

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Красноярский государственный аграрный университет»

С.Н. Орловский

ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

Рекомендовано учебно-методическим советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Красноярский государственный аграрный университет» для внутривузовского использования в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по специальности 20.03.01 «Техносферная безопасность», профиль «Безопасность технологических процессов и производств в АПК»

Электронное издание

Красноярск 2019

ББК 38.96

О 66

Рецензенты

*А.И. Карнаухов, канд. техн. наук, доцент кафедры технологии
и машин природообустройства ФГБОУ ВО «Сибирский
государственный университет науки и технологий
им. акад. М.Ф. Решетнёва»*

*Д.А. Едимичев, канд. техн. наук, доцент кафедры
«Пожарная безопасность» Института нефти и газа ФГАОУ ВО
«Сибирский федеральный университет»*

О 66 Орловский, С.Н. Теория горения и взрыва [Электронный ресурс]: учеб. пособие / С.Н. Орловский; Краснояр. гос. аграр. ун-т. – Красноярск, 2019. – 318 с.

Приведены сведения о процессах горения и взрыва, которые могут произойти на предприятиях АПК при нарушении правил техники безопасности. Даны методики расчётов возгорания, самовозгорания и тепловыделения. Описаны способы и методы тушения различных веществ и их безопасного хранения. Особое внимание уделено пожарной безопасности хранения и применения гербицидов и удобрений в сельском хозяйстве.

Предназначено для студентов, обучающихся по специальности 20.03.01 «Техносферная безопасность», профиль «Безопасность технологических процессов и производств в АПК».

ББК 38.96

© Орловский С.Н., 2019

© ФГБОУ ВО «Красноярский государственный
аграрный университет», 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

	ВВЕДЕНИЕ	7
1	ГОРЕНИЕ И ЕГО КИНЕТИКА. ПРОЦЕСС ГОРЕНИЯ	9
1.1	История изучения процесса горения	9
1.2	Понятие о горении	11
1.3	Теплота сгорания	15
1.4	Расход воздуха при горении	19
1.4.1	Горючее вещество – индивидуальное химическое соединение	20
1.4.2	Горючее вещество – сложная смесь химических соединений	22
1.4.3	Горючее вещество – смесь газов	23
1.4.4	Продукты сгорания. Дым	25
1.4.5	Расчёты уравнений реакций горения	26
1.4.6	Горючее вещество – сложная смесь химических соединений	28
1.4.7	Горючее вещество – смесь газов – расчёт сгорания	30
1.5	Температура горения	31
1.6	Диффузионное и кинетическое горение	36
1.7	Диффузионное пламя	40
	Вопросы для самопроверки	44
2	САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ И ВОСПЛАМЕНЕНИЕ	46
2.1	Кинетика химических реакций	46
2.2	Превращение горючих веществ при нагревании	53
2.3	Теории окисления горючих веществ	55
2.4	Теория самовоспламенения	58
2.5	Температура самовоспламенения	61
2.6	Процесс воспламенения	69
	Вопросы для самопроверки	73
3	САМОВОЗГОРАНИЕ	75
3.1	Связь между самовоспламенением и самовозгоранием	75
3.2	Вещества, самовозгорающиеся под действием воздуха	76
3.3	Вещества, самовозгорающиеся под действием воды	88
3.4	Вещества, самовозгорающиеся под действием окислителей	89
	Вопросы для самопроверки	92
4	ГОРЕНИЕ ГАЗОВ И ПАРОВ	95

4.1	Концентрационные пределы воспламенения газовых смесей	95
4.1.1	Мощность источника зажигания	99
4.1.2	Турбулентность	101
4.1.3	Примеси негорючих паров и газов	101
4.1.4	Температура смеси	103
4.1.5	Давление смеси	104
4.1.6	Объём и диаметр сосуда	105
4.2	Горение газовых смесей	109
	Вопросы для самопроверки	113
5	ГОРЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ	115
5.1	Испарение жидкостей. Насыщенный пар	115
5.2	Температурные пределы воспламенения. Температура вспышки	118
5.3	Теплообмен в процессе горения жидкостей	123
5.4	Распределение температуры в горящей жидкости	126
	Вопросы для самопроверки	132
6	ГОРЕНИЕ СМЕСЕЙ ПЫЛЕЙ С ВОЗДУХОМ	135
6.1	Свойства пылей	135
6.2	Пределы воспламенения аэровзвесей	138
6.3	Горение аэровзвесей	144
6.4	Классификация пылей по их пожарной опасности	147
	Вопросы для самопроверки	148
7	ГОРЕНИЕ ТВЁРДЫХ ВЕЩЕСТВ	150
7.1	Состав и свойства твёрдых горючих веществ	150
7.2	Горение древесины	156
7.3	Горение металлов	159
7.4	Горение пластмасс	161
	Вопросы для самопроверки	163
8	СВОЙСТВА И ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ УГЛЕВОДОРОДОВ	165
8.1	Предельные углеводороды	165
8.2	Непредельные углеводороды	169
8.3	Ароматические углеводороды	175
8.4	Нефть и нефтепродукты	178
	Вопросы для самопроверки	181
9	ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	183
9.1	Спирты и простые эфиры	183

9.2	Альдегиды и кетоны	190
9.3	Сложные эфиры	193
9.4	Нитросоединения	196
9.5	Сложные эфиры азотной кислоты	198
	Вопросы для самопроверки	202
10	ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС	203
10.1	Пластические массы на основе полимеризационных смол	203
10.2	Пластические массы на основе поликонденсационных смол	208
10.3	Синтетические волокна	210
10.4	Натуральный и синтетические каучуки	214
	Вопросы для самопроверки	218
11	СВОЙСТВА И ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В АПК	220
11.1	Пестициды	220
11.2	Удобрения	224
	Вопросы для самопроверки	227
12	ТЕОРИЯ ВЗРЫВА	229
12.1	Основы теории взрыва	229
12.2	Характеристики взрывчатых веществ	237
12.3	Удельная энергия взрывчатого вещества	240
12.4	Возбуждение взрыва	243
12.5	Чувствительность взрывчатых веществ	246
12.6	Гидродинамическая теория детонации	249
	Вопросы для самопроверки	252
13	ВЗРЫВ В ВОЗДУХЕ	253
13.1	Расширение взрывчатых веществ	253
13.2	Разлёт взрывных газов фигурных зарядов в воздухе	261
13.3	Скорость движения взрывных газов	262
	Вопросы для самопроверки	270
14	ДЕЙСТВИЕ ВЗРЫВНЫХ ГАЗОВ	272
14.1	Действие газов на преграду	272
14.2	Сила удара воздушной волны	278
14.3	Давление на фронте ударной волны	280
14.4	Скорость ударной волны	283
14.5	Отражение ударной волны	284

	Вопросы для самопроверки	285
15	МЕТАНИЕ ВЗРЫВОМ ОСКОЛКОВ, ВЗРЫВНАЯ ШТАМПОВКА, НАПРАВЛЕННЫЙ ВЫБРОС ПОРОДЫ ВЗРЫВОМ	286
15.1	Скорость метания осколков взрывом	286
15.2	Штампование подводным взрывом	287
15.3	Направленный взрыв	288
15.4	Физика взрыва на сброс	298
15.5	Сейсмическое действие взрыва на выброс	302
15.6	Взрыв без взрывчатого вещества – электрическая искра	304
15.7	Взрыв без взрыва – кавитация	305
15.8	Тушение торфяных пожаров с применением взрывчатых веществ	305
	Вопросы для самопроверки	310
16	ПРАВИЛА ПЕРЕВОЗКИ И ХРАНЕНИЯ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ	312
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	315
	ЛИТЕРАТУРА	316

ВВЕДЕНИЕ

Учебная дисциплина «Теория горения и взрыва» – обязательная общепрофессиональная дисциплина, в которой соединены тематика изучения горения веществ и вопросы их тушения, воздействия продуктов горения и его негативных факторов на человека и окружающую среду.

Любой пожар – неконтролируемый процесс горения вне специального очага, сопровождающийся уничтожением материальных ценностей и создающий опасность для жизни людей. Изучение дисциплины достигается формированием представления о неразрывном единстве эффективной профессиональной деятельности по тушению пожаров с требованиями к безопасности и защищённости человека, производственных и жилых объектов. Примеры воздействия негативных факторов горения и взрыва на человека и объект труда сформируют у изучающих курс представление о мерах профилактики пожаров и их тушения.

В нём описаны основные показатели, определяющие пожарную опасность веществ, процесс горения, в частности диффузионное горение и пожароопасные свойства различных классов соединений. Кроме горения в нашем курсе будет изучаться и взрыв. Для понимания теории взрыва необходимо будет обратиться к физике высоких температур и значительных скоростей, математическим основам расчёта действия взрыва и экспериментальных средств его изучения. Эти знания необходимы специалистам по охране труда для правильного понимания природы пожара и взрыва, способов его предотвращения и применения в народном хозяйстве.

Основная задача дисциплины – вооружить будущих специалистов по безопасности технологических процессов теоретическими и практическими навыками, необходимыми:

- для безопасных условий труда при хранении и переработке горючих или взрывоопасных материалов;

- соблюдения требований по охране труда при эксплуатации химических установок, выполнении в них наладочных и ремонтных работ, испытаний;

- обеспечения надёжной, безопасной и рациональной эксплуатации машин и аппаратов химических производств, поддержания их в исправном состоянии;

- выявления опасностей, вредных и опасных производственных факторов естественного и антропогенного происхождения, их оценки и контроля;

- разработки и реализации мер защиты человека от воздействия опасностей, вредных и опасных факторов технологического оборудования и технологических процессов в соответствии с требованиями нормативных законодательных документов для обеспечения их безопасности и экологичности.

Также необходимо изучить действия руководителей различных структур в обеспечении предупреждения загораний и организации их тушения, защите персонала от возможных поражающих факторов, аварий и принятие мер по ликвидации их, прогнозирование и оценка ситуаций.

В результате освоения дисциплины студент должен уметь решать основные проблемы в области пожарной профилактики на сельскохозяйственных объектах.

Изучение дисциплины «Теория горения и взрыва» формирует специалиста, владеющего знаниями в области пожарной безопасности предприятий АПК.

Согласно Государственному образовательному стандарту профессионального высшего образования государственные требования к минимуму содержания и уровню подготовки выпускника предполагают, что в результате изучения дисциплины «Теория горения и взрыва» студент не только сможет грамотно разработать меры безопасности при выполнении тем курсовых и дипломного проектов, но и организовать работу на предприятии по профилактике пожаров.

1 ГОРЕНИЕ И ЕГО КИНЕТИКА. ПРОЦЕСС ГОРЕНИЯ

1.1 История изучения процесса горения

Пожар – неконтролируемый процесс горения вне специального очага, сопровождающийся уничтожением материальных ценностей и создающий опасность для жизни людей. К основным явлениям, характерным для каждого пожара, относятся химическое взаимодействие горючего вещества с кислородом воздуха, выделение большого количества тепла и интенсивный газовый обмен продуктов сгорания. Пожар, потушенный в самой начальной стадии развития, называется загоранием. Безубыточные загорания составляют около 25% от общего количества пожаров. Крупные пожары, возникающие в местах концентрации материальных ценностей (базы, склады, магазины), составляют несколько процентов, однако материальный ущерб от них весьма значителен.

Прекращение горения при пожаре достигается воздействием на поверхность горящих материалов охлаждающими огнетушащими средствами; разбавлением горящих веществ или воздуха, поступающего в зону горения, негорючими парами или газами; созданием между зоной горения и горючим материалом (или воздухом) изолирующего слоя из огнетушащих средств. В качестве основного огнетушащего средства используется вода. Распылённые струи воды используются для осаждения дыма, защиты от теплового излучения и охлаждения поверхностей нагретых конструкций. Помимо воды в качестве огнетушащих средств широко используются химическая и воздушно-механическая пена, углекислый газ, азот, порошки, водяной пар, а также вещества, тормозящие химическую реакцию горения.

Начало научных исследований процессов горения следует отнести, по-видимому, к 1660 г. – к экспериментам представителей оксфордской школы во главе с Робертом Бойлем, отбросившим идеализм древнегреческих натурфилософов, считавших, что «пламя – это элемент».

Однако во времена Бойля связь науки с практической деятельностью человечества была слабой. Развитие науки в последующие века было неразрывно связано с развитием производства, и исследования горения являются полным тому подтверждением.

25 мая 1812 г. в Англии на одной из угольных шахт произошёл взрыв, унесший жизнь 92 человек. После этой катастрофы в г. Сандерленде (Англия) было учреждено общество по предотвращению аварий на угольных шахтах. А двумя годами позже по поручению этого общества в Королевском научном обществе сэром Хэмфри Дэви был выполнен ряд исследований пламени. В дальнейшем учёные и инженеры Америки и Европы, связанные с каменноугольной промышленностью и занимающиеся исследованиями в целях борьбы с авариями в шахтах, заложили фундамент науки о горении.

Вначале внимание исследователей горения было направлено на химические аспекты, т.е. на изучение преобразования веществ при горении. Однако для практического использования горения было необходимо исследовать и физику горения, т.е. изучить явления распространения пламени и воспламенения, температуру и излучение газов сгорания. В конце XIX в. Маляр и Ле-Шателье начали исследования распространения пламени с помощью фотосъёмки. С началом этих исследований изучение горения вступило в новый важный этап.

Одними из первых объектов исследований процессов горения в промышленности были доменные печи. В 1838 г. в Германии Бунзен исследовал доменные газы на металлургических заводах Векерхагена.

В связи с изобретением во второй половине XIX в. двигателей внутреннего сгорания расширяются исследования горения, постепенно выделившись в отдельную область знаний, получившую название «физика горения». Эта область науки бурно развивается в начале XX в., когда были построены самолёты и всё более интенсивно развивались автомобильная и авиационная отрасли промышленности. Изучение горения в двигателях внутреннего сгорания не только способствовало усовершенствованию последних, но и внесло важный вклад в науку о горении. В конце XIX в. в двигателях внутреннего сгорания стали использовать искровое зажигание, однако научные исследования явления зажигания были начаты лишь приблизительно в 1910 г. Торнтоном. Большой вклад в этой области сделали учёные-электротехники.

В настоящее время изучение горения успешно развивается в областях фундаментальных исследований и практического применения процессов горения. Заметный качественный и количественный скачок в развитии этих исследований произошёл перед самым началом Второй мировой войны в связи с разработкой реактивных и ракетных

двигателей. Интенсивные исследования этих областей продолжаются и сегодня.

В России в области горения применительно к обучению студентов пожарной безопасности больше всего сделано авторами учебника для пожарно-технических училищ П.Г. Демидовым, В.А. Шандыбой и П.П. Щегловым. Их книга «Горение и свойства горючих веществ» была издана в 1973 г. и неоднократно переиздавалась. Она была составлена применительно к действующей программе по специальной химии для пожарно-технических училищ. В ней описаны основные показатели, определяющие пожарную опасность веществ, процесс горения, в частности диффузионное горение, и пожароопасные свойства различных классов соединений.

Кроме горения в нашем курсе будет изучаться и взрыв. Понятие теории взрыва раскрывается при изучении физики высоких температур и значительных скоростей, математических основ расчёта действия взрыва и экспериментальных средств его изучения. Эти знания необходимы пожарным для правильного понимания природы пожара и взрыва, способов его предотвращения в народном хозяйстве.

С учётом требований рабочей программы в учебном материале несколько сокращён курс специальной химии, однако полностью исключить её из предмета невозможно. Поэтому при изучении дисциплины студентам придётся вспомнить курсы органической и неорганической химии, физики, теплотехники.

