0
Бутан	C ₄ H ₁₀	2,0	490	1,86	8,41
Бутилен	C ₄ H ₈	1,93	485	1,70	9,00
Водород	H ₂	0,069	530	4,0	74,2
Метан	CH ₄	0,55	550	5,0	15,0
Оксид углерода	CO	0,97	610	12,5	74,2
Оксид этилена	C ₂ H ₄ O	1,5	429	3,0	80,0
Оксид пропилена	C ₃ H ₆ O	2,0	400	2,0	22,0
Пропан	C ₃ H ₈	1,5	530	2,37	9,5
Пропилен	C ₃ H ₆	1,44	510	2,0	11,1
Сероводород	H ₂ S	1,17	290	4,0	45,5
Этан	C ₂ H ₆	1,03	530	3,22	12,45
Этилен	C ₂ H ₄	0,97	540	2,75	28,6

Б. Смеси газов

Наименование газов	Средний состав газа в объемных %						Температура самовоспламенения в °С	Пределы воспламенения в %	
	CO	CO ₂	N ₂	H ₂	CH ₄	C _n H _m		нижний	верхний
Природные газы:									
саратовский	—	—	3,3	—	94,0	2,5	550—750	3,8	13,2
дашавский	—	—	1,2	—	97,9	0,8			
ухтинский	—	0,2	5,6	—	93,0	1,2			
бугурусланский . .	—	0,2	14,5	—	76,7	7,6			
Доменные газы:									
древесно-угольных печей	27,0	12,0	51,4	8,0	1,6	—	500—600	35	74
коксовых печей . .	28,0	10,5	58,5	2,7	0,3	—			
Генераторные газы:									
из кускового топлива							450—550	17	70
антрацит донецкий торф	27,5	5,5	53,0	13,5	0,5	—			
древесина (щепа) .	28,0	8,0	45,5	15,0	3,0	0,4			
	29,0	6,5	47,1	14,0	3,0	0,4			
Водяной газ:									
из кокса	37,5	6,5	5,5	50,0	0,5	—	500—600	7—12	66—72
из антрацита . . .	38,5	6,7	6,3	48,0	0,5	—			
Коксовый газ	6,8	2,8	7,8	58,0	22,5	2,1	640	4,4	34
Газ пиролиза нефти .	0,8	0,5	0,2	14,0	41,0	43,0	450	4,7	33

Таблица 3

Характеристика пожарной опасности жидкостей [20]

Наименование жидкости	Удельный вес d_4^{20}	Температура самовоспламенения в °С	Температурные пределы воспламенения в °С		Концентрационные пределы воспламенения в объемных %	
			нижний (т-ра вспышки)	верхний	нижний	верхний
Анилин	1,025	620	70	90	1,31	4,2
Ацетон	0,794	610	—20	+6	2,6	12,2
Бензол	0,880	625	—14	+12	1,1	6,8
Бензин автомобильный А-74	0,730	300	—36	—7	0,79	5,16
Бензин автомобильный А-66	0,728	255	—39	—8	0,76	5,03
Бензин авиационный Б-70	0,745	300	—34	—4	0,79	5,16
Бензин Б 91/115	0,729	435	—38	+5	—	—

Наименование жидкости	Удель- ный вес d_{4}^{20}	Темпе- ратура самовос- пламене- ния в °C	Температурные пределы вос- пламенения в °C		Концентрацион- ные пределы вос- пламенения в объемных %	
			нижний (т-ра вспышки)	верх- ний	нижний	верхний
Бензин авиационный						
Б-100	0,728	474	-34	-4	0,98	5,
Бензин «Галоша»	0,722	350	-17	+10	1,1	5,4
Бензин мото, стабильный	0,798	370	-27	+3	0,96	4,96
Керосин осветительный	0,810	265	+45	+86	—	—
Керосин осветительный	0,834	250	+57	+87	1,4	7,5
Керосин тракторный	0,819	260	+26	+65	—	—
Керосин тракторный	0,809	290	+4	+35	—	—
Кислота уксусная лед	1,049	500	+32	+60	3,1	12,0
Ксилол (смесь изомеров)	0,972	545	+80	+103	1,0	5,3
Лигроин	0,769	380	+2	+34	1,4	6,0
Масло касторовое	0,962	460	220	—	—	—
Масло конопляное	0,922— 0,932	410	229	—	—	—
Масло подсолнечное II с.	0,913	370	204 нет	229	—	—
Масло соевое	0,960	460	до 140° вскипает при 140°			
Масло хлопковое	0,919	380	219	240	—	—
Масло авиационное						
МК-22	0,901	380	+228	+254	—	—
Масло автотракторное						
АК-10 (автол-10)	0,930	340	+154	+193	—	—
Масло вазелиновое	0,930	340	+187	+225	—	—
Масло висциновое	0,900	385	+143	+171	—	—
Масло зеленое	0,965	450	+50	+100	—	—
Масло индустриальное						
«20»	0,914	320	+138	+154	—	—
Масло соляровое	0,892	360	+116	+147	—	—
Масло трансформаторное	0,877	300	+122	+163	—	—
Масло турбинное «22»	0,900	400	+148	+182	—	—
Масло цилиндрическое «11»	0,927	350	+170	+210	—	—
Мазут флотский «12»	0,929	390	+106	+133	—	—
Мазут флотский «20»	0,935	385	+124	+145	—	—
Спирт амиловый-изо	0,816	355	+37	+62	1,07	5,0
Спирт бензиловый	1,05	400	+87	+145	1,0	15,5
Спирт бутиловый-н	0,814	410	+31	+60	1,52	7,9
Спирт бутиловый-изо	0,820	555	+26	+50	1,89	7,3
Спирт метиловый	0,795	500	+7	+39	6,0	34,7
Спирт пропиловый-н	0,803	370	+20	+53	2,02	13,55
Спирт пропиловый-изо	0,785	420	+8	+37	2,25	11,65
Спирт этиловый	0,790	465	+11	+40	3,3	18,4
Скипидар (масло тер- пентинное)	0,863	300	+32	+53	0,8	—
Толуол	0,862	530	0	+30	0,92	5,0
Хлорбензол	1,12	660	+25	+58	1,6	7,83
Этилбензол	0,862	420	+18	+45	0,9	3,9
Этилглицоль	1,114	380	+112	+124	3,8	6,35
Эфир диэтиловый	0,714	180	-45	+13	2,74	44,3
Эфир ацето-уксусный	1,023	340	+40	+65	0,37	1,22
Эфир уксусно-амиловый (изоамилацетат)	0,870	430	+3	+57	0,2	4,35

Наименование жидкости	Удель- ный вес d_4^{20}	Темпе- ратура самовос- пламе- нения в °C	Температурные пределы вос- пламенения в °C		Концентрацион- ные пределы вос- пламенения в объемных %	
			нижний (т-ра вспышки)	верх- ний	нижний	верхний
Эфир уксусно-бутиловый (бутилацетат)	0,870	450	+13	+48	2,27	14,7
Эфир уксусно-метиловый (метилацетат)	0,927	470	-15	+10	3,6	12,8
Эфир уксусно-этиловый (этилацетат)	0,881	400	+1	+31	3,55	16,8

Таблица 4

Характеристика пожарной опасности пылей (аэрозвеси) [37]