1.2 Понятие о горении

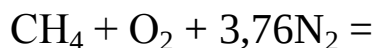
Горением называют физико-химический процесс, для которого характерны три признака: химическое превращение, выделение тепла, излучение света. По этим признакам горение можно отличить от других явлений. Например, «горение» электрической лампочки нельзя назвать горением, хотя при этом выделяются тепло и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

Горение в большинстве случаев – сложный химический процесс. Он состоит из элементарных химических реакций окислительно-восстановительного типа, приводящих к перераспределению валентных электронов между атомами взаимодействующих молекул. Окислителями могут быть самые различные вещества: хлор, бром, сера,

кислород и кислородосодержащие вещества. Однако чаще всего приходится иметь дело с горением в атмосфере воздуха, при этом окислителем является кислород. Известно, что воздух представляет собой смесь газов, основными компонентами которого являются азот 78%, кислород 21% и аргон 1%. Аргон, содержащийся в воздухе, является инертным газом и в процессе горения участия не принимает. Азот в процессе горения органических веществ также практически участия не принимает.

Для многих расчётов (определение объёма воздуха, необходимого для сгорания одной весовой или объёмной единицы вещества, нахождение объёма продуктов сгорания, температуры горения и т.п.) необходимо составлять уравнения реакций горения веществ в воздухе. При составлении уравнений химических реакций горения веществ в воздухе поступают следующим образом: горючее вещество и участвующий в горении воздух пишут в левой части, после знака равенства пишут образующиеся продукты реакции. Например, необходимо составить уравнение реакции горения метана в воздухе.

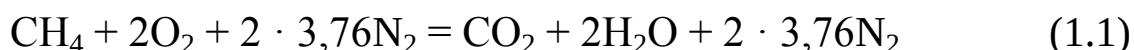
Сначала записывают левую часть уравнения реакции: химическую формулу метана плюс химические формулы веществ, входящих в состав воздуха. Для простоты расчётов принимают, что воздух состоит из кислорода (21%) и азота (79%), т.е. на один объём кислорода в воздухе приходится $79/21 = 3,76$ объёма азота, или на каждую молекулу кислорода приходится 3,76 молекулы азота. Таким образом, состав воздуха может быть представлен так: $O_2 + 3,76N_2$. Тогда левая часть уравнения будет иметь вид:



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



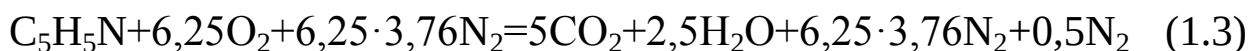
Написав левую и правую части, необходимо уравнивать коэффициенты перед формулами. Известно, что суммарная масса веществ, вступивших в реакцию, должна быть равна массе всех веществ, получившихся в результате реакции. Это означает, что число атомов одного и того же элемента в правой и левой части уравнения должно быть одинаковым, независимо от того, в состав какого вещества этот элемент входит. Сначала уравнивают число атомов углерода, затем водорода, потом кислорода. Множитель перед коэффициентом (3,76), поставленный у молекулы азота, всегда будет равен коэффициенту перед кислородом. Уравнение реакции будет иметь вид:



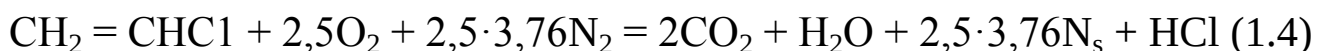
Учитывая, что расчёт ведут обычно на 1 моль или 1 м³ горючего вещества, в уравнении реакции коэффициент перед горючим веществом не ставят. В связи с этим в некоторых уравнениях реакций горения могут появиться перед кислородом или другим веществом дробные коэффициенты, например, уравнение реакции горения ацетилена в воздухе будет иметь вид:



Если в состав горючего вещества, кроме углерода и водорода, входит азот, то он выделяется при горении в свободном виде (N₂), например, при горении пиридина:



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



Сера, входящая в состав горючего вещества, выделяется в виде SO₂.

Содержащийся в горючем веществе кислород выделяется в виде соединений с другими элементами горючего, например, CO_2 или H_2O , в свободном виде он не выделяется. При горении веществ, богатых кислородом, как правило, требуется меньше воздуха. Сгорание веществ может происходить также за счёт кислорода, находящегося в составе других веществ, способных его легко отдавать.

Таковыми веществами являются азотная кислота (HNO_3), бертолетова соль (KClO_3), селитра (KNO_3 , NaNO_3 , NH_4NO_3), перманганат калия (KMnO_4), перекись бария (BaO_2) и др. Смеси перечисленных выше окислителей с горючими веществами взаимодействуют с большой скоростью, часто в виде взрыва. Примером таких смесей может служить чёрный порох, сигнальные осветительные составы и т.п.

Для возникновения горения необходимы определённые условия: наличие горючего вещества, окислителя (кислорода) и источника воспламенения. Горючее вещество и окислитель должны быть нагреты до определённой температуры источником тепла (источником воспламенения): пламенем, искрой, накалившимся телом или теплом, выделяемым при какой-либо химической реакции или механической работе. В установившемся процессе горения постоянным источником воспламенения является зона горения, т.е. область, где происходит реакция, выделяются тепло и свет. Для возникновения и протекания горения горючее вещество и окислитель должны находиться в определённом количественном соотношении. Так, при горении в воздухе концентрация кислорода должна быть не ниже определённой величины (16-18%).

Сгорание веществ может быть полным и неполным. При полном сгорании образуются продукты, не способные к дальнейшему горению (CO_2 , H_2O , HCl); при неполном – получающиеся продукты способны к дальнейшему горению (CO , H_2S , HCN , NH_3 , альдегиды и т.д.). В условиях пожара при горении органических веществ на воздухе чаще всего полного сгорания не происходит. Признаком неполного сгорания является наличие дыма, содержащего несгоревшие частицы углерода.

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

Современная теория окисления-восстановления основана на следующих положениях. Сущность окисления состоит в отдаче окисляющимся веществом валентных электронов окислителю, который, принимая электроны, восстанавливается. Сущность восстановления

состоит в присоединении восстанавливающимся веществом или окислителем электронов восстановителя, который, отдавая электроны, окисляется.

В результате передачи электронов изменяется структура внешнего (валентного) электронного уровня атома. Каждый атом при этом стремится перейти в наиболее устойчивое в данных условиях валентное состояние.

В химических процессах электроны могут полностью переходить из электронной оболочки атомов одного вида в оболочку атомов другого вида. При этом образуется ионное соединение. Так, при горении металлического натрия в хлоре атомы натрия отдают по одному электрону атомам хлора. При этом атом натрия создает восьмиэлектронную структуру и, получив положительный заряд, превращается в положительно заряженный ион. Атом хлора, получив один электрон, тоже приобретает восьмиэлектронную внешнюю структуру и превращается в отрицательно заряженный ион. В результате действия кулоновских электростатических сил происходит сближение разноименно заряженных ионов и образуется молекула хлорида натрия (ионная связь).

В других процессах электроны внешних оболочек двух различных атомов как бы поступают в общее пользование, стягивая тем самым атомы в молекулы (ковалентная связь). И, наконец, один атом может отдавать в общее пользование свою пару электронов. Но во всех случаях атомы стремятся приобрести устойчивые внешние электронные структуры. Процесс горения – весьма активный процесс, протекающий с выделением значительного количества энергии (в виде тепла и света). Следовательно, в этом процессе происходит такое превращение веществ, при котором из менее устойчивых веществ получаются более устойчивые.

1.3 Теплота сгорания

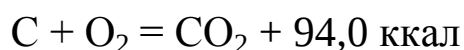
Химические реакции сопровождаются поглощением или выделением энергии, в частности тепла. Реакции, сопровождающиеся поглощением тепла, а также возникающие при этом соединения называются эндотермическими. При эндотермических реакциях нагрев реагирующих веществ необходим не только для возникновения реакции,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

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

Количество тепла, выделяемое при полном сгорании вещества и отнесённое к одному моллю, единице массы или объёма горючего вещества, называется теплотой сгорания. Её можно вычислить по табличным данным, пользуясь зависимостью, выведенной на основе закона Гесса. Русский химик Г.Г. Гесс в 1840 г. открыл закон, который является частным случаем закона сохранения энергии.

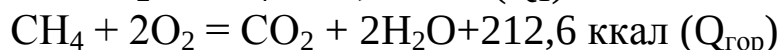
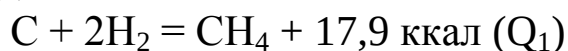
Закон Гесса состоит в следующем: тепловой эффект химического превращения не зависит от пути, по которому реакция протекает, а зависит лишь от начального и конечного состояния системы при условии, что температура и давление в начале и конце реакции одинаковы.

Поясним это на примере. В результате сгорания простых веществ – водорода и углерода образуются 2 моля воды и 1 моль двуокиси углерода. При этих реакциях общее количество выделившегося тепла равно 230,5 ккал:



Итого $136,6 + 94,0 = 230,5 \text{ ккал}$.

Те же продукты можно получить следующим образом. Водород и углерод, взятые в том же количестве, реагируют, образуя метан. При сжигании метана получают 2 моля воды и 1 моль двуокиси углерода:



Поскольку начальные и конечные продукты в обоих случаях одинаковы, то, согласно закону Гесса, их общие тепловые эффекты должны быть равны. Действительно, общий тепловой эффект в первом случае – 230,5 ккал и во втором – $212,6 + 17,9 = 230,5 \text{ ккал}$.

Следовательно:

$$Q_1 + Q_{\text{гор}} = Q$$

Откуда

$$Q_{\text{гор}} = Q - Q_1 \quad (1.6)$$

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

Окись алюминия (Al_2O_3)	389,4
Метан (CH_4)	17,9
Окись железа (Fe_2O_3)	190,5
Этан (C_2H_6)	20,2
Окись углерода (CO)	26,4
Ацетилен (C_2H_2)	54,2
Двуокись углерода (CO_2)	94,0
Бензол (C_6H_6)	19,8
Вода (H_2O)	68,3
Этилен (C_2H_4)	12,5
Водяной пар (H_2O)	57,8
Толуол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)	11,9

Пример. Определить теплоту сгорания этана, если теплота его образования $Q = + 20,2$ ккал/моль.

Решение. Напишем уравнение горения этана



Для определения $Q_{\text{гор}}$ необходимо знать теплоты образования продуктов сгорания. Теплота образования двуокиси углерода – 94,0 ккал/моль, а воды – 68,3 ккал/моль.

Следовательно, Q будет равно

$$Q = 2 \cdot 94,0 + 3 \cdot 68,3 = 392,9 \text{ ккал/моль а теплота сгорания этана}$$

$$Q_{\text{гор}} = Q - Q_1 = 392,9 - 20,2 = 372,7 \text{ ккал/моль}$$

Теплоту сгорания экспериментально определяют в калориметрической бомбе и газовом калориметре.

Различают высшую и низшую теплоту сгорания. Высшей теплотой сгорания Q_V называют количество тепла, выделяемое при полном сгорании 1 кг или 1 м³ горючего вещества при условии, что содержащийся в нем водород сгорает с образованием жидкой воды. Низшей теплотой сгорания Q_H называют количество тепла, выделяемое при полном сгорании 1 кг или 1 м³ горючего вещества при условии сгорания водорода до образования водяного пара и испарения влаги горючего вещества.

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

$$Q_V = 81[C] + 300[H] - 26([O] - [S]) \quad (1.7)$$

Низшая теплота сгорания

$$Q_H = 81 [C] + 300[H] - 26([O] - [S]) - 6(9[H] + W) \quad (1.8)$$

где $[C]$, $[H]$, $[O]$, $[S]$, W – содержание в горючем веществе углерода, водорода, кислорода, горючей серы и влаги, процентов.

Пример. Определить низшую теплоту сгорания сернистого мазута, имеющего состав в процентах:

$C - 82,5$; $H - 10,65$; $S - 3,1$; $O - 0,5$; A (зола) – $0,25$; $W - 3$.

Решение. Используя уравнение Д.И. Менделеева (1.10), получим

$$Q_H = 81 \cdot 82,5 + 300 \cdot 0,65 - 26(0,5 - 3,1) - 6(9 \cdot 10,65 + 3) = 9960 \text{ ккал/кг}$$

Низшая теплота сгорания 1 м³ сухих газов может быть определена по уравнению

$$Q_H^c = 30,2[CO] + 25,7[H_2] + 85,5[CH_4] + 141[C_2H_4] + 152[C_2H_6] + 218[C_3H_8] + 283[C_4H_{10}] + 349[C_5H_{12}] + 56[H_2S] \text{ ккал/м}^3 \quad (1.9)$$

Низшая теплота сгорания некоторых горючих веществ, полученная экспериментально, имеет следующие значения:

	ккал/моль	ккал/кг	ккал/м
Углеводороды			
метан	11958	8552	191,8
этан	11353	15236	341,4
пропан	11084	21802	488,7
Спирты			
метиловый	5340	—	170,9
этиловый	7130	—	328,0
пропиловый	8033	—	482,0

Низшая теплота сгорания (в ккал/кг) некоторых горючих материалов, рассчитанная по их элементарному составу, имеет следующие значения:

Бензин	10 450
Каучук синтетический	9 000
Бумага	3 200
Керосин	10 250
воздушно-сухая	3 000-3 500
Древесина в конструкциях здания	4000-4074
Органическое стекло	6 000
Резина	8 000
Торф (W 7 = 20 %)	3610

1.4 Расход воздуха при горении

Минимальное количество воздуха, необходимое для полного сгорания единицы массы (кг) или объёма (м³) горючего вещества, называется теоретически необходимым и обозначается V_B .

В таблице 1.1 приведены значения теоретически необходимых количеств воздуха для полного сгорания различных веществ при 0°C и 760 мм рт. ст.

Значения величин, приведённых для древесины, торфа, бензина, керосина, нефти и водяного газа, являются средними, так как состав этих горючих материалов непостоянен.

Вид формулы для расчёта теоретически необходимого количества воздуха зависит от состава горючего вещества.

Таблица 1.1 – Теоретически необходимое количество воздуха для полного сгорания веществ*

Горючее вещество	Количество воздуха для сгорания 1 кг вещества при 760 мм рт. ст.		Горючее вещество	Количество воздуха для сгорания 1 м ³ вещества при 760 мм рт. ст.	
	кг	м ³		кг	м ³
Ацетон	9,45	7,35	Ацетилен	15,4	11,9
Бензол	13,2	10,25	Бутан	39,8	30,94
Бензин	14,3	11,1	Водород	3,08	2,38
Древесина (W=7%)	5,4	4,18	Водяной газ	2,84	2,2
Керосин	14,85	11,5	Метан	12,3	9,52
Нефть	13,9	10,8	Окись углерода	3,08	2,38
Толуол	12,9	10	Пропан	30,6	23,8
Торф (воздушно-сухой)	7,5	5,8	Природный газ	6,45	5,0

* Объем воздуха приведен к нормальным условиям.

1.4.1 Горючее вещество – индивидуальное химическое соединение

Для таких горючих веществ вне зависимости от их агрегатного состояния теоретически необходимое количество воздуха определяется из уравнений реакции горения. На m к-молей горючего вещества приходится n к-молей кислорода и $3,76 n$ к-молей азота • 1 к-моль (1 киломоль) = 1000 молей.

Обозначив массу (в кг) горючего вещества, численно равную молекулярному весу его, через M , составляют пропорцию:

$$\frac{m \text{ кг}}{1 \text{ кг}} = \frac{(n + 3,76n) \cdot 22,4}{V^0},$$

где 22,4 – объем 1 к-моль газов, м³ (при 0 °С и 760 мм рт. ст.).

Теоретически необходимое количество воздуха для сгорания 1 кг вещества равно (из пропорции)

$$V_B^0 = \frac{(n + 3,76n)22,4}{mM} = \frac{106,6n}{mM}. \quad (1.10)$$

Подобным образом выводится уравнение для определения теоретически необходимого количества воздуха для сгорания 1 м³ горючих газов:

$$V_B^0 = \frac{4,76}{m}. \quad (1.11)$$

Если объёмы воздуха, полученные по формулам (1.10) и (1.11), необходимо привести к иным условиям температуры и давления, то пользуются формулой

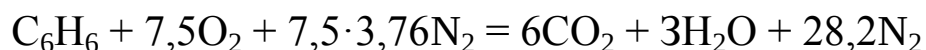
$$V_B = \frac{V_B^0 \cdot T \cdot 760}{273P} = 2,784 \frac{V_B^0 T}{P}, \quad (1.12)$$

где Т – заданная температура газов, °К;

Р – заданное давление, мм рт. ст.

Пример. Определить объём воздуха, необходимый для сгорания 1 кг бензола при 20°С и давлении 750 мм рт. ст.

Решение. Составляем уравнение реакции горения бензола в воздухе:



По уравнению (1.10) определяем теоретически необходимый объём воздуха при нормальных условиях:

$$V_B^0 = \frac{106,6 \cdot 7,5}{78} = 10,25 \text{ м}^3 / \text{кг}$$

При заданных условиях этот объём будет равен (уравнение (1.12))

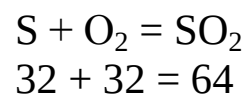
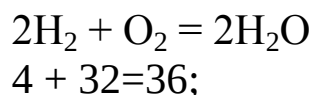
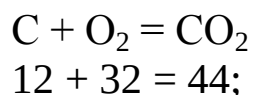
$$V_B = \frac{10,25 \cdot 293 \cdot 760}{273 \cdot 750} = 11,14 \text{ м}^3 / \text{кг}$$

1.4.2 Горючее вещество – сложная смесь химических соединений

Таковыми веществами являются древесина, торф, каменный уголь, нефть и др. При определении теоретически необходимого для их сгорания объёма воздуха нужно знать элементарный состав горючего вещества, выраженный в весовых процентах, т.е. содержание С, Н, О, S, N, золы и влаги (в весовых процентах).

Элементарный состав вещества определяют в аналитической лаборатории.

Для вывода уравнения расчёта V_B запишем уравнение реакции горения углерода, водорода и серы и весовое соотношение реагирующих веществ:



Если для сгорания 12 кг углерода требуется 32 кг кислорода, то для 0,01 кг углерода, т.е. одного весового процента, потребуется кислорода

$$0,01 \cdot 32/12 = 0,01 \cdot 8/3 \text{ кг}$$

$$\text{для водорода } 0,01 \cdot 32/4 = 0,01 \cdot 8 \text{ кг}$$

$$\text{для серы } 0,01 \cdot 32/32 = 0,01 \cdot 1 \text{ кг кислорода.}$$

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

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

где [C], [H], [S] и [O] – содержание углерода, водорода, серы и кислорода в горючем веществе, весовых процентов.

На вычисленное количество кислорода в воздухе приходится в 77/23 раза больше азота. Сумма азота и кислорода составляет количество воздуха L_B^0 (в кг), необходимое для горения 1 кг вещества

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

Проведя преобразования, получим:

$$L_B^0 = 0.3478 \cdot \left(\frac{[C]}{3} + [H] + \frac{[S]}{8} - \frac{[O]}{8} \right). \quad (1.13)$$

Чтобы выразить количество воздуха в объёмных единицах, нужно выражение (1.13) разделить на массу 1 м³ воздуха при 0°С и давлении 760 мм рт. ст., т.е. на 1,293 кг/м³. В результате получим

$$V_B^0 = 0.269 \cdot \left(\frac{[C]}{3} + [H] + \frac{[S]}{8} - \frac{[O]}{8} \right). \quad (1.14)$$

Пример. Определить объём воздуха, необходимый для сгорания 5 кг торфа состава (в %): С – 40,0; Н – 4,0; О – 13,0; N – 20,0; А – 10,0; W – 13,0.

Решение. Азот, зола и влага горючего вещества при определении количества воздуха не учитываются, так как они не принимают участия в реакции. Объём воздуха, необходимый для сгорания 1 кг торфа, определяем по формуле (1.14)

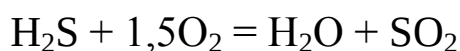
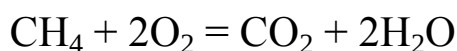
$$V_B^0 = 0,269 \left(\frac{40,0}{3} + 4,0 - \frac{13}{8} \right) = 4,3 \text{ м}^3 / \text{кг}.$$

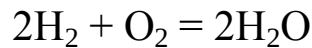
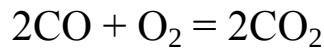
Для сгорания 5 кг торфа потребуется воздуха $4,3 \cdot 5 = 21,5 \text{ м}^3$.

1.4.3 Горючее вещество – смесь газов

К этой группе веществ относятся горючие газы, например, природный, доменный, коксовый и др. Все они в том или ином количестве содержат СО, СН₄, Н₂, Н₂С, С₂Н₄ и другие компоненты. Состав горючих газов обычно выражают в объёмных процентах.

Для вывода формулы расчета V_B^0 напомним уравнение реакции горения наиболее распространенных газов:





Если на сгорание 1 м³ метана требуется 2 м³ кислорода, как это видно из уравнения, то на сгорание 0,01 м³ метана, т.е. 1 объёмного процента, потребуется 0,01 · 2 м³ кислорода. Для окиси углерода на это же количество потребуется 0,01/2 м³, для водорода – 0,01/2 м³, а для сероводорода – 0,01 · 1,5 м³.

Для полного сгорания 1 м³ горючего газа потребуется кислорода (в м³):

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

где [CH₄], [H₂], [CO], [H₂S] и [O₂] – содержание метана, водорода, окиси углерода, сероводорода и кислорода в объёмных процентах.

В воздухе на этот объём кислорода приходится в 79/21 раза больше азота. Сумма азота и кислорода составляет объём (м³) воздуха, необходимый для сгорания 1 м³ газа:

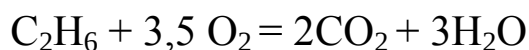
$$V_B^0 = \left(1 + \frac{79}{21}\right) \cdot \left(0,01 \cdot 2[\text{CH}_4] + \frac{0,01}{2}[\text{H}_2] + \frac{0,01}{2}[\text{CO}] + 0,01 \cdot 1,5[\text{H}_2\text{S}] - 0,01[\text{O}_2]\right)$$

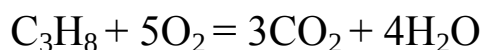
Сделав преобразования, получим:

$$V_B^0 = \frac{2[\text{CH}_4] + 0,5[\text{H}_2] + 0,5[\text{CO}] + 1,5[\text{H}_2\text{S}] - [\text{O}_2]}{21} \quad (1.15)$$

Пример. Определить объём воздуха при 15°C и давлении 760 мм рт. ст., необходимый для сгорания 1 м³ природного газа, содержащего в процентах: CH₄ – 86,5 %; C₂H₆ – 3 %; C₃H₈ – 1 %; CO₂ – 7,3 %; N₂ – 2,2%.

Решение. Определяем коэффициенты для этана и пропана уравнениям реакции горения





Объём воздуха определяем по уравнению (1.14)

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

Приводим объём воздуха к заданной температуре (уравнение (1.14))

$$V_B = \frac{8,97 \cdot 288 \cdot 760}{273 \cdot 760} = 9,46 \text{ м}^3.$$

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

$$\alpha = \frac{V_{\text{в.пр.}}}{V_{\text{в}}^0}. \quad (1.16)$$

Таким образом, в условиях пожара, когда горение протекает с естественным притоком воздуха, коэффициент избытка воздуха в большинстве случаев больше единицы и колеблется в широких пределах.

1.4.4 Продукты сгорания. Дым

Продуктами сгорания называют газообразные, жидкие и твёрдые вещества, образующиеся в результате соединения горючего вещества с кислородом. Состав их зависит от состава горящего вещества и условий его горения. В условиях пожара чаще всего горят органические вещества (древесина, ткани, бензин, керосин, резина и др.), в состав которых входят главным образом углерод, водород, кислород и азот. При горении их образуются газообразные продукты сгорания: CO_2 , CO , H_2O , N_2 . Продукты сгорания называют влажными, если при расчёте их состава учитывают содержание паров воды, и сухими, если содержание паров воды не входит в расчётные формулы.

Реже во время пожара горят неорганические вещества, такие как сера, фосфор, натрий, калий, кальций, магний и др. Продуктами сгорания их в большинстве случаев являются твердые вещества, например, P_2O_5 , Na_2O , Na_2O_2 , CaO , MgO . Образуются они в дисперсном состоянии, поэтому поднимаются в воздух в виде плотного дыма. Продукты сгорания алюминия и других металлов в процессе горения находятся в расплавленном состоянии.

Дым представляет собой дисперсную систему, состоящую из мельчайших твёрдых частиц, взвешенных в смеси продуктов сгорания с воздухом. Диаметр частиц дыма колеблется от 10^{-4} до 10^{-6} см (от 1 до 0,01 мк). Объём дыма в (m^3) образующегося при горении единицы массы (кг) или объёма (m^3) горючего вещества в теоретически необходимом объёме воздуха ($\alpha = 1$) приведён ниже в m^3/kg :

Ацетон	8,14
Ацетилен	12,40
Бензин	12,59
Бутан	33,44
Бумага	4,21
Водород	2,88
Древесина (сосна) воздушно-сухая (W=20%)	4,40
Древесина в конструкциях зданий (W=7%)	4,90
Метан	10,52
Окись углерода	2,88
Пропан	25,80
Природный газ	10,40
Этан	18,16
Каучук синтетический	10,82
Керосин	12,80
Резина	10,82

Вид формулы для расчёта объёма продуктов сгорания зависит от состава горючего вещества.

1.4.5 Расчёты уравнений реакций горения

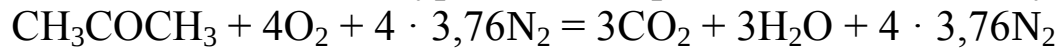
Расчёт ведут исходя из уравнения реакции горения. Объём влажных продуктов сгорания единицы массы (кг) горючего вещества рассчитывают по формуле

$$V_r = \frac{(m_{CO_2} + m_{H_2O} + m_{N_2}) \cdot 22.4}{mM}, \quad (1.17)$$

где V_{Γ} – объём влажных продуктов сгорания при нормальных условиях, $\text{м}^3/\text{кг}$; m_{CO_2} , $m_{\text{H}_2\text{O}}$, m_{N_2} – число киломолей двуокиси углерода, паров воды и азота в уравнении реакции горения; m – число киломолей горючего вещества в уравнении реакции горения; M – количество вещества, численно равное молекулярному весу, кг.

Пример. Определить объём и состав сухих продуктов сгорания 1 кг ацетона.

Решение. Составляем уравнение горения ацетона в воздухе



Определяем объём и состав сухих продуктов сгорания ацетона:

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2} \cdot 22,4}{mM} = \frac{3 \cdot 22,4}{58} = 1,16 \text{ м}^3 / \text{кг},$$

$$V_{\text{N}_2} = \frac{m_{\text{N}_2} \cdot 22,4}{mM} = \frac{4 \cdot 3,6 \cdot 22,4}{58} = 5,8 \text{ м}^3 / \text{кг}.$$

Объём сухих продуктов сгорания равен $1,16 + 5,8 = 6,96 \text{ м}^3/\text{кг}$.

Объём влажных продуктов сгорания 1 м^3 горючего вещества (газа) можно рассчитать следующим образом:

$$V_{\Gamma} = \frac{V_{\text{CO}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{N}_2}}{V} = \frac{m_{\text{CO}_2} \cdot 22,4 + m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 22,4 + m_{\text{N}_2} \cdot 22,4}{m \cdot 22,4} = \frac{m_{\text{CO}_2} + m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{N}_2}}{m},$$

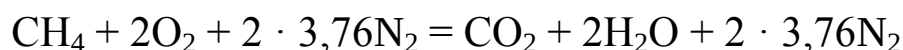
где V_{Γ} – объём влажных продуктов сгорания 1 м^3 горючего газа, $\text{м}^3/\text{м}^3$;

m_{CO_2} , $m_{\text{H}_2\text{O}}$, m_{N_2} – число молей двуокиси углерода, паров воды и азота;

m – число молей горючего газа.

Пример. Определить объём влажных продуктов сгорания 1 м^3 метана.

Решение. Составляем уравнение горения метана в воздухе:



Определяем объёмы влажных продуктов сгорания метана:

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{1 \cdot 22,4}{22,4} = 1 \text{ м}^3 / \text{м}^3,$$

$$V_{H_2O} = \frac{2 \cdot 3,76 \cdot 22,4}{22,4} = 2 \text{ м}^3 / \text{м}^3,$$

$$V_{N_2} = \frac{2 \cdot 3,76 \cdot 22,4}{22,4} = \frac{4 \cdot 3,6 \cdot 22,4}{58} = 5,8 \text{ м}^3 / \text{кг}.$$

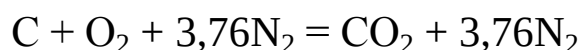
Объём влажных продуктов сгорания 1 м³ метана равен

$$V_{\Gamma} = 1 + 2 + 7,52 = 10,52 \text{ м}^3 / \text{м}^3.$$

$$\text{Или } V_{\Gamma} = \frac{1 + 2 + 7,52}{1} = 10,52 \text{ м}^3 / \text{м}^3.$$

1.4.6. Горючее вещество – сложная смесь химических соединений

Если известен элементарный состав сложного горючего вещества, то состав и количество продуктов сгорания 1 кг вещества можно определить по уравнению реакции горения отдельных элементов. Для этого составляют уравнения реакции горения углерода, водорода, серы и определяют объём продуктов сгорания, приходящийся на 1 кг горючего вещества. Уравнение реакции горения углерода имеет вид:



При сгорании 1 кг углерода получается $22,4/12 = 1,86 \text{ м}^3 \text{ CO}_2$ и $22,4 \cdot 3,76/12 = 7,0 \text{ м}^3 \text{ N}_2$.

Аналогично определяют объём (в м³) продуктов сгорания 1 кг серы и водорода. Полученные данные приведены ниже

	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 в состав горючего вещества может входить кисло-

род, который также принимает участие в горении. В этом случае воздуха на горение вещества расходуется соответственно меньше.

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

В воздухе на 1 кг кислорода приходится при 0°C и давлении воздуха 760 мм рт. ст. $3,76 \cdot 22,4/32 = 2,63$ м³ азота.

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

Пример. Определить объём и состав влажных продуктов сгорания 1 кг каменного угля состава (в %): С – 75,8, Н – 3,8, О – 2,8, N – 1,1, S – 2,5, W – 3,0, А – 11,0.

Решение. Объём продуктов сгорания (в м³) будет следующим:

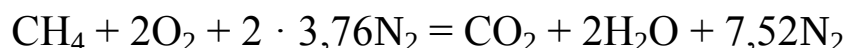
Вещество	CO ₂	H ₂ O	N ₂	SO ₂
Углерод	$1,86 \cdot 0,758 = 1,4$	-	$7 \cdot 0,758 = 5,306$	-
Водород	-	$11,20 \cdot 0,038 = 0,425$	$221 \cdot 0,038 = 0,798$	-
Сера	-	-	$2,630 \cdot 0,25 = 0,658$	$0,7 \cdot 0,025 = 0,017$
Азот в горючем веществе	-	-	$0,8 \cdot 0,011 = 0,0088$	-
Влага в горючем веществе	-	$1,24 \cdot 0,03 = 0,037$	-	-
Сумма	1,4	0,462	$6,7708 - 0,0736 = 6,6972$	0,017

Из общего объёма азота вычитают объём азота, приходящийся на кислород в составе каменного угля $0,028 \cdot 2,63 = 0,0736$ м³. Итог таблицы указывает состав продуктов сгорания каменного угля. Объём влажных продуктов сгорания 1 кг каменного угля равен:

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

1.4.7 Горючее вещество – смесь газов – расчёт сгорания

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



Согласно этому уравнению, при сгорании 1 м³ метана получается 1 м³ двуокиси углерода, 2 м³ паров воды и 7,52 м³ азота. Аналогично определяют объём (в м³) продуктов сгорания 1 м³ различных газов

Вещество	CO ₂	H ₂ O	N ₂	SO ₂
Водород	–	1,0	1,88	–
Окись углерода	1,0	–	1,88	–
Сероводород	–	1,0	5,64	1,0
Метан	1,0	2,0	7,52	–
Ацетилен	2,0	1,0	9,4	–
Этилен	2,0	2,0	11,28	–

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

Пример. Определить объём влажных продуктов сгорания 1 м³ доменного газа следующего состава (в %):

CO₂ – 10,5; CO – 28; CH₄ – 0,3; H₂ – 2,7; N₂ – 58,5.