Наименование пылей	Технический анализ		Показатели пожаро- взрывоопасности	
	влажность в %	зольность в %	температура самовоспла- менения в °C	нижний предел воспламенения в г/м ³
Алюминий порошок	—	—	—	58,0
Антрацен	—	—	946	5,0
Гороховая мучка	9,43	4,15	750	32,8
Дифенил	—	—	900	12,6
Древесная мука	6,35	5,40	775	30,2
Жом свекловичный	11,41	4,98	775	27,7
Жмых льняной	8,75	7,62	850	30,2
Жмых подсолнечный	5,91	5,57	825	22,7
Жмых хлопчатниковый	8,16	6,68	750	22,7
Зерновые отходы, про- сяные	10,33	5,43	900	47,8
Зерновые отходы, пше- ничные	9,90	9,05	700	20,2
Зерновые отходы, ржа- ные	8,70	3,64	700	50,4
Камфара	—	—	850	10,1
Канифоль	—	0,05	900	5,0
Крахмал картофельный	17,80	3,35	—	40,3
Лигнин	4,8	1,0	775	30,2
Льняная костра	8,26	5,5	—	16,7
Мельничная пыль серая	8,05	16,50	800	17,6
Нафталин	5,50	2,10	—	2,5
Овсяная мучка	9,69	3,02	800	25,2
Овсяная лузга	—	—	666	22,7
Отруби пшеничные мел- кие	9,36	4,26	825	17,6
Отруби пшеничные круп- ные	—	—	825	45,4
Отруби ржаные	10,24	5,70	800	52,9

Наименование пылей	Технический анализ		Показатели пожаро- взрывоопасности	
	влажность в %	зольность в %	температура самовоспла- менения в °С	нижний пре- дел воспламе- нения в г/м³
Пшеничная мука . . .	11,05	1,49	825	35,3
Сахар свекловичный . . .	—	—	525	8,9
Сера, серный цвет . . .	—	—	575	2,3
Табачная пыль . . .	1,8	7,70	—	101,0
Торф фрезерный . . .	20,0	5,40	775	20,2
Цинковая пыль . . .	—	—	1000	800,0
Шеллак . . .	—	2,91	900	15,0
Ячменная мука . . .	11,28	2,54	750	32,8
Эбонитовая пыль . . .	—	—	860	7,6
Электронная пыль . . .	—	—	700	30,0

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ И ОТВЕТЫ

Задача № 1. Находим парциальное давление паров ацетона в смеси при 20°С:

$$\frac{553 \cdot 100}{79} = 700 \text{ мм рт. ст. (давление воздуха в смеси);}$$

$$760 - 700 = 60 \text{ мм рт. ст. (давление паров ацетона).}$$

По номограмме 40 мм давления паров ацетона соответствует температуре —10°С. Смесь необходимо охладить на 30°, давление паров при этом уменьшится на 60—40=20 мм рт. ст.

Задача № 2. После сжатия парциальное давление паров этилацетата изменилось на 59 мм рт. ст.

Задача № 3. $P=4 \text{ атм.}$

Задача № 4. $V_{\text{проц}} = 2,6\%$; $g=0,1 \text{ г/л.}$

Задача № 5. Концентрации равны.

Задача № 6. $V_{\text{проц}} = 9,4\%$.

Задача № 7. $V_{\text{проц}} = 2\%$.

Задача № 8. Давление насыщенных паров бензола при 10° равно 46 мм рт. ст. (по номограмме).

Концентрация паров по формуле (8):

$$g = \frac{46 \cdot 78}{23,2 \cdot 760} = 0,203 \text{ г/л.}$$

Количество паров в резервуаре $0,203 \cdot 5000 = 1015 \text{ г.}$ Концентрация паров бензола в помещении: $1015 : (120-10) = 9,2 \text{ г/м}^3$.

Задача № 9. Давление насыщенных паров сероуглерода при 10° равно 200 мм рт. ст.

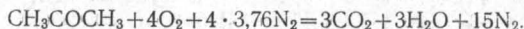
Концентрация паров равна:

$$g = \frac{200 \cdot 76}{23,2 \cdot 760} = 0,862 \text{ г/л.}$$

Количество паров в объеме бочки $0,862 \cdot 200 = 172,4 \text{ г.}$

Объем взрывчатой смеси: $172,4 : 32 = 5,37 \text{ м}^3$.

Задача № 10. Реакция горения ацетона в воздухе:



Объем килограммолекулы воздуха при 20° и 760 мм рт. ст. равен $V_l = 24 \text{ м}^3$. Молекулярный вес ацетона 58.

Согласно реакции горения, для горения 58 кг ацетона требуется $19 \cdot 24 \text{ м}^3$ воздуха. Следовательно, для горения 5 кг ацетона необходимо:

$$\frac{5 \cdot 19 \cdot 24}{58} = 39,3 \text{ м}^3 \text{ воздуха.}$$

Задача № 11. Для горения 1 кг древесины необходимо воздуха:

$$V_{\text{возд}} = 0,269 \left(\frac{48}{3} + 5 - \frac{40}{8} \right) = 0,269 \cdot 16 = 4,3 \text{ м}^3.$$

Для горения 8 кг древесины:

$$4,3 \cdot 8 = 34,4 \text{ м}^3.$$

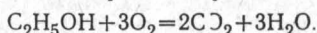
При 15° и 760 мм рт. ст. объем воздуха будет составлять:

$$V_t = \frac{34,4 (15 + 273)}{273} = 36,2 \text{ м}^3.$$

Задача № 12. Воздух содержит 21% кислорода. Если после горения в помещении осталось 15% кислорода, то, следовательно, в горении участвовало $21 - 15 = 6\%$ кислорода, что составляет:

$$\frac{50 \cdot 6}{100} = 3 \text{ м}^3.$$

Согласно уравнению реакции горения спирта:



В 3 м³ кислорода может сгореть спирта:

$$\frac{46 \cdot 3}{22,4 \cdot 3} = 2,05 \text{ кг}.$$

Задача № 13. По формуле (12) определяем объем воздуха, необходимый для горения 1 кг древесины:

$$V_{\text{возд}} = 0,269 \left(\frac{46}{3} + 6 - \frac{37}{8} \right) = 4,49 \text{ м}^3.$$

На горение 10 кг древесины с учетом коэффициента α необходимо воздуха $10 \cdot 4,49 \cdot 1,4 = 62,86 \text{ м}^3$.

Кратность обмена воздуха $62,86 : 40 = 1,57$.

Задача № 14. Горение полное. Избыток воздуха 1,11 м³.

Задача № 15. Коэффициент избытка воздуха 2,97.

Задача № 16. 5,15 кг или 0,0103 м³ древесины.

Задача № 17. 3892 м³ воздуха.

Задача № 18. Количество воздуха, необходимое для горения 1 кг угля:

$$V_{\text{возд}} = 0,269 \left(\frac{69,8}{3} + 4,6 + \frac{1,2}{8} - \frac{8,2}{8} \right) = 7,26 \text{ м}^3$$

Действительное количество воздуха $7,26 \cdot 1,6 = 11,61 \text{ м}^3$.

Избыток воздуха $11,61 - 7,26 = 4,35 \text{ м}^3$.

Пользуясь данными табл. 12, определяем количество и состав продуктов горения.

Наименование	CO ₂ м ³	N ₂ м ³	SO ₂ м ³	O ₂ м ³
При горении С	$1,86 \cdot 0,698 = 1,298$	$7 \cdot 0,698 = 4,886$	—	—
При горении Н	—	$21 \cdot 0,046 = 0,966$	—	—
При горении S	—	$2,63 \cdot 0,012 = 0,031$	$0,7 \cdot 0,012 = 0,0084$	—
Азот за счет кислорода в угле	—	$-(2,632 \times 0,082) = -0,215$	—	—

Наименование	CO ₂ м ³	N ₂ м ³	SO ₂ м ³	O ₂ м ³
Азот в избытке воздуха	—	$\frac{4,35 \cdot 79}{100} = 3,436$	—	—
Кислород в избытке воздуха	—	—	—	$\frac{4,35 \cdot 21}{100} = 0,9135$
	1,298	9,104	0,0084	0,9135

Количество продуктов горения:

$$1,298 + 9,104 + 0,0084 + 0,9135 = 11,3239 \text{ м}^3.$$

Задача № 19. Количество продуктов горения 7,9 м³.

Состав: CO₂—11,59%, N₂—79,03%, O₂—9,38%.

Задача № 20. На основании данных табл. 13 определяем количество и состав сухих продуктов горения.