Решение. Объём продуктов сгорания (в м³) будет следующим:

	CO ₂	H ₂ O	N ₂
Окись углерода	1 · 0,28 = 0,28	–	1,88 · 0,28 = 0,526
Водород	–	1 · 0,027 = = 0,027	1,88 · 0,027 = 0,05
Метан	1 · 0,003 = 0,003	2 · 0,003 = 0,006	7,52 · 0,003 = 0,022
Двуокись углерода в составе газа	0,105	–	–
Азот в составе газа	–	–	0,585
Сумма	0,388	0,033	1,183

Объём продуктов сгорания 1 м³ доменного газа равен

$$V_r = 0,388 + 0,033 + 1,183 = 1,604 \text{ м}^3/\text{м}^3$$

Состав продуктов сгорания в объёмных процентах, взятых во время пожара в различных помещениях (подвал, чердак), показывает, что в них всегда содержится значительное количество кислорода

	CO	CO ₂	O ₂
В подвалах	0,15-1,50	0, -8,5	10,6-19
На чердаках	0,1-0,6	0,3-4,0	16,0-20,2

Наличие кислорода в продуктах сгорания показывает, что горение в условиях пожара происходит при избытке воздуха. В продуктах сгорания могут содержаться самые разные вещества, в том числе и токсичные, например, хлористый водород, сероводород, окислы азота, синильная кислота и др. Ниже приведены некоторые материалы, образующие при разложении и горении токсичные вещества:

бутадиен-нитрильный каучук – синильная кислота, окись углерода;

винилпласт, пластикат – хлористый водород, окись углерода;

капрон, анид – синильная кислота;

линолеум «релин» – сероводород, сернистый газ;

органическое стекло – окислы азота, акрилонитрил;

пенополиуретан – синильная кислота, толуилендинзоцианат;

фторопласты – фтористый водород, фторфосген;

хлоропреновый каучук – хлористый водород.

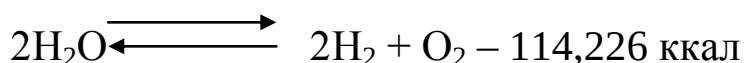
1.5 Температура горения

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

Под калориметрической температурой горения понимают ту температуру, до которой нагреваются продукты полного сгорания при следующих условиях:

1. Все выделяющееся при горении тепло расходуется на нагревание продуктов сгорания (потери тепла равны нулю).
2. Начальная температура воздуха и горючего вещества равна 0°C .
3. Количество воздуха равно теоретически необходимому ($\alpha = 1$).
4. Происходит полное сгорание. Калориметрическая температура горения зависит только от состава горючего вещества и не зависит от его количества.

Теоретическая температура, в отличие от калориметрической, характеризует горение с учетом эндотермического процесса диссоциации продуктов сгорания при высокой температуре



Практически диссоциацию продуктов сгорания необходимо учитывать только при температурах выше 1700°C . При диффузионном горении веществ (см. раздел 1.6) в условиях пожара действительные температуры горения не достигают таких значений, поэтому для оценки условий пожара используют только калориметрическую температуру горения и температуру пожара. Различают температуру внутреннего и наружного пожара.

Температура внутреннего пожара – это средняя температура дыма в помещении, где происходит пожар. Температура наружного пожара – температура пламени.

При расчёте калориметрической температуры горения и температуры внутреннего пожара исходят из того, что низшая теплота сгорания Q_H горючего вещества равна энергии q_{Γ} , необходимой для нагревания продуктов сгорания от 0°C до калориметрической температуры.

Величину q_{Γ} назовем условно теплосодержанием продуктов сгорания:

$$q_{\Gamma} = V_{\Gamma} \cdot C'_{pm} \cdot t_{\Gamma}, \quad (1.18)$$

где V_{Γ} – объём продуктов сгорания, $\text{м}^3/\text{кг}$;

$C_{\text{пр}}$ – средняя объёмная теплоёмкость продуктов сгорания, $\text{ккал}/(\text{м}^3 \cdot \text{град})$;

t_{Γ} – температура горения, $^{\circ}\text{C}$.

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

$$q_{\Gamma} = q_{\text{RO}_2} + q_{\text{H}_2\text{O}} + q_{\text{N}_2} = V_{\text{RO}_2} \cdot C'_{\text{CO}_2} \cdot t_{\Gamma} + V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C'_{\text{H}_2\text{O}} \cdot t_{\Gamma} + V_{\text{N}_2} \cdot C'_{\text{N}_2} \cdot t_{\Gamma}, \quad (1.19)$$

где V_{RO_2} , $V_{\text{H}_2\text{O}}$, V_{N} – объёмы компонентов продуктов сгорания

($\text{RO}_2 = \text{CO}_2 + \text{SO}_2$); C'_{CO_2} , $C'_{\text{H}_2\text{O}}$, C'_{N_2} – теплоёмкость компонентов продуктов сгорания (теплоемкость CO_2 принимается для смеси CO_2 и SO_2).

Для определения t_{Γ} рассчитывают теплосодержание продуктов сгорания при нескольких температурах и выбирают два значения, между которыми находится значение низшей теплоты сгорания вещества. Искомую температуру определяют затем интерполяцией. Пример расчета приведён ниже.

Пример. Определить калориметрическую температуру горения керосина состава в процентах: С – 86, Н – 13,7, S – 0,3.

Решение. Определяем низшую теплоту сгорания керосина по уравнению Менделеева:

$$Q_{\text{H}} = 81 \cdot 86 + 300 \cdot 13,7 + 26 \cdot 0,3 - 6 \cdot 9 \cdot 13,7 = 10344 \text{ ккал/кг}$$

Вычисляем объём продуктов сгорания:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 11,2 \cdot 0,137 = 1,53 \text{ м}^3,$$

$$V_{\text{CO}_2} = 1,86 \cdot 0,86 = 1,6 \text{ м}^3,$$

$$V_{\text{SO}_2} = 0,7 \cdot 0,003 = 0,002 \text{ м}^3,$$

$$V_{\text{N}_2} = 7 \cdot 0,86 + 21 \cdot 0,137 + 2,630,003 = 8,905 \text{ м}^3.$$

Объём продуктов сгорания керосина равен

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

Теплосодержание 1 м³ продуктов сгорания составляет

$$T = \frac{O_n}{V_{\Gamma}} = \frac{10334}{12,037} = 859 \text{ ккал/м}^3.$$

Продукты сгорания в большей степени состоят из азота, следовательно, на его теплосодержание необходимо ориентироваться при подборе температуры горения. Однако поскольку теплосодержание двуокиси углерода и паров воды выше, чем азота, то их присутствие в продуктах сгорания несколько понижает температуру горения, и поэтому ее нужно принимать несколько ниже, чем по азоту.

Вычисленному теплосодержанию 859 ккал/м³ по азоту соответствует температура, находящаяся в пределах 2300-2400°C. Принимаем температуру горения 2200°C, так как присутствие в продуктах сгорания двуокиси углерода и паров воды несколько понижает температуру горения. Определяем при этой температуре теплосодержание продуктов сгорания

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O} - 1,53 \cdot 1051,5 &= 1608,8 \text{ ккал} \\ \text{CO}_2, \text{SO}_2 - 1,602 \cdot 1287 &= 2061,7 \text{ ккал} \\ \text{N}_2 - 8,905 \cdot 789,1 &= 7026,9 \text{ ккал} \\ \hline &10687,4 \text{ ккал} \end{aligned}$$

При горении керосина теплосодержание продуктов сгорания не может превышать 10 344 ккал, следовательно, истинная температура горения ниже 2200°C. Принимаем температуру горения 2100°C.

Теплосодержание продуктов сгорания керосина при этой температуре равно:

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O} - 1,53 \cdot 994,3 &= 1521,2 \text{ ккал} \\ \text{CO}_2, \text{SO}_2 - 1,602 \cdot 1222 &= 1957,6 \text{ ккал} \\ \hline \text{N}_2 - 8,905 \cdot 750,1 &= 6679,6 \text{ ккал} \\ &10158,4 \text{ ккал} \end{aligned}$$

Как видно из значений теплосодержания продуктов сгорания, температура их находится между 2100-2200°C. Истинную температуру продуктов сгорания находим интерполяцией, принимая теплоёмкость их в интервале 210-2200°C постоянной. На разность температур в 100°C теплосодержание продуктов сгорания изменяется на 10687,4-10158,4 = 529,0 ккал.

Разность между теплотой сгорания керосина и теплосодержанием продуктов сгорания при 2100°C равна

$$10\,344 - 10158,4 = 185,6 \text{ ккал.}$$

Следовательно, истинная калориметрическая температура горения равна

$$t_{\Gamma} = 2100 + \frac{185,6 \cdot 100}{529,0} = 2100 + 35 = 2135^{\circ}\text{C}.$$

В действительности не вся теплота, выделяющаяся при горении в условиях пожара, расходуется на нагревание продуктов сгорания. Большая часть её расходуется на нагревание конструкций, подготовку горючих веществ к горению, нагревание избыточного воздуха и др. В связи с этим температура внутреннего пожара значительно ниже калориметрической. Так, через 10 мин после развития внутреннего пожара температура пожара составляет примерно 0,1-0,2 части калориметрической температуры, через 20 мин – 0,2-0,3, через 30 мин – 0,3-0,35, через 40 мин – 0,35-0,4. Пользуясь этими данными, можно по калориметрической температуре находить температуру внутреннего пожара.

На рисунке 1.1 показано изменение температуры внутреннего пожара (температурный режим пожара) при горении различных твёрдых материалов.

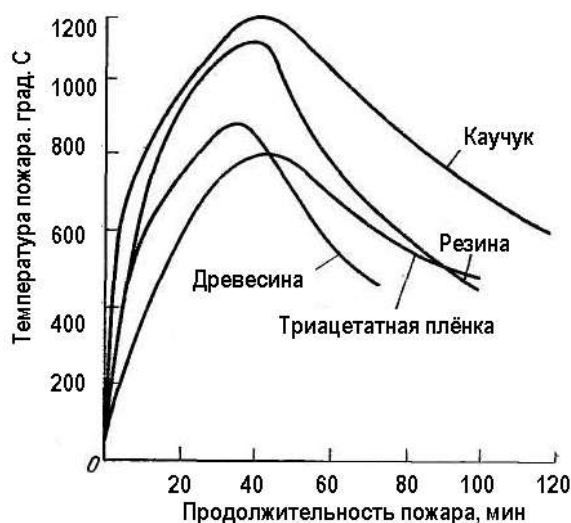


Рисунок 1.1 – Температурный режим пожара при горении веществ

Как показывает ход кривых, температура пожара при горении всех веществ первоначально растёт, достигая максимума, а затем по мере выгорания материала постепенно понижается. С увеличением количества горючего вещества на единицу площади (горючая загрузка) повышаются максимальная температура и продолжительность пожара (рисунок 1.2).

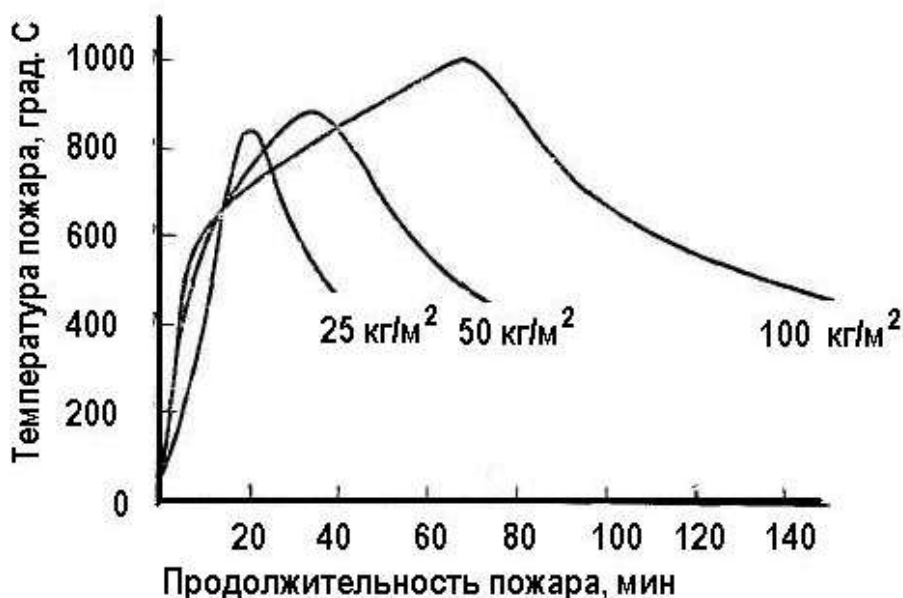


Рисунок 1.2 – Температурный режим пожара от загрузки древесины

1.6 Диффузионное и кинетическое горение

Возникновение и протекание процесса горения определяются следующими условиями: наличие горючего вещества, кислорода (воздуха) и источника воспламенения. Горючее вещество и кислород являются реагирующими веществами и составляют горючую систему, а источник воспламенения вызывает в ней реакцию горения. При установившемся горении источником воспламенения служит зона реакции. Горючие системы могут быть химически однородными и неоднородными. К химически однородным относятся системы, в которых горючее вещество и воздух равномерно перемешаны: смеси горючих газов, паров или пылей с воздухом. К химически неоднородным относятся системы, в которых горючее вещество и воздух не перемешаны и имеют поверхности раздела: твёрдые горючие материалы и жидкости, находящиеся в воздухе, струи горючих газов и паров, поступающие в воздух, и т.д.

Примером горения паров и газов (гомогенное горение) является горение паров, поднимающихся со свободной поверхности жидкости (рис. 1.3), или горение газа, выходящего из трубы.



Рисунок 1.3 – Схема зоны горения паров (гомогенное горение)

Так как парциальное давление кислорода воздуха равно 159 мм рт. ст., а в зоне горения – 0 мм рт. ст., то в результате разности парциальных давлений кислород из воздуха диффундирует через слой продуктов сгорания к зоне горения. Следовательно, скорость реакции горения зависит от скорости диффузии кислорода.

Примером горения на поверхности твёрдого вещества (гетерогенное горение) является горение антрацита, кокса, древесного угля. В этом случае диффузии кислорода к зоне горения также препятствуют продукты сгорания, что видно из схемы, показанной на рисунке 1.4.



Рисунок 1.4 – Схема диффузии кислорода в зону горения твёрдого вещества (гетерогенное горение)

Концентрация кислорода в объёме воздуха (C_1) значительно больше концентрации его у зоны горения (C_0). Отсутствие достаточного количества кислорода в зоне горения тормозит химическую реакцию горения.