Наименование	CO ₂ м ³	N ₂ м ³
Окись углерода	1 · 0,4 = 0,4	1,88 · 0,4 = 0,752
Водород	—	1,88 · 0,5 = 0,94
Метан	1 · 0,005 = 0,005	7,52 · 0,005 = 0,0376
Углекислый газ в составе горючего газа .	0,045	—
Азот в составе горючего газа	—	0,05
	0,45	1,7796

Количество продуктов горения: 0,45 + 1,7796 = 2,23 м³.

Задача № 21. Коэффициент избытка воздуха определяем по количеству свободного кислорода в продуктах горения: 8,5 · 4,76 = 40,46 объемных частей воздуха (избыток воздуха).

На горение нефти пошло воздуха:

а) на горение углерода (по реакции $C + O_2 + 3,76N_2 = CO_2 + 3,76N_2$)
 $6,5 \times 4,76 = 30,94$ объемных частей воздуха:

б) на горение водорода:

$$\frac{85 - (8,5 \cdot 3,76 + 6,5 \cdot 3,76) 100}{79} = 36,2 \text{ объемных частей воздуха.}$$

Всего воздуха: 30,94 + 36,2 = 67,14 объемных частей.

Действительное количество воздуха 40,46 + 30,94 + 36,2 = 107,6 объемных частей.

Коэффициент избытка воздуха:

$$\alpha = \frac{107,6}{67,14} = 1,6.$$

Количество весовых частей углерода в нефти (табл. 12): $6,5 : 1,86 = 3,49$ весовых частей углерода.

Количество азота в объеме воздуха, пошедшего на горение водорода:
85— $(8,5 \cdot 3,76 + 6,5 \cdot 3,76) = 28,6$ объемных частей азота.

Количество весовых частей водорода в нефти $28,6 : 21,0 = 1,36$.

Состав нефти: углерода $\frac{3,49 \cdot 100}{3,49 + 1,36} = 72\%$; водорода $100 - 72 = 28\%$.

Задача № 22. $L_{\text{возд}} = 889,4$ г. Состав пыли: C—52,2%, O_2 —34,76%, H_2 —13,04%.

Задача № 23. $a = 1,7$.

Задача № 24. 0,92 кг ацетона.

Задача № 25. 56,2 кг клеенки.

Задача № 26. Пользуясь данными табл. 15, пишем:

$$Q = 0,31 \cdot 3045,5 + 0,003 \cdot 9410,7 + 0,02 \cdot 2580,8 = 1023,9 \text{ ккал/м}^3.$$

Задача № 30. $Q = 10446,1$ ккал/кг.

Задача № 31. Содержание углерода в каменном угле: $1,3 : 1,86 = 0,6989$ кг, или 69,89%.

Содержание водорода $0,52 : 11,2 = 0,0464$ кг, или 4,64%. Содержание кислорода в каменном угле определяем по количеству воздуха, необходимого для горения.

Избыток воздуха: $1 + 3,76 = 4,76$ м³.

Объем воздуха, необходимый для горения, $4,76 : 0,65 = 7,323$ м³. Содержание кислорода:

$$V_{\text{возд}} = 0,269 \left(\frac{69,89}{3} + 4,64 - \frac{x}{8} \right) = 7,323 \text{ м}^3; x = 5,65\%.$$

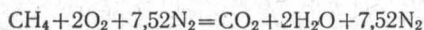
Теплотворная способность:

$$Q_v = 81,0 \cdot 69,89 + 4,64 \cdot 300 - 26 \cdot 5,65 = 6906,1 \text{ ккал/кг}.$$

Задача № 32. $Q = 5272,9$ ккал/м³.

Задача № 33. Теплота горения метана 210,8 ккал/г·моль (табл. 15).

Количество и состав продуктов горения 1 г·моля метана определяем по реакции:



CO_2 — 1 г·моль

H_2O — 2 г·моль

N_2 — 7,52 г·моль

Избыток воздуха $0,5 \cdot 9,52 = 4,76$ г·моль

Всего 15,28 г·моля,

Теплосодержание 1 г·моля продуктов горения равно:

$$210,8 : 15,28 = 13,79 \text{ ккал}.$$

Найденное теплосодержание продуктов горения соответствует теплосодержанию азота при 1800° (табл. 1 приложений). Так как в продуктах горения присутствуют, кроме азота, углекислый газ и влага, теплосодержание которых выше теплосодержания азота, то истинная температура горения должна быть ниже 1800°. Для нахождения истинной температуры горения определяем вначале теплосодержание продуктов горения при 1800°;

CO_2 — $1 \cdot 20,95 = 20,95$ ккал/г·моль

H_2O — $2 \cdot 18,34 = 36,68$ "

N_2 и воздуха — $12,28 \cdot 13,41 = 164,67$ "

Всего 222,3 ккал/г·моль

Так как теплосодержание продуктов горения при 1800° выше теплоты горения метана, то температура горения должна быть несколько ниже 1800°. При-

нимаем температуру горения метана 1700° и определяем теплосодержание продуктов горения при этой температуре:

$$\text{CO}_2 - 1 \cdot 19,61 = 19,61 \text{ ккал/г} \cdot \text{моль}$$

$$\text{H}_2\text{O} - 2 \cdot 19,98 = 33,96 \quad " \quad "$$

$$\text{N}_2 \text{ и воздуха} - 12,28 \cdot 12,59 = 154,6 \quad " \quad "$$

$$\text{Всего} - 208,17 \text{ ккал/г} \cdot \text{моль}$$

Истинную температуру горения метана находим из пропорции: при изменении температуры продуктов горения на 100° теплосодержание их изменяется на $222,3 - 208,17 = 14,13$ ккал, а при изменении на X° — на $210,8 - 208,17 = 2,63$ ккал.

$$X = \frac{100 \cdot 2,63}{14,13} = 20^{\circ};$$

$$T = 1700^{\circ} + 20^{\circ} = 1720^{\circ}.$$

Задача № 34.

$$Q = 3045,5 \cdot 0,35 + 2580,8 \cdot 0,5 + 9410,7 \cdot 0,04 = 2732,75 \text{ ккал/м}^3$$

Избыток воздуха

$$\left(\frac{2 \cdot 4 + 0,5 \cdot 35 + 0,5 \cdot 50}{21} \right) 0,5 = 1,2 \text{ м}^3.$$

Состав продуктов горения

Наименование	N ₂ и воздух в м ³	CO ₂ в м ³	H ₂ O в м ³
Окись углерода	$1,88 \cdot 0,35 = 0,658$	$1 \cdot 0,35 = 0,35$	—
Водород	$1,88 \cdot 0,5 = 0,94$	—	$1 \cdot 0,5 = 0,5$
Метан	$7,52 \cdot 0,04 = 0,3$	$1 \cdot 0,04 = 0,04$	$1 \cdot 0,3 = 0,08$
Азот в водяном газе	0,06	—	—
Углекислый газ в водяном газе	—	0,05	—
Избыток воздуха	1,2	—	—
Итого	3,158	0,44	0,58

Всего продуктов горения: $3,158 + 0,44 + 0,58 = 4,178 \text{ м}^3$. Теплосодержание 1 м^3 продуктов горения: $2732,75 : 4,178 = 654 \text{ ккал/м}^3$.