Таким образом, полное время сгорания химически неоднородной горючей системы складывается из времени, необходимого для возникновения физического контакта между горючим веществом и кислородом воздуха τ_ϕ , и времени, затрачиваемого для протекания самой химической реакции, τ_x :

$$\tau_\Gamma = \tau_\phi + \tau_x$$

В случае гомогенного горения величина τ_ϕ называется временем смесеобразования, а в случае гетерогенного горения – временем транспортировки кислорода из воздуха к твёрдой поверхности горения. В зависимости от соотношения τ_ϕ и τ_x горение называют диффузионным или кинетическим. При горении химически неоднородных горючих систем время диффузии кислорода к горючему веществу несоизмеримо больше времени, необходимого для протекания химической реакции, т.е. $\tau_\phi \gg \tau_x$ и практически $\tau_\Gamma \approx \tau_\phi$.

Это значит, что скорость горения определяется скоростью диффузии кислорода к горючему веществу. В этом случае говорят, что процесс протекает в диффузионной области. Такое горение и называется диффузионным. Все пожары представляют собой диффузионное горение.

Если время физической стадии процесса оказывается несоизмеримо меньшим, чем время, необходимое для протекания химической реакции, т.е. $\tau_\phi \ll \tau_x$, то можно принять $\tau_\Gamma \approx \tau_\phi$. Скорость процесса практически определяется только скоростью химической реакции. Такое горение называется кинетическим. Так горят химически однородные горючие системы, в которых молекулы кислорода находятся в тесной смеси с молекулами горючего вещества и не затрачивается время на смесеобразование. Так как скорость химической реакции при высокой температуре велика, то горение таких смесей происходит мгновенно и носит характер взрыва. При соизмеримости продолжительности химической реакции и физической стадии процесса горение протекает в так называемой промежуточной области, где на скорость его влияют как химические, так и физические факторы.

На рисунке 1.5 показана зависимость скорости реакции горения от температуры в различных областях.



Рисунок 1.5 – Зависимость скорости кинетического (1) и диффузионного (2) горения от температуры

Кривая 1 изображает изменение скорости реакции при кинетическом горении. При низких температурах скорость реакции окисления в смеси слабо зависит от изменения температуры, и кривая 1 на этом участке медленно поднимается вверх.

При более высоких температурах реакция окисления начинает сильно ускоряться при повышении температуры, и кривая 1 круто поднимается. Таким образом, 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 равной скорости диффузии кислорода в зону горения, а затем и значительно больше последней. В этих условиях скорость процесса в целом определяется скоростью диффузии кислорода. Кривая 1 в точке А изменяет свое направление, отклоняясь вправо от кривой 2. Дальнейший ход кривой 2 показывает, что скорость процесса горения в диффузионной области, определяемая скоростью диффузии, очень мало зависит от температуры.

1.7 Диффузионное пламя

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

Структура диффузионного пламени существенно зависит от сечения потока горючих паров и газов и его скорости. По характеру потока различают ламинарное и турбулентное диффузионное пламя. Ламинарное пламя возникает при малых сечениях потока паров или газов, движущихся с небольшой скоростью (пламя свечи, спички, газа в горелке небольшого диаметра и т.д.). На пожарах при горении всех веществ образуется турбулентное пламя. Оно меньше изучено, и для объяснения этого явления используют положения теории ламинарного пламени. На рисунке 1.6 показано строение ламинарного диффузионного пламени на примере пламени жидкости, горящей в сосуде небольшого диаметра.

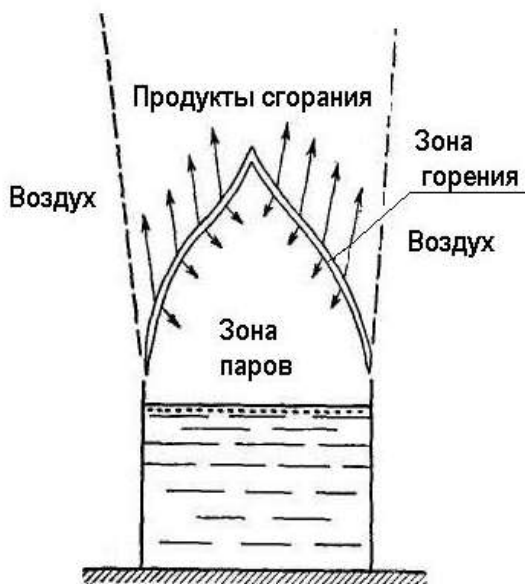


Рисунок 1.6 – Строение ламинарного диффузионного пламени

Пламя состоит из зоны горения и зоны паров, последняя занимает почти весь объём пламени. Подобное по строению пламя образуется также при горении газов и твёрдых веществ, если скорость

движения газов и паров находится в ламинарном режиме. Зона горения в диффузионном пламени представляет очень тонкий слой, в котором протекает реакция горения.

Превращение веществ и выделение тепла в этом слое вызывают возникновение молекулярной диффузии в прилегающих к нему слоях воздуха и горючего. Причиной молекулярной диффузии является разность парциальных давлений и температур газов, участвующих в горении.

На рисунке 1.7 показана схема распределения концентраций газов и паров в ламинарном диффузионном пламени и окружающей его среде. Эта схема отражает процессы диффузии, происходящие в пламени. Образующиеся в зоне горения продукты сгорания диффундируют как в воздух, так и в горючие пары и газы (рис. 1.6).

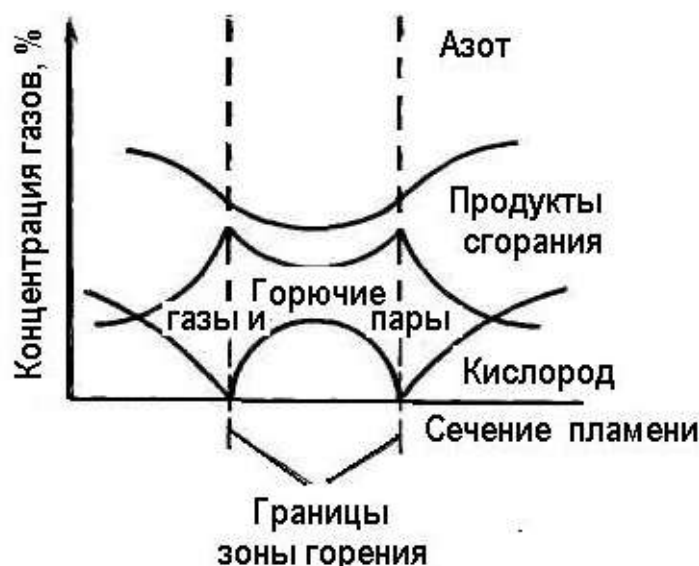


Рисунок 1.7 – Распределение концентраций газов и паров в ламинарном диффузионном пламени

В пламени малого размера (на рис. 1.7 диаметр горелки равен 6,53 мм) продукты сгорания находятся во всем объеме зоны паров и газов, а в пламени большего размера только в слое, прилегающем к зоне горения. Концентрация кислорода в зоне горения равна нулю, так как он полностью вступает в реакцию. Вследствие этого кислород в зону паров диффундировать не может, и горение в ней отсутствует. Отсутствие горения в зоне паров и газов можно продемонстрировать на следующем опыте.

В плоский сосуд, диаметром 5-6 см (рис. 1.8), наливают горючую жидкость и зажигают её. Когда жидкость разгорится, снизу к краю сосуда подносят горящую лучину. Продукты сгорания от лучины огибают край сосуда и движутся вверх, прекращая доступ кислорода к пламени. В месте соприкосновения продуктов сгорания лучины с пламенем горения не наблюдается. В образовавшееся отверстие («окно») можно видеть, что горение в зоне паров и газов отсутствует и зона горения, видимая по её свечению, представляет собой тонкий газовый слой.

Отсутствие кислорода в зоне горения вызывает диффузию в неё воздуха из окружающей среды. Воздух диффундирует через слой продуктов сгорания, поэтому концентрации кислорода и азота по мере приближения к зоне горения понижаются (рис. 1.7).



Рисунок 1.8 – «Окно» в зоне горения

Поступающий в зону горения кислород реагирует с диффундирующим сюда горючим, а азот диффундирует в зону паров и газов. В результате по фронту пламени горючая смесь стремится к стехиометрическому составу. Температура в зоне паров значительно ниже, чем в зоне горения. Так, в пламени керосина температура потока паров около поверхности жидкости равна температуре её кипения (рис. 1.9).

По мере движения потока к зоне горения температура паров (на рис. 1. 9 – точки на вертикальной линии) повышается сначала за счёт

излучения зоны горения, а затем диффузии из неё нагретых продуктов сгорания. В результате нагрева происходит термическая диссоциация паров около зоны горения и образующиеся свободные атомы и радикалы совместно с продуктами сгорания поступают в зону горения. Атомы углерода, поступая в зону горения, возбуждаются и, будучи некоторое время в свободном состоянии, светятся. Если вместо углерода вводить в пламя частицы других твёрдых веществ, пламя приобретает иной, чем при горении углерода, цвет. Так, если в несветящееся пламя метилового спирта ввести соль стронция, то пламя окрасится в красный цвет, при введении соли меди – в синий или зелёный.

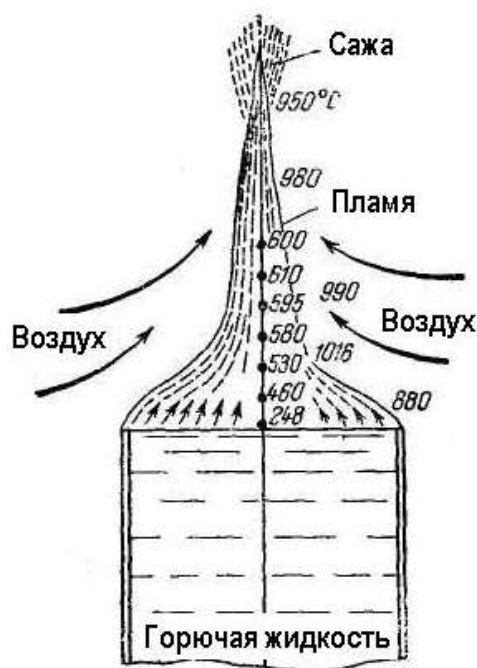


Рисунок 1.9 – Температура зоне пламени при горении керосина

Температура зоны горения пламени меняется по высоте его. Объясняется это изменением состава стехиометрической смеси в зоне горения и затратой тепла на нагрев поступающего в нее воздуха. В нижней части пламени, хотя и образуется стехиометрическая смесь с наибольшей теплотой горения, однако температура горения не является здесь максимальной, так как значительное количество тепла затрачивается на нагрев холодного воздуха.

В средней части пламени теплота горения стехиометрической смеси меньше, чем в нижней, за счёт диффузии в неё продуктов сгорания, однако поступающий в зону горения нагретый воздух компенсирует потери тепла, и температура горения в этой части пламени яв-

ляется максимальной. В верхней части диффузионного пламени стехиометрическая смесь имеет еще меньшую теплоту горения, и нагретый воздух, поступающий для её образования, не может компенсировать всех потерь тепла, поэтому температура горения здесь минимальная. В связи с этим в верхней части пламени часто образуется сажа.

Турбулентное пламя отличается от ламинарного тем, что не имеет чётких очертаний и постоянного положения фронта пламени. Температура его при горении нефтепродуктов составляет: бензина – 1200°C , керосина тракторного – 1100°C , дизельного топлива – 1100°C , нефти сырой – 1100°C , мазута – 1000°C . При горении древесины в штабелях температура турбулентного пламени достигает $1200\text{--}1300^{\circ}\text{C}$.

Вопросы для самопроверки

1. Что такое пожар? Дать определение.
2. Как называется пожар, потушенный в самой начальной стадии развития?
3. Чем достигается прекращение горения при пожаре?
4. Что используется в качестве основного огнетушащего средства при тушении пожаров?
5. Три признака горения.
6. Из химических реакций какого типа состоит процесс горения?
7. Составить уравнение реакции горения метана в воздухе.
8. Как уравнивать коэффициенты перед химическими формулами?
9. Если в состав горючего вещества, кроме углерода и водорода, входит азот, то он выделяется при горении в виде какого вещества?
10. Если в состав горючего вещества входит хлор, (например, при горении хлористого винила) то при горении в виде чего он обычно выделяется?
11. В виде чего выделяется сера, входящая в состав горючего вещества?
12. При горении в воздухе концентрация кислорода должна быть не ниже сколько процентов?
13. Что является признаком неполного сгорания?
14. В основе процесса горения лежит химическое взаимодействие между чем и чем?

15. Как называются реакции, сопровождающиеся поглощением тепла, а также возникающие при этом соединения?
16. Для чего необходим нагрев реагирующих веществ при эндотермических реакциях?
17. Как протекает эндотермическая реакция без нагревания извне?
18. Как называются реакции, сопровождающиеся выделением тепла, а также возникающие при этом соединения?
19. Как называется количество тепла, выделяемое при полном сгорании вещества и отнесенное к одному моллю, единице массы или объёма горючего вещества?
20. В чём состоит закон Гесса?
21. Чему равна теплота сгорания химического соединения (или их смеси)?
22. Что называют высшей теплотой сгорания Q_V ?
23. Что называют низшей теплотой сгорания Q_H ?
24. Как называется минимальное количество воздуха, необходимое для полного сгорания единицы массы или объёма горючего вещества?
25. Приведите примеры горючих веществ – сложных смесей химических соединений.
26. Как называется разность между количеством воздуха, практически расходуемым на горение и теоретически необходимым?
27. Что называют продуктами сгорания?
28. От чего зависит состав продуктов сгорания?
29. Что образуется при горении органических веществ (древесина, ткани, бензин, керосин, резина и др.), в состав которых входят главным образом углерод, водород, кислород и азот?
30. Что образуется при горении неорганических веществ?
31. Как определить состав и количество продуктов сгорания 1 кг вещества, если известен элементарный состав сложного горючего вещества?
32. Как определить состав и количество продуктов сгорания для смеси газов?
33. Какие системы относятся к химически однородным?

2 САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ И ВОСПЛАМЕНЕНИЕ

2.1 Кинетика химических реакций

Химической кинетикой называется учение о скоростях химических реакций. Химические процессы протекают с различными скоростями. Так, взрывные реакции и реакции нейтрализации в растворе протекают практически мгновенно. Другие реакции протекают медленно, например, чтобы прореагировали 2 моль водорода с 1 моль кислорода при обычных условиях, требуется около тысячи лет.

Скоростью реакции определяется производственный процесс, количество вырабатываемой продукции за единицу времени, а также течение биологических процессов.

Скорость химической реакции зависит от условий, в которых она протекает, от природы реагирующих веществ и их агрегатного состояния. Например, взрывчатые вещества разлагаются в тысячные доли секунды, а химические процессы в земной коре длятся сотни и тысячи лет. Взаимодействие веществ в паровой и газовой фазах протекает быстрее, чем в жидком или твердом состоянии. Так, жидкий бензин сгорает относительно медленно, коптящим пламенем (неполное сгорание), а смесь паров бензина с воздухом сгорает со взрывом.

Скорость взаимодействия с участием твердых веществ сильно изменяется от степени измельченности твердого вещества. Например, уголь и другие твердые горючие вещества в пылевидном состоянии образуют с воздухом взрывчатые смеси, в то время как эти же вещества при обычных условиях (не в пылеобразном состоянии) сгорают довольно медленно.

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

Влияние концентрации. Скорость химической реакции измеряется изменением концентрации веществ в единицу времени. Концентрацию веществ в этих случаях принято выражать в молях на литр (моль/л). Если в начале реакции концентрация исходного вещества была c_1 , а по истечении некоторого промежутка времени (Δt) стала c_2 , то изменение концентрации за этот промежуток времени будет $c_1 - c_2 = \Delta x$.

Средняя скорость равна

$$V_{cp} = -\frac{\Delta x}{\Delta \tau}, \quad (2.1)$$

знак минус в правой части уравнения показывает, что концентрация реагирующего вещества уменьшается.

Средняя скорость, естественно, не является истинной скоростью для данного момента времени. Истинная скорость в начальный момент времени будет больше средней скорости, а в конце реакции будет меньше средней скорости. Чем меньше промежуток времени $\Delta \tau$, тем больше отношение $-\Delta x / \Delta \tau$ приближается к значению истинной скорости. Предельная величина этого отношения, когда $\Delta \tau$ становится бесконечно малой, равна истинной скорости

$$V_{ист} = -\frac{\Delta x}{\Delta \tau}.$$

Для того чтобы молекулы двух веществ А и В могли вступить во взаимодействие, они должны столкнуться. Чем выше концентрация реагирующих веществ, тем больше молекул находится в единице объёма, тем больше вероятность соударения молекул. Таким образом, повышение концентрации реагирующих веществ приводит к повышению скорости химической реакции.

Количественно зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ определяется законом действия масс. В наиболее простом случае, когда молекулы двух реагирующих веществ взаимодействуют друг с другом в соотношении 1:1, согласно этому закону:

$$V = k \cdot [A] \cdot [B], \quad (2.2)$$

где $[A]$ и $[B]$ – концентрации веществ А и В;

k – коэффициент пропорциональности, константа скорости реакции.

Практика показывает, что не всякое столкновение молекул веществ приводит к взаимодействию. Только эффективные соударения

молекул вызывают химическое взаимодействие. В связи с этим в уравнение введён коэффициент пропорциональности k .

В общем виде скорость реакции $tA + пB = yAB$ выразится формулой

$$v = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n \quad (2.3)$$

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

Пример. Как изменится скорость реакции $2H_2 + O_2 = 2H_2O$, протекающей в закрытом сосуде, если давление увеличить в 4 раза?

Решение. Обозначим концентрацию H_2 при начальном давлении через c_1 , а концентрацию O_2 – через c_2 , скорость реакции V_1 будет равна $V_1 = k c_1^2 \cdot c_2$. Если давление увеличивается в 4 раза, то во столько раз увеличатся концентрации реагирующих веществ

$$[H_2] = 4c_1; [O_2] = 4c_2?$$

Скорость реакции в новых условиях будет равна

$$V_2 = 16 \cdot k \cdot c_1^2 \cdot c_2 = 64 \cdot k \cdot c_1^2 \cdot c_2$$

Скорость реакции возрастет в 64 раза.

Влияние температуры. Скорость большинства химических реакций с повышением температуры увеличивается. Например, осуществить синтез воды из кислорода и водорода при $20^\circ C$ даже на 15% практически невозможно (на это понадобилось бы 54 миллиарда лет), а при $500^\circ C$ для этого нужно всего 50 мин, при $700^\circ C$ реакция между водородом и кислородом протекает мгновенно.

Согласно правилу Вант-Гоффа (1884 г.) при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость реакции увеличивается приблизительно в 2-4 раза. Почему нагревание вызывает такое значительное ускорение химического процесса? Скорость реакции пропорциональна частоте столкновений. На первый взгляд увеличение скорости можно объяснить увеличением частоты соударений реагирующих частиц. Согласно кинетической теории газов число столкновений за единицу времени возрастает пропорционально квадратному корню из абсолютной температуры ($\sqrt{T}$).

Следовательно, при нагревании реакционной смеси от 0 до 100°C число столкновений молекул должно возрасти всего в $\sqrt{\frac{373}{273}} = 1,2$ раза. Однако опыт показывает, что скорость реакции при нагревании системы на 100 градусов возрастает в 60 000 раз. Таким образом, объяснить увеличение скорости только увеличением числа столкновений нельзя.

Если бы необходимым условием протекания реакций было лишь соударение частиц, то нельзя было бы объяснить различие в скоростях процессов при одинаковых концентрациях реагентов; было бы непонятным действие катализатора и его специфичность. Если бы каждое столкновение оканчивалось актом взаимодействия, то все реакции протекали бы со скоростью взрыва; молекулы, содержащиеся в 1 см³ газа, испытывают такое колоссальное число соударений, что ему отвечали бы скорости, превышающие экспериментальные в сотни миллиардов раз.

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

$$\ln k = \frac{a}{T} + b, \quad (2.4)$$

где a и b – постоянные величины для данного процесса.
Уравнению Аррениуса часто придают другой вид:

$$k = Ae^{-E/RT}, \quad (2.5)$$

где A – фактор частоты; e – основание натуральных логарифмов; E – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Причина увеличения скорости химической реакции с повышением температуры заключается в том, что при этом увеличивается число эффективных соударений. Известно, что только те молекулы при столкновении вступают во взаимодействие, которые обладают

избыточной энергией. Такие молекулы называют активными, а энергию, необходимую для перевода молекул в это состояние, называют энергией активации. Если молекулы не обладают необходимым избытком энергии, их столкновение не приводит к реакции.

Например, молекулы кислорода могут сталкиваться при комнатной температуре с молекулами бензола или спирта, но реакция между ними при этом не начинается, так как сталкивающиеся частицы не обладают достаточной энергией. Если же нагреть указанные вещества до определённой температуры, т.е. сообщить им избыток энергии, то произойдёт воспламенение. Молекулы активизируются чаще всего за счёт тепла, но в некоторых случаях это может происходить и за счёт химической энергии веществ, вступающих в реакцию с кислородом. Так, выделяющаяся в результате начавшегося химического процесса энергия может активизировать ещё не вступившие в реакцию молекулы, что способствует быстрому развитию процесса во времени и пространстве. Все самовозгорающиеся вещества обладают способностью к самоускоряющемуся взаимодействию с кислородом, скорость которого возрастает прогрессивно в сравнении с ростом температуры. Часто достаточно лишь начаться процессу окисления и выделившегося при этом тепла достаточно, чтобы был превышен температурный предел самовоспламенения, т.е. чтобы процесс принял взрывной характер.

Влияние катализаторов. Роль катализаторов в химии исключительно велика. Многие важнейшие химические производственные процессы основаны на применении катализаторов, в частности синтез высокомолекулярных соединений, являющийся основой производства пластических масс. Большую роль катализаторы играют и в пожарном деле.

Влияние посторонних веществ на скорость химической реакции было замечено в начале XIX в. Впервые его наблюдал русский ученый К.С. Кирхгоф, установивший в 1811 г., что серная кислота ускоряет процесс превращения крахмала в сахар. Большое впечатление произвело открытие В. Деберейнера, установившего в 1823 г., что при направлении струи водорода на губчатую платину, представляющую собой мелкораздробленный металл, водород загорается и что для его воспламенения не требуется никакого подведения энергии. В 1835 г. И.Я. Берцелиус предложил для веществ, активизирующих процесс, название «катализаторы» (каталио – развязываю).

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

Различают два вида катализа: гомогенный и гетерогенный. При гомогенном катализе катализатор и то вещество, которое участвует в реакции, образуют гомогенную смесь. Ускоряющее влияние катализаторов при гомогенном катализе объясняется теорией промежуточных реакций, иначе – образованием промежуточного комплекса. Так, реакция между веществами А и В протекает по схеме:



При добавлении катализатора К реакция пойдет с образованием промежуточного комплекса по схеме:



который взаимодействует с веществом В; при этом образуются вещество АВ и катализатор в свободном виде:



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

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

Главную роль в гетерогенном катализе, особенно если катализатор находится в твёрдой фазе, а реагирующие вещества – в раство-

ренном или газообразном состоянии, играет адсорбция, т.е. поглощение молекул реагирующих веществ поверхностью катализатора.

Как известно, все твёрдые вещества способны поглощать (адсорбировать) окружающие их пары и газы своей поверхностью вследствие наличия так называемых поверхностных сил. Между атомами или молекулами, составляющими вещество, действуют силы взаимного притяжения. Направленные в разные стороны силы притяжения атома, находящегося внутри вещества, встречают со всех сторон действия соседних атомов и компенсируются ими.

По-иному обстоит дело с атомами, находящимися на поверхности. В этом случае уравновешиваться будут только силы притяжения атома, направленные внутрь вещества. Силы, направленные во вне, останутся некомпенсированными и будут способствовать притяжению других атомов или молекул. В ещё большей степени это проявится на углах и рёбрах кристаллов. Это и будут силы, благодаря которым на поверхности происходит адсорбция. Молекулы, попадая в область действия этих сил, адсорбируются, внутримолекулярные связи адсорбированной молекулы ослабевают, и молекула становится более способной вступать в реакцию.

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

Изучение многих каталитических реакций показало, что воздействие катализаторов строго специфично, т.е. катализаторы обладают избирательным действием. Известно, что между данными исходными веществами параллельно могут протекать две реакции и более. Должным образом, подобрав катализатор, можно ускорить одну из этих реакций, не изменив скорости другой, и таким образом способствовать получению желательного конечного результата процесса.

Отрицательные катализаторы-ингибиторы, замедляющие течение реакции, также имеют важное значение. Их применяют для предотвращения коррозии металлов, самовозгорания некоторых веществ, детонации топлива в двигателях внутреннего сгорания и др. Ингиби-

торы находят большое применение как средства пожаротушения и подавления взрывов парогазовоздушных смесей. Наиболее эффективными ингибиторами и перспективными огнегасительными средствами являются тетрафтордибромэтан (фреон 114 В2) и трифторбромметан (фреон 3В1).

2.2 Превращение горючих веществ при нагревании

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

Твёрдые горючие вещества, в зависимости от состава и строения, ведут себя при нагревании по-разному. Например, сера, стеарин, каучук плавятся и испаряются. Такие вещества, как древесина, торф, каменный уголь, бумага, при нагревании разлагаются с образованием газообразных продуктов и твёрдого остатка – угля.

Некоторые горючие вещества при нагревании не плавятся и не разлагаются. К ним относятся кокс, антрацит, древесный уголь. Жидкие горючие вещества при нагревании испаряются. Таким образом, большинство горючих веществ независимо от их начального агрегатного состояния при нагревании переходит в газообразные продукты. С воздухом они образуют горючие смеси, подготовленные к горению. Нагрев смеси горючего с воздухом приводит к тому, что при определённой температуре T_0 начинается процесс окисления. Окисление горючих веществ сопровождается выделением тепла, которое при невысокой температуре и, следовательно, малой скорости реакции рассеивается в окружающую среду, поэтому самонагрева смеси не происходит. Только при более высокой температуре смеси и значительной скорости окисления не всё выделяющееся тепло успевает отводиться в окружающую среду и начинается самонагревание горючей смеси.

В результате самонагрева смесь без внешнего источника тепла нагревается до температуры горения T_r , появляется пламя и возникает устойчивый процесс горения, который может продолжаться до полного выгорания вещества.

Точно так же возникает процесс горения твёрдых веществ, при нагревании которых не образуется смесь горючих паров или газов с

воздухом. В этом случае реакция окисления протекает на поверхности горючего материала, где и возникает горение.

Теплота, выделяющаяся при горении, расходуется на нагревание продуктов сгорания, часть её передается горючему веществу на подготовку его к горению.

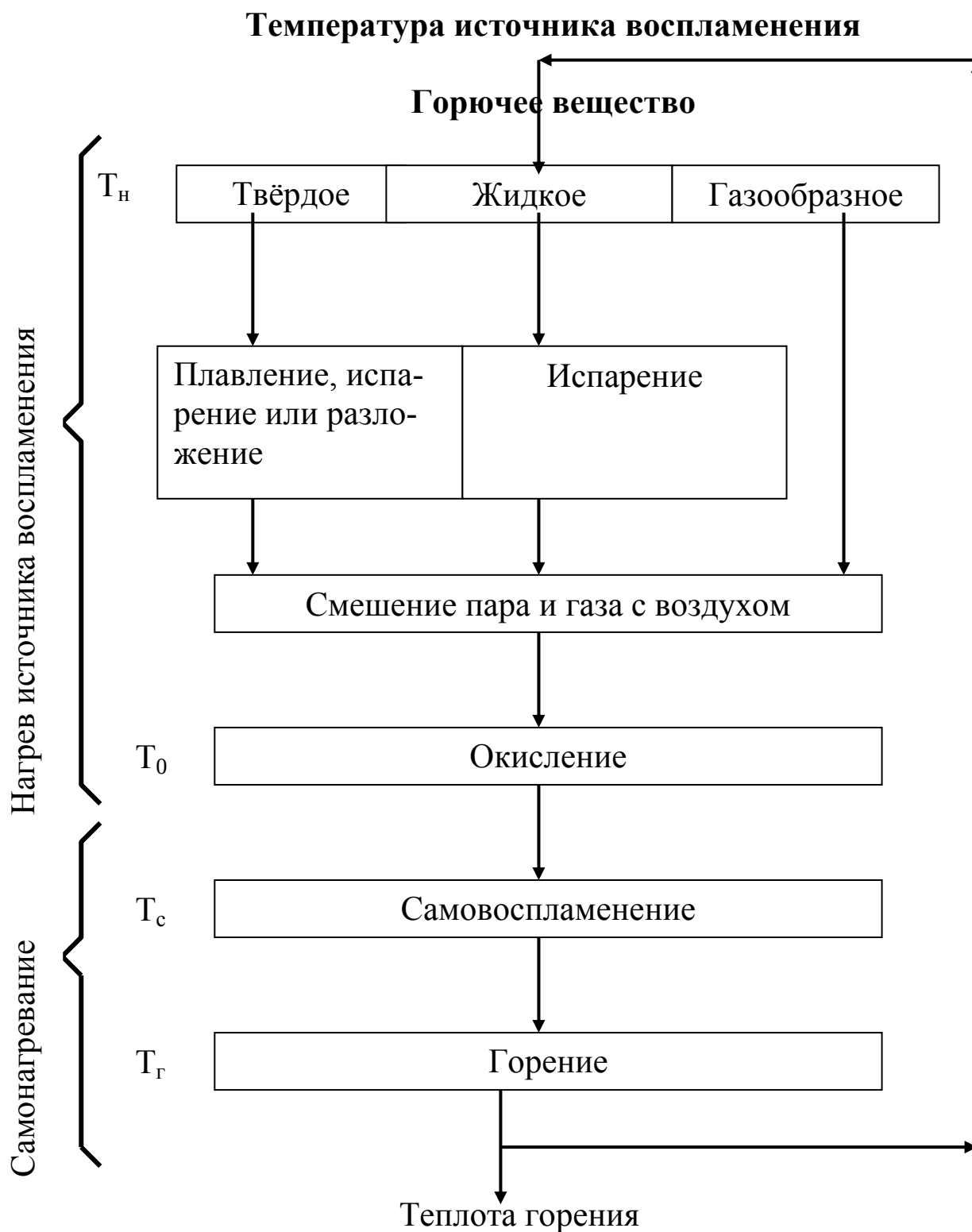


Рисунок 2.1 – Схема процессов, протекающих при горении

2.3 Теории окисления горючих веществ

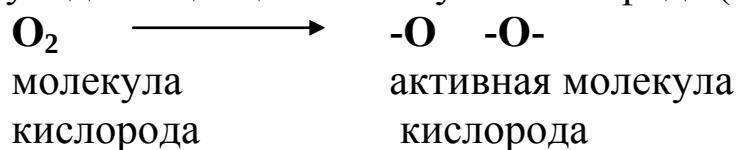
Молекулярный кислород при обычной температуре (температура окружающей среды 10-50°C) почти не реакционноспособен. Однако существуют вещества, способные вступить в реакцию с ним в этих условиях. Активизировать молекулы кислорода можно путем придания им некоторого запаса энергии (например, тепловой), достаточно для активации молекул. Происходящий при этом процесс окисления называется вынужденным окислением. Механизм окисления горючих веществ молекулярным кислородом был объяснен в 1897 г. одновременно и независимо академиками А.Н. Бахом и К. Энглером. В дальнейшем академик Н.Н. Семёнов с сотрудниками развил и дополнил теорию окисления и создал стройное учение о цепных реакциях. Теория цепных реакций получила мировое признание, и ее создателю академику Н.Н. Семёнову в 1956 г. была присуждена Нобелевская премия.