Принимаем температуру горения 1700° и определяем теплосодержание продуктов горения:

$$\text{CO}_2 - 0,44 \cdot 874,84 = 384,93 \text{ ккал}$$

$$\text{H}_2\text{O} - 0,58 \cdot 757,88 = 439,57 \quad "$$

$$\text{N}_2 \text{ и воздуха} - 3,158 \cdot 561,59 = 1773,50 \quad "$$

$$\text{Всего} - 2598,00 \text{ ккал}$$

Найденное теплосодержание меньше теплотворной способности газа. Поэтому истинная температура горения выше 1700° . Принимаем температуру горения 1800° и определяем теплосодержание продуктов горения:

$$\text{CO}_2 - 0,44 \cdot 934,8 = 411,3 \text{ ккал}$$

$$\text{H}_2\text{O} - 0,58 \cdot 818,3 = 474,6 \quad "$$

$$\text{N}_2 \text{ и воздуха} - 3,158 \cdot 598,2 = 1889,1 \quad "$$

$$\text{Всего} - 2775,6 \text{ ккал}$$

Истинная температура горения определяется интерполяцией:

$$\begin{aligned} \text{на } 10^\circ & \dots \dots \dots (2775 - 2598) = 177 \text{ ккал} \\ t & \dots \dots \dots (2775 - 2732,75) = 42,25 \text{ ккал} \end{aligned}$$

$$t = \frac{100 \cdot 42,25}{177} = 23^\circ;$$

$$T = 1800 - 23 = 1777^\circ.$$

К главе VI

Задача № 1. $V_{\text{проц}} = 1,87\%$; $g = 0,056 \text{ г/л}$.

Задача № 2. $V_{\text{проц}} = 10,7\%$; $g = 0,34 \text{ г/л}$.

Задача № 3. 1 м^3 водяного газа имеет горючих компонентов:

$$0,5 + 0,48 = 0,98 \text{ м}^3.$$

В объеме содержится водорода $\frac{0,5 \cdot 100}{0,98} = 51\%$ и окиси углерода $100 - 51 = 49\%$.

Беря нижние пределы взрыва водорода и окиси углерода в табл. 2 приложений, определяем нижний предел взрыва водяного газа по формуле (29):

$$H = \frac{100}{\frac{51}{4} + \frac{49}{12,5}} = 6\%.$$

Выражаем состав водяного газа в весовых процентах при 20° : водорода $\frac{2 \cdot 0,5}{24} = 0,0416 \text{ г}$; окиси углерода $\frac{28 \cdot 0,48}{24} = 0,56 \text{ г}$.

Вес смеси $0,0416 + 0,56 = 0,6016 \text{ г}$.

Весовые проценты: окиси углерода $\frac{0,56 \cdot 100}{0,6016} = 93\%$; водорода $100 - 93 = 7\%$.

Вычисляем нижний предел взрыва в г/м^3 .

$$H' = \frac{100}{\frac{92}{145} + \frac{7}{3,4}} = 37 \text{ г/м}^3 \text{ или } 0,037 \text{ г/л}.$$

Задача № 4. $H' = 0,0187 \text{ г/л}$.

Задача № 5. В летнее время концентрация взрывчатая, в зимнее — нет.

Задача № 6. В летнее время концентрация является безопасной от взрыва, а в зимнее — взрывчатой.

Задача № 7. Концентрация паров этилового спирта с диэтиловым эфиром при 24° превышает верхний предел взрыва смеси, следовательно она не является взрывчатой.

Задача № 8. Вычисляем количество растворителя, выделяемого в машине в течение часа:

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 - 2,05 \cdot 2,6 = 6,5 \text{ кг}$$

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - 2,05 \cdot 2,6 = 5,33 \text{ кг}$$

$$\text{CH}_3\text{COOCH}_3 - 0,08 \cdot 2,6 = 0,208 \text{ кг}$$

$$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} - 0,08 \cdot 2,6 = 0,208 \text{ кг}$$

$$\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9 - 0,02 \cdot 2,6 = 0,052 \text{ кг}$$

$$\text{Всего} - 12,298 \text{ кг}$$

Вычисляем весовые проценты компонентов в смеси:

$$\text{этилового эфира } \frac{6,5 \cdot 100}{12,298} = 52,85\%;$$

$$\text{этилового спирта } \frac{5,33 \cdot 100}{12,298} = 43,34\%;$$

$$\text{метилацетата } \frac{0,208 \cdot 100}{12,298} = 1,69;$$

пропилового спирта 1,69%;

бутилацетата 100 — (52,85 + 43,34 + 1,69 + 1,69) = 0,43%.

Нижние пределы воспламенения всех веществ даны в табл. 3 приложений. Вычисляем нижний предел воспламенения смеси по формуле (29):

$$H = \frac{100}{\frac{52,85}{38,6} + \frac{43,34}{50} + \frac{1,69}{133} + \frac{1,69}{63,7} + \frac{0,43}{83}} = 43,8 \text{ г/м}^3.$$

Допускаемая концентрация в воздуховодах равна $43,8 \cdot 0,5 = 21,9 \text{ г/м}^3$.

Количество воздуха, подаваемого в машину в час: $12298 : 21,9 = 561,5 \text{ м}^3$.

Задача № 15. Вычисляем количество кислорода и азота в смеси: кислорода $\frac{(100 - 3) \cdot 21}{100} = 20,37\%$; азота $97 - 20,37 = 76,63\%$.

Если количество смеси принять равным 1 молю, то состав ее будет: $\text{C}_2\text{H}_2 - 0,03 \text{ моля}$, $\text{O}_2 - 0,2037 \text{ моля}$, $\text{N}_2 - 0,7663 \text{ моля}$.

При горении 0,03 моля ацетилена выделится тепла:

$$310 \text{ ккал} \cdot 0,03 = 9300 \text{ ккал.}$$

Значение внутренней энергии исходной смеси при 300°K принимаемым равным 1489 ккал/моль. Следовательно, $Q = 9300 + 1489 = 10789 \text{ ккал}$.

При горении 0,03 моля ацетилена, согласно реакций, образуется 0,06 моля CO_2 и 0,03 моля H_2O . При этом расходуется: $0,06 + 0,015 = 0,075 \text{ моля}$ кислорода.

Следовательно, состав продуктов горения будет: $\text{CO}_2 - 0,06 \text{ моля}$; $\text{O}_2 - (0,2037 - 0,075) = 0,1287 \text{ моля}$; $\text{H}_2\text{O} - 0,03 \text{ моля}$; $\text{N}_2 - 0,7663 \text{ моля}$.

Принимаем температуру взрыва 1800°K , тогда внутренняя энергия продуктов горения будет:

$$\text{CO}_2 - 0,06 \cdot 17698 = 1061,8 \text{ ккал}$$

$$\text{H}_2\text{O} - 0,03 \cdot 13655 = 409,6 \text{ „}$$

$$\text{O}_2 - 0,1287 \cdot 10852 = 1396,7 \text{ „}$$

$$\text{N}_2 - 0,7663 \cdot 10207 = 7821,6 \text{ „}$$

$$\text{Всего} - 10689,7 \text{ ккал}$$

Поскольку внутренняя энергия продуктов горения близка к внутренней энергии взрывчатой смеси, принимаем температуру взрыва 1800°K . Вычисляем давление при взрыве:

$$n = 0,03 + 0,2037 + 0,7663 = 1 \text{ моль};$$

$$m = 0,06 + 0,03 + 0,1287 + 0,7663 = 1 \text{ моль};$$

$$P_{\text{взр}} = \frac{1 \cdot 1800}{300} \frac{1}{1} = 6 \text{ атм.}$$

Задача № 22. Решение производим по формуле (30). Значение D находим в табл. 55:

$$P_{\text{пар}} = \frac{0,0084}{0,0589 \cdot 7,5} 782 = 14,9 \text{ мм рт. ст.}$$

Найденной упругости пара соответствует температура 46° (по номограмме). Следовательно, температура вспышки амилового спирта 46° .

Задача № 23. Температура вспышки 28° .

Задача № 24. Температура вспышки — 54° .

Задача № 25. Вычисленная температура вспышки бензола равна -14° , следовательно при -10° произойдет вспышка.

ДЕМОНСТРАЦИОННЫЕ ОПЫТЫ

Многие явления и процессы, рассматриваемые в настоящем учебном пособии, можно продемонстрировать, используя простейшую аппаратуру и несложные приспособления.

Опыты к главе I

Величину давления насыщенного пара жидкости можно показать на следующем опыте.