Предложенная Бахом и Энглером теория окисления была названа перекисной, так как согласно этой теории первыми продуктами окисления являются перекиси и гидроперекиси.

Органические перекиси обычно рассматривают как производные перекиси водорода $\text{H} - \text{O} - \text{O} - \text{H}$, в которой один или оба атома водорода замещены органическими радикалами $\text{R} - \text{O} - \text{O} - \text{R}$. Если в перекиси водорода один атом водорода замещён радикалом, такие перекисные соединения называются гидроперекисями $\text{R} - \text{O} - \text{O} - \text{H}$. Ниже приведены формулы и температуры кипения (в °C) некоторых простейших гидроперекисей и перекисей

Гидроперекись метила $\text{CH}_4\text{O}_2 (\text{CH}_3 - \text{O} - \text{O} - \text{H})$	38°- 40°
Гидроперекись этила $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 (\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{O} - \text{H})$	41°- 42°
Диметилперекись $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 (\text{CH}_3 - \text{O} - \text{O} - \text{CH}_3)$	13,5°
Диэтилперекись $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2 (\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5)$	64°

Согласно перекисной теории окисления активация кислорода происходит путём разрыва одной связи между атомами в молекуле кислорода, на что требуется меньше энергии (82,2 ккал/моль), чем на полную диссоциацию молекулы кислорода (117,2 ккал/моль).



Активная молекула кислорода легко вступает в соединение с горючими веществами, не распадаясь на атомы. Энергия разрыва связи —O—O— в перекисях и гидроперекисях значительно ниже (30-40 ккал/моль), чем в молекуле кислорода O_2 , поэтому они весьма реакционноспособны и обычно малоустойчивы. При нагревании и механических воздействиях они легко распадаются с образованием новых веществ или радикалов. Образующиеся при распаде перекисей радикалы являются активными центрами реакций окисления.

Однако перекисная теория окисления не в состоянии объяснить некоторые характерные особенности процесса окисления, как, например, существование индукционного периода, предшествующего видимой реакции, резкое действие следов примесей на скорость процесса и др. Это было объяснено учением о цепных реакциях.

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

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



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

По этой схеме активация одной молекулы хлора вызывает появление двух атомов хлора — двух активных центров цепной реакции. Каждый из атомов хлора даёт начало своей цепной реакции, в кото-

рой активный центр непрерывно восстанавливается. Таким образом, под влиянием иницирующей реакции возникают следующие друг за другом реакции, образующие цепь. Число таких реакций от момента зарождения цепи до её обрыва называют длиной цепи. Цепь может обрываться при столкновении атомов хлора или атомов водорода и образовании из них молекул, или при столкновении активных центров с поверхностью твёрдого вещества.

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

Цепные реакции лежат в основе многих химических процессов, в том числе окисления и горения. Основное отличие современного представления о механизме окисления от перекисной теории состоит в том, что начальной фазой процесса является не активация молекул кислорода, а активация молекул окисляющегося вещества.

Начальная температура окисления горючих веществ зависит от структуры их молекул и 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. Он окисляется только при температуре выше 400°C . Среди продуктов окисления метана обнаружены муравьиный альдегид, муравьиная кислота и водород. Этан энергично окисляется уже при 400°C , а нормальный октан – при 250°C . Углеводороды изостроения окисляются труднее, чем нормальные. Так, если нормальный октан начинает окисляться при 250°C , то его изомер 2,2,4-триметилпентан в аналогичных условиях начинает окисляться при температуре выше 500°C . Окисление непредельных углеводородов протекает при более высоких температурах, чем предельных, хотя они и имеют двойную связь. Непредельные соединения других классов, например, непредельные жирные кислоты, окисляются по месту двойной связи. Окисление ароматических углеводородов происходит при более высоких темпе-

ратурах, чем предельных и непредельных, содержащих то же число углеродных атомов в молекуле. Бензол окисляется при температуре выше 500°C, а гексан – при 300°C.

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

2.4 Теория самовоспламенения

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

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

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

$$q_1 = Q \cdot V \cdot v,$$

где Q – теплота горения газа, ккал/моль;

V – объём горючей смеси, см³;

V – скорость реакции, моль/(с · см³).

Подставляя выражение скорости реакции, получим

$$q_1 = Q \cdot V \cdot k_c^v \cdot e^{-E/RT}, \quad (2.8)$$

где k_c – константа скорости реакции;

v – порядок реакции;

$e^{-E/RT}$ – экспоненциальная функция Аррениуса, выражающая зависимость скорости реакции от температуры.

Выделившаяся теплота передается горючей смеси, и она нагревается. Как только температура смеси превысит температуру внешней среды, начнется теплоотвод через стенки сосуда в окружающую среду. Количество отводимого тепла q_2 в единицу времени в первом приближении можно считать пропорциональным разности температур смеси и окружающей среды:

$$q_2 = \alpha \cdot S \cdot (T - T_0), \quad (2.9)$$

где α – коэффициент теплоотдачи от газа стенке сосуда, ккал/см²·град·с);

S – поверхность стенок сосуда, см²;

T – температура смеси;

T_0 – температура стенок сосуда.

Если предположить, что коэффициент теплоотдачи α не зависит от температуры, то потери тепла в уравнении (2.9) окажутся линейной функцией температуры. Предположим также, что до начала горения концентрация газа практически не меняется, тогда уравнение (2.8) в системе координат $q - T$ будет представлять экспоненциальную кривую.

На рисунке 2.2 представлено графическое изображение уравнений (2.8) и (2.9) с учетом принятых допущений. Система кривых q_1 соответствует различным скоростям химической реакции в зависимости от различных начальных концентраций реагирующего газа.

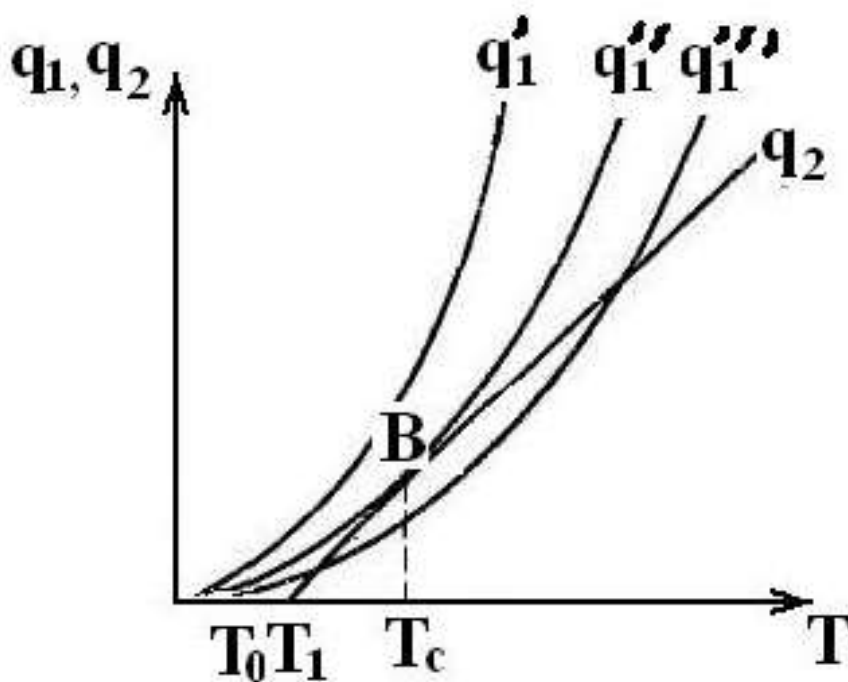


Рисунок 2.2 – Изменение скорости тепловыделения и теплоотвода при различных концентрациях смеси

При протекании реакции по кривой q_1''' самовоспламенения не произойдет. Вначале, вследствие превышения тепловыделения над теплоотводом, смесь, начиная с температуры T_0 , будет разогреваться до температуры T_1 , после чего наступит устойчивое тепловое равновесие. При этом скорость реакции, достигнув некоторого значения при T_1 , начнет непрерывно падать в связи с уменьшением концентраций реагирующих веществ. Рассматриваемый случай соответствует процессу медленного окисления.

Если реакция протекает по кривой q_1' , то тепловыделение всегда превышает теплоотвод. В этом случае смесь с самого начала будет непрерывно саморазогреваться, скорость реакции быстро примет высокие значения и, в результате, в системе произойдет самовоспламенение.

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

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

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

Чисто цепное самовоспламенение довольно редкое явление, так как оно протекает при таких низких давлениях и температурах, при которых немногие горючие вещества самовоспламеняются. Например, цепное самовоспламенение смеси водорода с кислородом при 485°C происходит в интервале давлений от 5,8 до 8,2 мм рт. ст.

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

2.5 Температура самовоспламенения

Согласно тепловой теории под температурой самовоспламенения понимают наименьшую температуру горючего вещества, при которой оно в смеси с воздухом способно самонагреваться до возникновения горения. На рисунке 2.2 такой температурой является температура T_c , соответствующая точке В, в которой линия теплоотвода q_2 касается линии тепловыделения q_1 ". Измерение температуры T_c практически очень затруднено из-за больших скоростей изменения температуры смеси при её самонагревании. Поэтому за температуру самовоспламенения обычно принимают ту наименьшую температуру стенки сосуда или окружающей среды, при которой в данных условиях происходит самовоспламенение вещества, т.е. T_o . Это не влечет за собой слишком большой ошибки.

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

Содержание метана в смеси с воздухом, %

Период индукции, с	6	8	10
при 775 °C	1,08	1,23	1,4
825 °	0,58	0,62	0,68
875 °C	0,35	0,37	0,41

При определении, температуры самовоспламенения невозможно измерить период индукции, поэтому за период индукции принимают время с момента нагрева вещества до появления пламени.

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

Период индукции у твёрдых веществ отличается от периода индукции у газовых и пылевых смесей. Если период индукции для газовых смесей составляет десятки и сотни секунд, то период индукции для твёрдых горючих веществ может составлять часы, дни и месяцы. При температуре самовоспламенения вещества горение ещё не воз-

никает. Оно возникает и развивается при температуре горения (пламени), значительно превышающей температуру самовоспламенения. Например, температура самовоспламенения бензина – 260°C, а его пламени – 1200-1300°C. Скачок в подъёме температуры с 260 до 1200 °C – результат самонагревания смеси паров бензина с воздухом.

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

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

Объём сосуда, л	0,008	0,035	0,2	1	12
Температура самовоспламенения ацетона	949	853	792	764	740
Температура самовоспламенения бензола	941	792	852	832	-
Температура самовоспламенения бензина	-	556	521	516	497
Температура самовоспламенения диэтилового эфира	485	470	453	443	433
Температура самовоспламенения керосина	556	521	506	500	483
Температура самовоспламенения метилового спирта	771	746	714	701	659
Температура самовоспламенения сероуглерода	424	400	393	383	363
Температура самовоспламенения толуола	922	857	811	792	

Температура самовоспламенения при увеличении объёма снижается до тех пор пока объём не достигнет некоторого значения (форма сосуда не изменяется); при дальнейшем увеличении объёма температура самовоспламенения остаётся постоянной. Так, эксперимент показывает, что при объёме выше 12 дм^3 температура самовоспламенения горючей смеси изменяется незначительно. Объясняется это тем, что в больших объёмах горючая смесь самовоспламеняется не во всем объёме одновременно, а в части его, где создались наиболее оптимальные условия. Поэтому в малом объёме горючего вещества изменение теплоотвода через наружные поверхности влияет на изменение температуры самовоспламенения, а в большом объёме — нет.

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

Простейшим огнепреградителем является защитная сетка, которая, будучи помещена в горючую газовую смесь, разбивает её на мелкие объёмы. При этом самовоспламенение произойти не может. Защитную сетку применяют в шахтёрских лампах, а также в трубопроводах небольшого диаметра, по которым транспортируется смесь воздуха с парами нефтепродуктов. Защитную сетку нельзя применять для смесей воздуха с водородом, ацетиленом, парами сероуглерода, спиртами, эфирами и т.д., имеющими либо низкую температуру самовоспламенения, либо высокую теплоту сгорания. При этих условиях горящая смесь при прохождении через защитную сетку не охлаждается ниже температуры самовоспламенения и продолжает гореть за сеткой.

Большую удельную поверхность теплоотвода можно получить не только в результате уменьшения объёма сосуда, но и приданием ему соответствующей формы. На рисунке 2.3 изображены сосуды разной формы, которые вмещают одинаковые количества горючей смеси. В первом сосуде (куб) при нагреве смеси происходит самовоспламенение, во втором, представляющем тонкую щель, — нет.

Объясняется это тем, что второй сосуд имеет в несколько раз большую поверхность теплоотвода, чем первый.

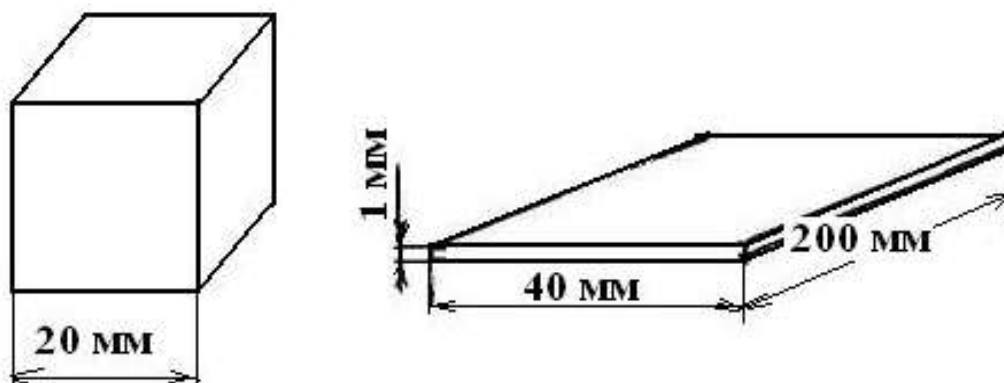


Рисунок 2.3 – Сосуды одинаковой емкости с разной скоростью теплоотвода

В настоящее время щелевыми огнепреградителями снабжены взрывобезопасные светильники и электромоторы. На рисунке 2.4 изображен светильник ВЗГ-200 с щелевой защитой. Взрывчатая смесь, образовавшаяся в объёме помещения, по зазору между фланцами через щель проникает внутрь светильника. Если по какой-либо причине в светильнике произойдёт взрыв смеси, горение её возможно только внутри светильника, так как в зазоре смесь вследствие большого теплоотвода не может самовоспламеняться и гореть. Таким образом, горение из светильника не может распространиться через щель, заполненную взрывчатой смесью, в помещение и вызвать в нем взрыв.

Температура самовоспламенения смесей горючих паров и газов с воздухом изменяется в зависимости от их состава. Самая низкая температура самовоспламенения у стехиометрической смеси или смеси, близкой к ней. На рисунке 2.5 приведён график зависимости температуры самовоспламенения смеси окиси углерода с воздухом от её состава. Из графика видно, что наименьшая температура самовоспламенения у стехиометрической смеси (29,5 объёмных процента) и близких к ней по составу.