Опыт 1. В небольшую пробирку 1 из тонкого стекла наливают 2—3 см³ диэтилового эфира или ацетона. Пробирку плотно закрывают пробкой и осторожно

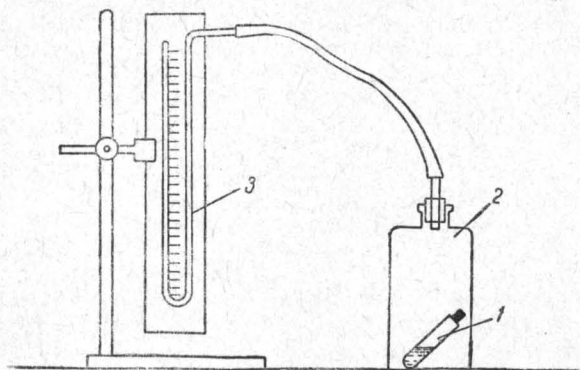


Рис. 110. Прибор для демонстрации давления насыщенного пара жидкости:

1 — пробирка с эфиром; 2 — бутылка; 3 — ртутный манометр.

опускают в бутылку 2 емкостью 0,5—0,6 л. Затем ее закрывают пробкой, соединенной резиновой трубкой с ртутным манометром (рис. 110) и встряхиванием разбивают пробирку. Жидкость, выливаясь из пробирки, быстро испаряется, и за счет образовавшегося пара давление в бутылке повышается, что отмечается по повышению столба ртути в манометре 3.

Во внутреннем объеме (в зоне паров и газов) диффузионного пламени горение не происходит. Отсутствие горения в этой зоне пламени можно продемонстрировать на следующих опытах.

Опыт 2. В плоский сосуд 1 диаметром 5—6 см (см. рис. 11) наливают горючую жидкость и зажигают ее. Когда жидкость разгорится снизу, к краю сосуда подносят горящую лучину 2. Продукты сгорания от лучины огибают край сосуда и движутся вверх. В месте движения потока продуктов сгорания кисло-

род воздуха к зоне горения не поступает, и зона горения отсутствует. В образовавшееся отверстие можно видеть, что горение в зоне паров и газов отсутствует и что зона горения, видимая нами по ее свечению, представляет собой тонкий газовый слой.

Опыт 3. В это же пламя помещают лучинку так, чтобы концы ее находились вне пламени. Когда лучинка начнет обугливаться или загорится, ее вынимают из пламени и тушат. По обуглившимся местам лучинки видно, что горение паров жидкости происходит только в зоне горения, а внутри пламени горения нет.

Опыт 4. Вместо лучинки внутрь пламени помещают головку спички. Соломка спички будет обугливаться в месте прохождения ее через зону горения, а головка спички, находящаяся в зоне паров и газов, не загорится. Это также показывает, что внутри факела горение отсутствует и температура в зоне паров и газов низкая.

Цвет пламени горящих веществ зависит от присутствия в нем твердых частиц других веществ.

Опыт 5. В три фарфоровые чашки наливают по 2 см^3 метилового спирта и поджигают его. Пламя во всех чашках одинакового цвета (синее), плохо различимое на дневном свете. В одну из чашек на штателе вносят небольшое количество хлористой меди. Пламя при этом окрашивается в ярко-зеленый цвет. В другую чашку помещают такое же количество азотнокислого стронция. При помешивании в чашке стеклянной палочкой пламя окрашивается в карминно-красный цвет. Таким образом, слабо-синее пламя метилового спирта можно окрасить в другие цвета путем введения в него твердых частиц других веществ.

Опыты к главам II и III

При нагревании горючих веществ в воздухе происходят окисление их и самовоспламенение.

Опыт 6. В тигельную печь (рис. 111), предварительно нагретую до 300°C , вводят $0,25 \text{ см}^3$ горючего вещества с характерным, известным всем запахом, например, изоамилацетат.

В печи жидкость испаряется, пары ее смешиваются с воздухом и, нагретшись до 300° , окисляются. В процессе окисления образуются кислоты, альдегиды и другие продукты, которые легко обнаруживаются по резкому, совершенно отличному от изоамилацетата запаху. Таким образом, подтверждается, что при температуре ниже температуры самовоспламенения происходит окисление горючих веществ.

Окисление сопровождается выделением тепла, что можно наблюдать в следующем опыте.

Опыт 7. В тигельную печь (рис. 111) вместо термометра вводят термопару из тонких проволок. Спай термопары устанавливают на расстоянии $0,5 \text{ см}$ от дна. Печь нагревают. Когда температура в печи достигает $200\text{--}210^\circ$, вводят через отверстие в крышке $0,25 \text{ см}^3$ бензина с помощью стеклянной трубочки, на которой нанесены риски для взятия различного объема жидкости. Наблюдая за стрелкой гальванометра, можно заметить, что она после ввода в печь бензина сначала пойдет в сторону понижения температуры, а затем быстро — в сторону повышения. Достигнув температуры, значительно большей температуры печи, стрелка медленно возвращается в первоначальное положение.

Повышение температуры смеси выше температуры печи происходило за счет превышения выделения тепла в смеси над теплоотводом. Когда q_1 стало равным q_2 , стрелка приостановилась и после снижения скорости реакции и вы-

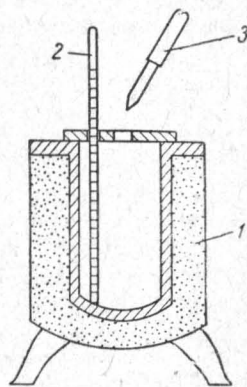


Рис. 111. Тигельная печь для проведения опытов по окислению смеси паров с воздухом:

1 — тигельная печь; 2 — термометр; 3 — пипетка с испытуемой жидкостью.

деления тепла вернулась в первоначальное положение. При более высокой температуре печи после введения в нее этого же количества бензина может произойти самовоспламенение смеси паров бензина с воздухом. Это можно наблюдать в следующем опыте.

Опыт 8. Тигельную печь с введенной в нее термопарой нагревают до температуры 260—270°. Спай термопары устанавливают на дно печи так, чтобы вводимая в печь горячая жидкость не касалась его. С помощью стеклянной трубочки вводят 0,25 см³ бензина. Испаряясь, бензин образует смесь паров с воздухом, которая, нагреваясь до температуры стенок печи (260—270°), окисляется и выделяет тепло. За счет выделяемого тепла смесь самонагревается, что можно видеть по движению стрелки гальванометра в сторону высоких температур (выше 260—270°). Через несколько секунд смесь нагревается до температуры горения, появляются пламя и хлопок. Это произошло самовоспламенение смеси паров бензина с воздухом.

Изменения температуры самовоспламенения веществ от их объема можно проследить на следующем опыте.

Опыт 9. Тигельные печи № 2 и № 3 нагревают до температуры 300°. Объем тигля печи № 2 равен 0,25 л, а печи № 3 — 0,75 л. Для того чтобы образовались одинаковые концентрации горючего в печах, в печь № 2 вводят одну каплю бензина, а в печь № 3 — три капли. Хотя концентрация паров бензина в обеих печах одинакова, самовоспламенение при температуре 300° происходит только в печи № 3, где отношение поверхности теплоотвода на единицу объема смеси меньше. Не выключая печь № 2 из электрической сети, ее продувают и при повышении температуры на 10° вводят каплю бензина.

Так повторяют до тех пор, пока не произойдет самовоспламенение смеси. Сравнивая полученные температуры самовоспламенения бензина, можно видеть, что чем больше объем горючего вещества, тем ниже температура его самовоспламенения.

Температура самовоспламенения горючих веществ изменяется также от концентрации их в воздухе. Чем ниже концентрация, тем выше температура самовоспламенения смеси.

Опыт 10. Тигельную печь нагревают до температуры 260—270° и вводят 0,25 см³ бензина. Через несколько секунд происходит самовоспламенение смеси паров бензина с воздухом, что проявляется выбросом из печи пламени. Не выключая печь из электрической сети, ее продувают и вводят при помощи пипетки новую порцию бензина в количестве только двух капель. Самовоспламенение паров бензина в этом случае не происходит. Повторяя опыт через каждые 10°, находят температуру печи, при которой происходит самовоспламенение паров бензина при вводе в печь двух капель бензина. Эта температура будет 320—330°.

Из горючих жидкостей очень низкой температурой самовоспламенения обладает сероуглерод. Об этом можно судить из следующего опыта.

Опыт 11. В одну фарфоровую чашку наливают сероуглерод, в другую — бензин. На пламени спиртовки нагревают стеклянную палочку в течение 1 мин. и подносят ее к поверхности бензина, а затем сероуглерода. При этом бензин не загорается, а сероуглерод загорится. Это свидетельствует, что температура самовоспламенения у сероуглерода значительно ниже, чем у бензина.

Из горючих твердых веществ низкой температурой самовоспламенения обладает целлулоид.

Опыт 12. Целлулоид или киноленту нарезают мелкими кусочками и наполняют ими половину пробирки. Пробирку с целлулоидом помещают в стакан с расплавленным парафином, который нагревают на спиртовой или газовой горелке. По термометру, установленному в целлулоиде, наблюдают за его температурой. При температуре 160—180° происходит бурное сгорание целлулоида с выбросом из пробирки искр и пламени. Опыт показывает, что температура самовоспламенения целлулоида 160—180° (см. рис. 30).

Вещества, температура самовоспламенения которых ниже 25°, относятся к самовозгорающимся.

Опыт 13. Смешивают 3—4 г мелкого сухого кварцевого песка с 8 г магния в порошке. Смесь помещают в небольшой железный тигель и при помощи магнелиевой ленты поджигают. В результате энергично протекающей реакции образуется силицид магния Mg_2Si и смесь Si с MgO . Если теперь силицид магния поместить в чашку с соляной кислотой, то в результате реакции:

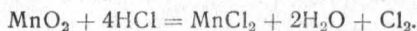


образуется водородистый кремний, который, выходя из жидкости и соприкасаясь с воздухом, загорается при обычной температуре.

Опыт 14. В пробирку наливают 1—1,5 мл сероуглерода и в него опускают кусочек белого фосфора величиной с горошину. Легким встряхиванием добиваются полного растворения фосфора. После его растворения в пробирку опускают свернутую в трубку фильтровальную бумагу. Длина бумажной трубки должна быть больше длины пробирки. Наклоняя пробирку, соприкасают раствор с фильтровальной бумагой до тех пор, пока раствор не будет поглощен ею. Вынув бумагу из пробирки, развертывают ее и дают испариться сероуглероду. На бумаге остается тонкий слой фосфора, который, энергично окисляясь, самовоспламеняется.

Опыт 15. Эксикатор наполняют нагретой водой и устанавливают в вытяжной шкаф, который затем закрывают. Взяв щипцами из банки кусочек натрия величиной с горошину, приподнимают немного створку вытяжного шкафа и опускают натрий в воду. После этого шкаф закрывают. Натрий энергично взаимодействует с водой, и выделяющийся водород через некоторое время самовоспламеняется. В некоторых случаях происходит взрыв смеси водорода с воздухом, что ведет к разбрызгиванию расплавленного натрия. Во избежание попадания расплавленного натрия на кожу опыт ведут в закрытом вытяжном шкафу.

Опыт 16. В небольшой цилиндр помещают 1 г двуокиси марганца и обливают ее соляной кислотой. Происходит выделение хлора:



Пока цилиндр наполняется хлором, берут пробирку с водой, опускают в нее кусочек карбида кальция и закрывают быстро пробкой с газоотводной трубкой. В результате взаимодействия карбида кальция с водой выделяется ацетилен:



Конец трубки, из которой выделяется ацетилен, опускают в цилиндр с хлором. Происходит самовозгорание ацетилена с образованием большого количества копоти.

Опыт 17. Получив в цилиндре хлор, как указано в опыте 16, опускают в него узкий листок фильтровальной бумаги, смоченной предварительно нагретым скипидаром.

Происходит самовозгорание скипидара в хлоре.

Опыт 18. На дно стакана насыпают слой песка в 2—3 см, на который устанавливают фарфоровую чашку со смесью равных объемов концентрированных серной и азотной кислот. Набрав в пипетку или тонкую стеклянную трубочку скипидар, медленно капают его в фарфоровую чашку. Скипидар воспламеняется, образуя большое количество сажи.

Аналогично проводят опыт с самовозгоранием этилового спирта. Спирт берется безводный.

Опыт 19. В железную чашку помещают 1 см³ перекиси натрия и капают на нее несколько капель концентрированной уксусной кислоты. Происходит самовозгорание. Если нет готовой перекиси натрия, ее можно приготовить путем сжигания натрия в воздухе. В железную чашку кладут кусочек натрия (0,5 см³),

предварительно высушив его фильтровальной бумагой. Чашку нагревают на спиртовке до самовоспламенения натрия. Когда натрий сгорит, в чашке остается перекись натрия, которую после остывания можно использовать для опыта.

Опыт 20. На листок бумаги насыпают $0,5 \text{ см}^3$ марганцевокислого калия, предварительно измельчив его. Набрав в пипетку глицерина или этиленгликоля, капают несколько капель на марганцевокислый калий. Быстро свернув бумагу, кладут ее на лист асбеста или песок в чашке. Через несколько секунд происходит самовозгорание глицерина или этиленгликоля.

Опыт 21. В металлическую или фарфоровую чашку помещают $0,5 \text{ г}$ хромового ангидрида. Набрав в пипетку метиловый спирт, капают несколько капель его на хромовый ангидрид. Происходит самовозгорание жидкости. Такой же опыт проводят с этиловым спиртом и уксусом.

Опыт 22. а) В фарфоровую чашку насыпают немного бертолетовой соли и капают на нее несколько капель концентрированной серной кислоты. Затем набирают в пипетку любую горючую жидкость и каплями наносят ее в фарфоровую чашку на смесь. Происходит бурное самовозгорание жидкости, иногда со взрывом, поэтому опыт нужно проводить в вытяжном шкафу.

Такой же опыт можно воспроизвести с перманганатом калия.

б) $5\text{--}10 \text{ г}$ измельченной бертолетовой соли смешивают на бумажке с равным количеством растертого в пудру сахара. Приготовленную смесь насыпают на асбестированную сетку и капают на нее из пипетки $1\text{--}2$ капли концентрированной серной кислоты. Происходит бурное самовозгорание смеси.

Способность нагретого тела воспламенить смесь горючего с воздухом зависит от его температуры и размеров. Чем больше размер нагретого тела (при одинаковой температуре), тем большей воспламеняющей способностью оно обладает.

Опыт 23. Два стеклянных шарика диаметром $0,5$ и $1,0 \text{ см}$ при помощи прикрепленных к ним тонких проволочек опускают в тигельную печь, нагретую до 200°C . Продержав шарики $6\text{--}7$ мин. в печи, вынимают меньший из них и быстро подносят его к поверхности сероуглерода, налитого в фарфоровую чашку. Воспламенение паров сероуглерода не происходит. При поднесении к сероуглероду большего шарика происходит воспламенение. Нагревают меньший шарик до 410°C и вновь подносят его к поверхности сероуглерода. Происходит воспламенение паров.

Опыты к главам VI и VII

Температурные пределы воспламенения позволяют быстро и правильно давать оценку взрываемости смеси воздуха с парами жидкостей, находящихся в емкостях (бочки, цистерны, резервуары и т. д.). Показательным в этом отношении является следующий опыт.

Опыт 24. Несколько бутылей емкостью $0,5 \text{ л}$ наполняют до половины легковоспламеняющимися жидкостями (например, метиловым или этиловым спиртом, уксусом, бензолом). Взяв бутыль с метиловым спиртом, измеряют термометром его температуру. Допустим, она будет 20°C . Согласно температурным пределам (см. табл. приложений), концентрация паров метилового спирта при этой температуре является взрывчатой. Для того чтобы убедиться в этом, зажигают спичку, зажимают ее щипцами и опускают в бутыль. Происходит взрыв, что подтверждает правильность определения взрывчатости смеси по температурным пределам взрываемости.

Точно так же проверяют взрывчатость смеси в других бутылках при той же температуре. В бутылках с уксусом и бензолом смеси паров не будут взрываться, так как температура жидкостей выше их верхнего температурного предела взрываемости. Поэтому при введении пламени в бутылки в верхней части их на некоторое время возникает диффузионное горение.

Аэрозвеси при движении по трубопроводам способны электризоваться. Это может привести к воспламенению их и взрыву.

Опыт 25. Собирают прибор, как указано на рис. 112. В бутылку 1 помещают 25—50 г предварительно высушенной пыли серы (серный цвет) или другой пыли и плотно закрывают пробкой. К стеклянной трубке 2 при помощи резиновой трубки присоединяют сосуд со сжатым воздухом. При открывании крана струя воздуха взвихряет пыль, и образовавшаяся аэрозоль, двигаясь по стеклян-

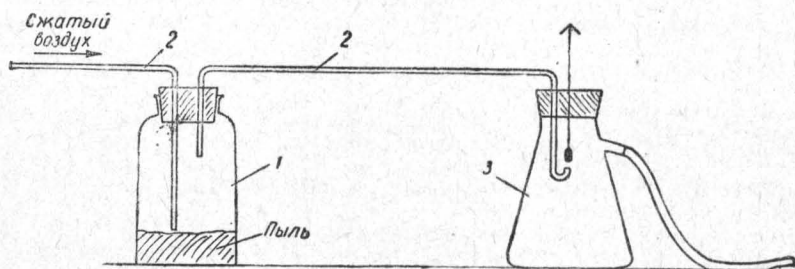


Рис. 112. Схема прибора для демонстрации электризации пыли:
1 — бутылка с пылью; 2 — стеклянные трубки; 3 — колба с электроскопом.

ной трубке, заряжается статическим электричеством. При выходе из трубки пылинки соприкасаются с шариком электроскопа и отдают ему свой заряд, при этом листочки электроскопа раздвигаются.

Опыты к главе X

Прекратить горение веществ можно путем смешения с негорючими веществами.

Опыт 26. В небольшую фарфоровую чашку наливают 1 см³ метилового спирта и 1 см³ воды. Перемешав смесь, ее поджигают и ведут наблюдения. Через некоторое время горение прекращается, хотя жидкость не вся выгорела. Опыт показывает, что в процессе горения смеси метилового спирта с водой спирт испаряется в большей степени и жидкая фаза обогащается водой. Когда ее стало в смеси очень много, горение прекратилось. Измерив объем оставшейся после горения жидкости, можно заметить, что он составляет около 50% первоначального объема смеси.

Горение прекращается также при охлаждении горящих веществ.

Опыт 27. В узкую, но высокую фарфоровую чашку наливают скипидар и поджигают его. Когда установится постоянная величина пламени, берут щипцами чашку и опускают в холодную воду так, чтобы она омывала стенки чашки. В результате охлаждения скипидара пламя уменьшается и зона горения приближается к поверхности жидкости. Через некоторое время пламя начинает пульсировать и исчезает. Время тушения уменьшается, если чашку в воде непрерывно перемещать.

Способность пенообразователя ПО-1 увеличивать смачивающую способность воды можно видеть на следующем опыте.

Опыт 28. В один химический стакан наливается вода, а в другой — 4-процентный раствор пенообразователя ПО-1. В оба стакана на поверхность жидкости кладется по комочку хлопка или негигроскопической ваты. Хлопок или вата на поверхности воды будут плавать сутками, а на поверхности раствора пенообразователя — только несколько минут, после чего погрузятся в раствор.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киреев В. А. Курс физической химии. Гос. науч. техн. изд. хим. лит., 1956.
2. Виноградов А. Ф. Хранение и транспорт нефтепродуктов. Гостехиздат Украины, 1948.
3. Худяков Г. Н. Известия АН СССР, ОТН, 10, 11, 1945; 7, 1951.
4. Ройтман М. Я. Журнал «Пожарное дело» № 12, 1960.
5. Техническая энциклопедия. Справочник физико-технических и химических величин, том. VII, 1931.
6. Равич М. Б., Лавров Н. В. Известия ОТН АН СССР, 1957.
7. Иванов В. К. и Тнайн А. Ф. Дрова как топливо и сырье для химической переработки, Гослестехиздат, 1935.
8. Антонов Н. М., Пчелинцев В. А. ЦНИИПО, Отчет по теме «Исследование горения и способов тушения триацетатной киноплёнки и каучука», 1957.
9. Шваб В. А. Сборник «Исследование процессов горения натурального топлива», Госэнергоиздат, 1948.
10. Иванов К. И. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводов. Гостоптехиздат, 1949.
11. Семенов Н. Н. Цепные реакции. Госхимтехиздат, 1934.
12. Иванов К. И. и Савинова В. К. Журнал прикладной химии № 8, 1, 1935.
13. Папок К. К. Рагозин Н. А. Технический словарь по топливам и маслам. Гостоптехиздат, 1955.
14. Температура самовоспламенения. Перевод № 16260, Центр. полиг. библи. 1955.
15. Таубкин С. И. Основы огнезащиты целлюлозных материалов. Изд. МХ РСФСР, 1960.
16. Иост В. Взрывы и горение в газах. Изд. химической литературы, 1952.
17. Хитрин А. Н. Физика горения и взрыва. Изд. Московского университета, 1957.
18. Тидеман Б. Г. и Сциборский Д. Б. Химия горения. Изд. Наркомхоза РСФСР, 1940.
19. Журнал «Химическая промышленность» № 6, 1935.
20. Годжелло М. Г., Демидов Л. Г., Джалалов Е. М., Коршак З. В., Рябов И. В. Легковоспламеняющиеся и горючие жидкости. Изд. МХ РСФСР, 1956.
21. Правила устройства электроустановок. Госэнергоиздат, 1957.
22. Никифоров И. Н. Диссертация «Изучение условий самовозгорания растительных масел в процессе их окисления», 1953.
23. Мордкин В. М. Пирофорные осадки в нефтяной аппаратуре и емкостях. Азнефтеиздат, 1945.
24. Макаров З. С. и Орешко В. Ф. Известия ОТН АН СССР, 2, 3, 8, 1940.
25. Скочинский А. А. и Макаров З. С. Известия ОТН АН СССР, 1, 2, 1939.
26. Противопожарные нормы проектирования складов ископаемого угля, 1960.

27. Смирнов В. М., Алексеев М. В., Демидов П. Г. Пожарная профилактика при получении и переработке горючих газов и твердых веществ. Изд. МКХ РСФСР, 1955.
28. Михайлов В. Журнал «Пожарное дело», № 6, 1958.
29. Московский институт химического машиностроения. Сборник трудов кафедры техники безопасности 1953—1955.
30. Фетисов П. Журнал «Пожарное дело» № 3, 1958.
31. Зельдович Я. Б. Теория горения и детонации газов. Изд. АН СССР, 1944.
32. Льюис Б. и Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. Изд. иностранной литературы, 1948.
33. Складенко С. П. и Баранов М. К., ЖФ. Х, VI, 9, 1935.
34. Блинов В. И. Журнал «Химическая промышленность» № 16, 1937.
35. Михельсон В. А. Собрание сочинений, 1934.
36. Пахомычев А. И. Борьба с пылью в текстильных предприятиях. Гослегпром, 1940.
37. Годжелло М. Г. Взрывы промышленных пылей и их предупреждение. Изд. МКХ РСФСР, 1952.
38. Вайнер А. Журн. «Сахар» № 2, 1937.
39. Панченко А. В. Вентиляционные установки мельниц и элеваторов. Заготиздат, 1938.
40. Кисельгоф М. А. Взрывы угольной пыли в пылеприготовительных установках. Гострантехиздат, 1937.
41. Бибииков К. Журнал «Топливо и сила» № 10, 1933.
42. Ипатов П. Г. О распространении пламени по поверхности горючих жидкостей. ИФЖ, 12, 1946.
43. Блинов В. И., Худяков Г. Н. Диффузионное горение. Изд. АН СССР, 1961.
44. Павлов П. П., Хованова А. М. О горении нефти и нефтепродуктов со свободной поверхности. Баку, 1955.
45. Худяков Г. Н. О температурном поле жидкости, горящей со свободной поверхности, и о факеле над ней. Известия АН СССР, ОТН, 7, 1951.
46. Блинов В. И., Худяков Г. Н. О некоторых закономерностях, которыми подчиняется горение нефтепродуктов в резервуарах. Сборник «Исследование процессов горения», Изд. АН СССР, 1958.
47. Худяков Г. Н. Выгорание жидкости со свободной поверхности. Изд. АН СССР, ОТН, № 10—11, 1945.
48. Блинов В. И., Худяков Г. Н. О влиянии ветра на скорость выгорания нефтепродуктов в резервуарах. Информ. письмо Энерг. ин-та АН СССР № 8, 1958.
49. Блинов В. И., Худяков Г. Н., Петров И. И. О распределении температуры в нефтепродуктах, сгорающих в резервуарах. Информ. сборник ЦНИИПО, Изд. МКХ РСФСР, 1957.
50. Блинов В. И., Худяков Г. Н. К вопросу о распределении температуры в нефтепродуктах, сгорающих в цилиндрических резервуарах. Информ. письмо Энерг. ин-та АН СССР № 7, 1958.
51. Павлов П. П., Хованова А. М. Горение эмульсионной нефти со свободной поверхности в резервуарах. Информ. сборник ЦНИИПО, Изд. МКХ РСФСР, 1957.
52. Козлов В. Н. Пиролиз древесины. Изд. АН СССР, 1952.
53. Линчевский В. П. Топливо и его сжигание. Metallurgizdat, 1959.
54. Кондратьев В. Н. Кинетика химических газовых реакций. Изд. АН СССР, 1958.
55. Кнорре Г. Ф. Что такое горение? Госэнергоиздат, 1955.
56. Пчелинцев В. А. Отчет по теме «Исследование характера горения и способов тушения твердых горючих веществ». ЦНИИПО, 1958.
57. Антонов Н. М. и Лабеев Н. Ф. Исследование способа тушения нефтепродуктов высокодиспергированной сжатым воздухом (аэрированной) водой. Отчет ЦНИИПО, 1956.
58. Блинов В. И., Худяков Г. Н., Петров И. И. О механизме туше-

ния горения нефтепродуктов распыленной водой. Информ. сборник ЦНИИПО. Изд. МКХ РСФСР, 1958. Блинов В. И., Худяков Г. Н., Петров И. И. О механизме тушения горения нефтепродуктов в резервуарах путем перемешивания их воздухом. Информ. сборник ЦНИИПО 10, Изд. МКХ РСФСР, 1958.

59. Герасимов В. А., Петров И. И., Реутт В. Ч. Тушение пламени нефтепродуктов распыленной водой. Сборник «Новые способы и средства тушения пламени нефтепродуктов», Гостопиздат, 1960.

60. Лосев В. Н., Казаков М. В. О механизме тушащего действия пен при горении нефтепродуктов в резервуарах. Информ. сборник ЦНИИПО, Изд. МКХ РСФСР, 1956.

61. Казаков М. В. К вопросу исследования устойчивости и изолирующей способности воздушно-механической пены. Сборник ЦНИИПО «Новые способы и средства тушения пламени нефтепродуктов», Гостоптехиздат, 1960.

62. Блинов В. И., Худяков Г. Н. О механизме тушения пламени жидкостей в резервуарах с помощью пены. Информ. сборник ЦНИИПО, Изд. МКХ РСФСР, 1958.

63. Демидов П. Г. Горение веществ и способы тушения. Изд. МКХ РСФСР, 1955.

64. Петров И. И., Реутт В. Ч. Тушение пламени жидких топлив методом перемешивания. Сборник «Новые способы и средства тушения пламени нефтепродуктов», Гостопиздат, 1960.

65. Худяков Г. Н. О способах и огнегасительных средствах при борьбе с пожарами. Информ. сборник ЦНИИПО, Изд. МКХ РСФСР, 1954.

66. Петров И. И., Реутт В. Ч. Тушение пламени горючих жидкостей. Изд. МКХ РСФСР, 1961.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава I. Общие сведения о горении	5
§ 1. Горение	5
§ 2. Горючие вещества	8
§ 3. Расход воздуха на горение	21
§ 4. Продукты сгорания	27
§ 5. Теплотворная способность и удельная теплота пожара	33
§ 6. Температура горения вещества и температурный режим на пожаре	38
§ 7. Смесобразование. Пламя	45
Глава II. Окисление горючих веществ	61
§ 8. Скорость химических реакций	61
§ 9. Энергия активации	63
§ 10. Перекисная теория окисления	65
§ 11. Цепная теория окисления	67
§ 12. Начальная температура окисления	71
Глава III. Самовоспламенение	74
§ 13. Тепловое и цепное самовоспламенение	74
§ 14. Закономерности изменения температуры самовоспламенения	79
§ 15. Период индукции	93
§ 16. Методы измерения температуры самовоспламенения	95
Глава IV. Самовозгорание	99
§ 17. Самовоспламенение и самовозгорание	99
§ 18. Масла и жиры	101
§ 19. Сульфиды железа	107
§ 20. Растительные продукты	110
§ 21. Ископаемые угли и торф	112
§ 22. Химические вещества	118
Глава V. Воспламенение (возгорание)	125
§ 23. Источники воспламенения	125
§ 24. Воспламенение от нагретых тел	127
§ 25. Воспламенение от электрической искры	132
Глава VI. Горючие свойства смесей паров и газов с воздухом	133
§ 26. Концентрационные пределы воспламенения	133
§ 27. Температурные пределы воспламенения	145
§ 28. Температура вспышки	148
§ 29. Температура и давление при взрыве газовых смесей	158
§ 30. Скорость распространения пламени в газовых смесях	161
Глава VII. Горючие свойства пылевых смесей	170
§ 31. Физические свойства	170
§ 32. Температура самовоспламенения	176
§ 33. Пределы воспламенения (взрываемости) пыли	177

§ 34. Распространение горения в пылевых смесях	184
§ 35. Классификация пылей по степени пожаро-взрывоопасности	186
Глава VIII. Горение жидкостей	189
§ 36. Воспламенение жидкостей	189
§ 37. Процесс горения жидкостей	190
§ 38. Скорость горения жидкостей	194
§ 39. Прогрев жидкости в процессе горения	201
§ 40. Вскипание и выброс нефтепродуктов в процессе горения	206
Глава IX. Горение твердых веществ	208
§ 41. Две стадии горения	208
§ 42. Возникновение горения твердых веществ	211
§ 43. Скорость горения твердых веществ	213
§ 44. Горение древесины	215
Глава X. Прекращение процесса горения	217
§ 45. Способы прекращения горения	217
§ 46. Огнегасительные средства и интенсивность подачи их для тушения	220
§ 47. Механизм прекращения горения	224
Приложения	241
Литература	260

Петр Георгиевич Демидов
Горение и свойства горючих веществ

Редактор *Г. Н. Худяков*

Редактор издательства *Т. А. Николаева*

Техн. редактор *А. А. Лелюхин*

Корректор *Н. И. Степанова*

Сдано в набор 18/XII 1961 г.

Подписано к печати 7/VIII 1962 г.

Формат бум. 60 × 90^{1/16}

Печ. л. 16,5

Уч.-изд. л. 16,60

Л91301

Изд. № 1377

Тираж 12 200

Цена 98 коп.

Заказ 3949

Издательство Министерства коммунального хозяйства РСФСР
Москва, К-12, Ипатьевский пер., 14

Типография издательства Министерства коммунального хозяйства РСФСР.
Москва, Е-398, ул. Плещеева, 22