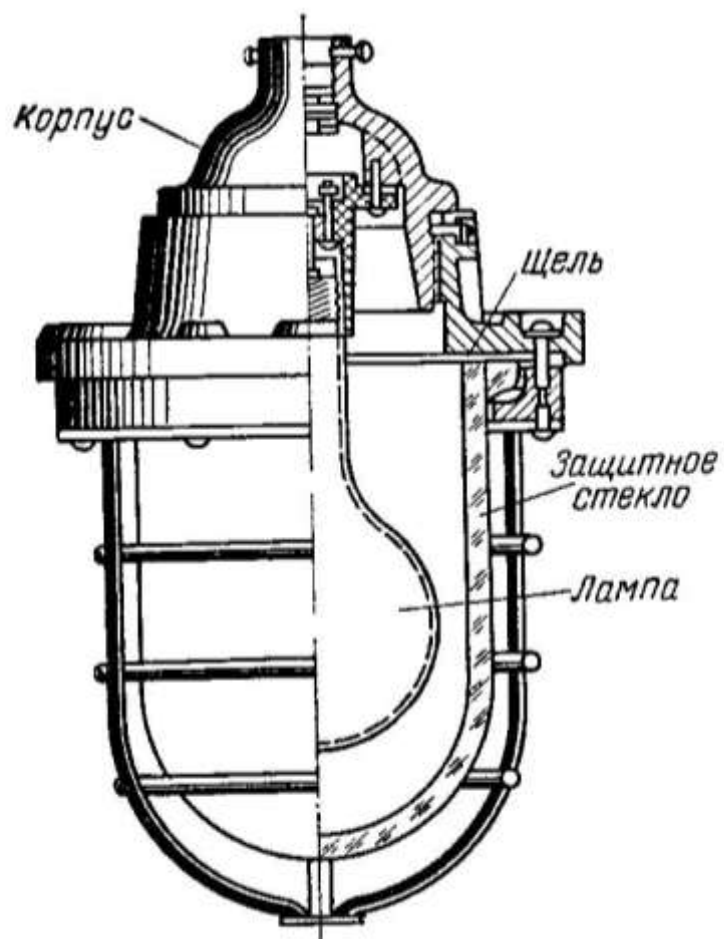


Рисунок 2.4 – Взрывобезопасный светильник ВЗГ-200
со щелевой защитой

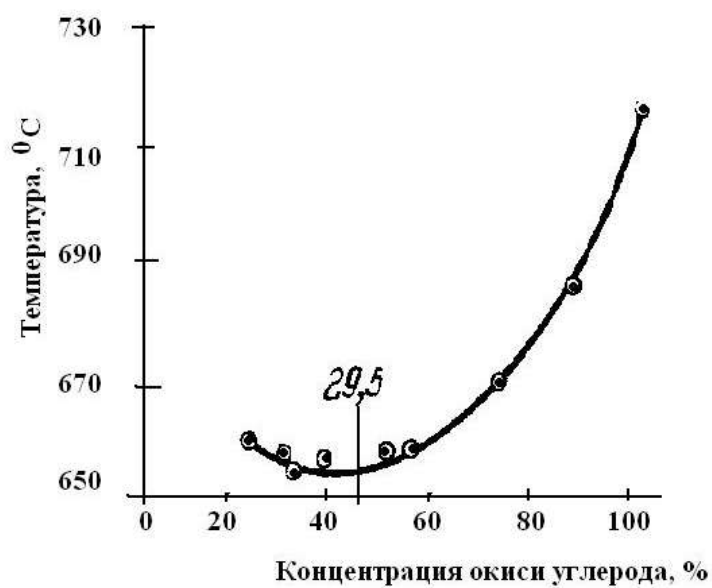


Рисунок 2.5 – Зависимость температуры самовоспламенения смеси
окиси углерода с воздухом от её состава

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

Давление, МПа	0,1	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Температура самовоспламенения, °С						
бензина	480	350	310	290	280	250
бензола	680	620	590	520	500	490
керосина	460	330	250	220	210	200

Температура самовоспламенения горючей смеси уменьшается при повышении давления в связи с увеличением при этом скорости реакции.

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

Температура самовоспламенения твёрдых веществ зависит от степени их измельчения. Чем больше измельчено твёрдое вещество, тем ниже температура его самовоспламенения. Для определения температуры самовоспламенения горючих газов и жидкостей разработано много методов. Наиболее распространённым из них является метод «капли».

Метод «капли» применяют для определения температуры самовоспламенения жидкостей и легкоплавких твёрдых веществ. В нагретый до определённой температуры сосуд вводят по каплям горючую жидкость. Та температура сосуда, при которой произойдет самовоспламенение жидкости, является её температурой самовоспламенения. Для определения температуры самовоспламенения нефтепродуктов по этому методу разработан стандартный прибор (ГОСТ 13920-68). Прибор состоит из реакционного сосуда, выполненного из термически устойчивого стекла, кварца или металла, электрической печи и трёх термопар (рис. 2.6).

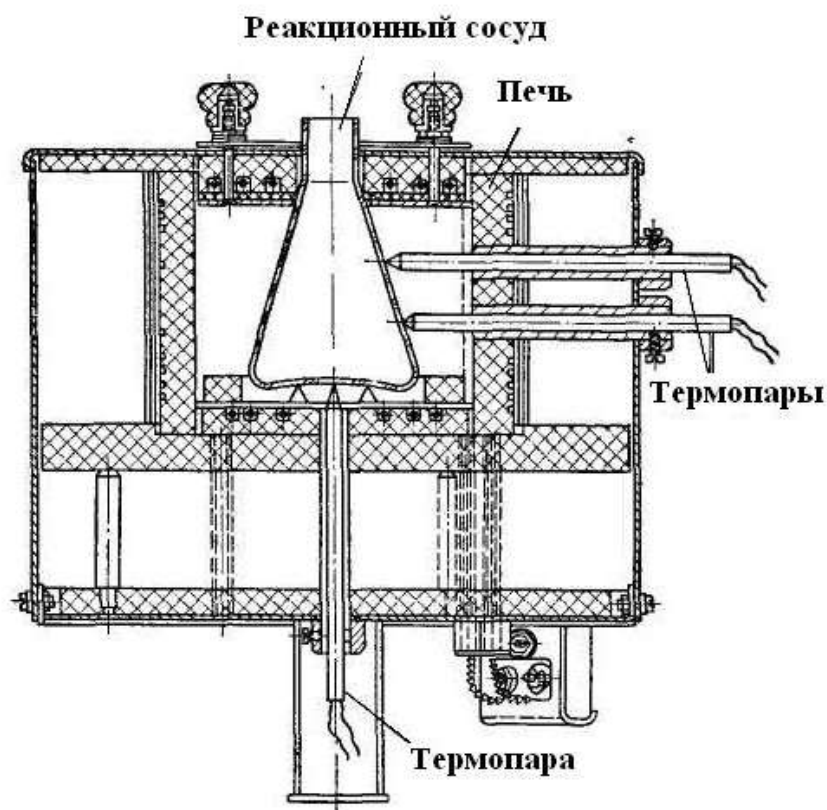


Рисунок 2.6 – Прибор для определения температуры самовоспламенения

Печь нагревают до предполагаемой температуры самовоспламенения и регулируют нагрев так, чтобы показания всех трех термопар в течение 5 мин были одинаковы или изменялись не более чем на 1 градус. В пипетку или шприц набирают требуемое количество нефтепродукта и быстро вводят его в реакционный сосуд. При появлении пламени в колбе считают, что произошло самовоспламенение. Опыт повторяют с таким же количеством нефтепродукта до тех пор пока не найдут минимальную температуру, при которой происходит самовоспламенение.

Температуру самовоспламенения твёрдых материалов определяют в термостате, где образец материала можно выдерживать при заданной температуре длительное время. За температуру самовоспламенения принимается минимальная температура термостата, при которой наблюдается резкое повышение температуры материала, заканчивающееся тлением или горением.

Для вычисления температуры самовоспламенения и времени нагрева твёрдого материала были предложены следующие формулы

$$\lg t = A_p + n_p \cdot \lg S; \quad (2.10)$$

$$\lg t = A_\tau + n_\tau \cdot \lg \tau, \quad (2.11)$$

где t – температура окружающей среды, °C;

A_p, A_τ, n_p, n_τ – константы, определяемые из опыта;

S – удельная поверхность образца, м²;

τ – время нагревания образца, ч.

Ниже приведены значения констант* для некоторых горючих материалов:

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

Пример: Определить температуру самовоспламенения и время нагрева кипы сена размером $0,8 \times 0,8 \times 0,8$ м.

Решение. Определяем температуру самовоспламенения сена в кипе. Удельная поверхность кипы равна

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

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

Определяем время нагрева кипы сена

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

2.6 Процесс воспламенения

Воспламенением называется процесс возникновения горения, происходящий в результате нагрева части горючего вещества источником воспламенения. При этом температура всей остальной массы горючего вещества остается первоначальной. Воспламенение иначе называют вынужденным воспламенением, возгоранием, зажиганием.

Причиной воспламенения может быть не только теплота, излучаемая нагретым, раскалённым или горящим телом, но и эквивалентное по мощности выделения теплоты в результате механической работы, химической реакции, при электрическом процессе и др. Однако воспламенение при соприкосновении с нагретым телом – наиболее распространённый случай воспламенения.

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

Температуру начала ускорения реакции окисления при воспламенении принято называть температурой зажигания. В оценке пожарной опасности горючих веществ она не имеет такого значения, как температура самовоспламенения, поэтому методов определения её не существует. На рисунке 2.7 приведены результаты опытов по воспламенению смесей светильного газа с воздухом накаливаемыми платиновыми и кварцевыми шариками разного диаметра. Так как физическая сущность процессов воспламенения и самовоспламенения – одна и та же, то температура зажигания изменяется под влиянием тех же факторов и так же, как температура самовоспламенения.

Кривая, приведенная на рисунке 2.7, показывает, что температура зажигания увеличивается с уменьшением диаметра шариков, т.е. подобно тому, как увеличивается температура самовоспламенения газовой смеси при уменьшении её объёма. Эта общая закономерность становится понятной, если учесть, что с уменьшением диаметра шариков уменьшается нагреваемый ими объём газовой смеси.

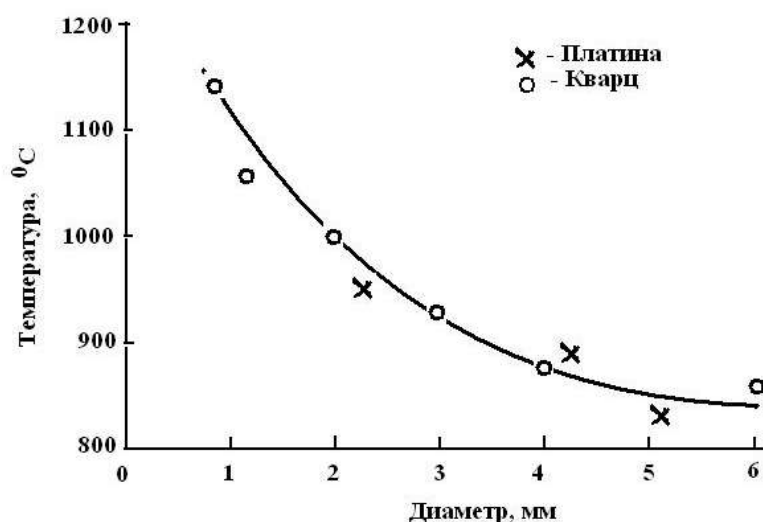


Рисунок 2.7 – Температуры зажигания светильного газа

В соответствии с тепловой теорией самовоспламенения дальнейшее уменьшение диаметра накаливаемых шариков должно привести к тому, что при некотором очень малом диаметре они не смогут воспламенить газовую смесь.

Из рисунка 2.7 видно также, что с увеличением диаметра шариков температура зажигания смеси уменьшается. При объёме шарика, равном объёму газовой смеси в приборе для определения температуры самовоспламенения, температура зажигания становится равной температуре самовоспламенения.

Рассмотрим механизм воспламенения. Предположим, что температура поверхности тела повысилась до некоторой величины T_1 (рис. 2.8, а).

Если с этой поверхностью соприкасается среда, не способная к реакции окисления, то распределение температуры в ней изобразится кривой T_1A_1 .

При соприкосновении горючей смеси с поверхностью кривая температур становится иной вследствие дополнительного выделения тепла в результате реакции окисления. Её можно изобразить в виде пунктирной линии T_1A_1' . Если повысить температуру тела до T_2 (рис. 2.8, б), то в инертной среде это вызовет распределение температуры по кривой T_2A_2 , но с более резким спадом, чем в предыдущем случае. А в горючей смеси в результате увеличения скорости выделения тепла с повышением температуры кривая температур будет опускаться медленнее, чем кривая T_2A_2 .

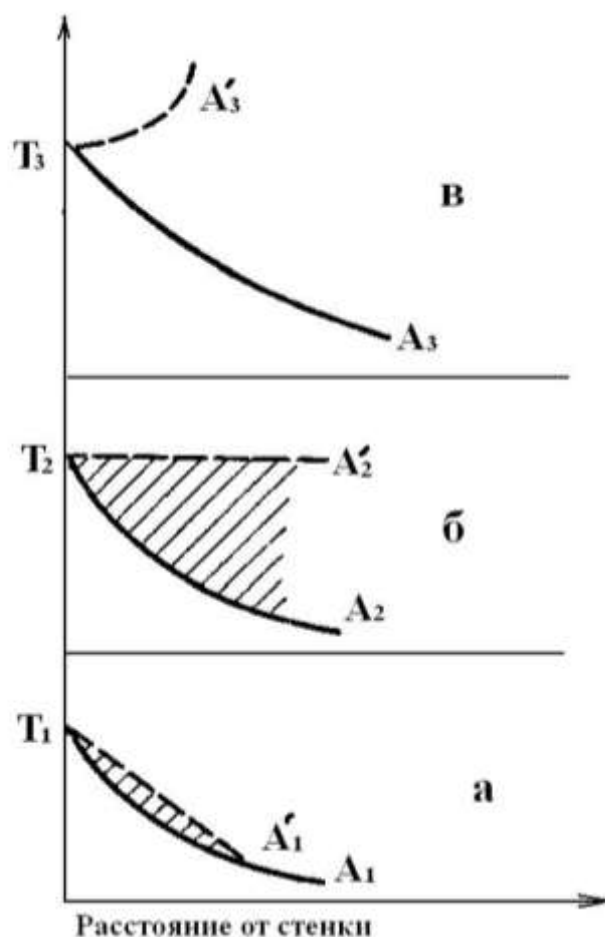


Рисунок 2.8 – Изменение температуры в горючей смеси, нагреваемой твёрдым телом

Повышая температуру тела, можно найти такую температуру T_2 , при которой температура смеси около тела понижаться не будет, и кривая температур примет вид $T_2 A_2'$. Если ещё повысить температуру, то температура горючей смеси вследствие большей скорости выделения тепла не сможет быть постоянной и начнет быстро возрастать (по мере удаления от тела) до тех пор пока не произойдет воспламенение (кривая $T_3 A$ на рис. 2.8, в).

Таким образом, температура T_2 является для этих условий предельной температурой, т.е. температурой зажигания, и по своей природе аналогична температуре самовоспламенения.

Механизм воспламенения от искр, образующихся при ударе металла о металл, металла о камень и т.д., ничем не отличается от рассмотренного.

Опытами установлено, что при трении стали о сталь образуются искры, способные воспламенить смеси воздуха с водородом, сероуг-

леродом, ацетиленом, сероводородом, коксовым газом и некоторыми другими веществами. Трение алюминиевых сплавов по стальным, покрытым ржавчиной поверхностям вызывает воспламенение всех известных взрывоопасных газовых смесей.

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

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

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

Горючее вещество	Диэтиловый эфир	Метан	Пропан	Циклопропан
Концентрация горючего ве- щества в сме- си, %.	5,3	8,45	5,07	6,34
Минимальная энергия, кал	0,045	0,067	0,063	0,043

Вопросы для самопроверки

1. Как изменится скорость реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, протекающей в закрытом сосуде, если давление увеличить в 4 раза?
2. Определить температуру самовоспламенения и время нагрева кипы сена размером $0,8 \times 0,8 \times 0,8$ м.

3. Влияние концентрации веществ на скорость химической реакции. Средняя скорость химической реакции.
4. Влияние температуры на скорость большинства химических реакций. Причина увеличения скорости химической реакции с повышением температуры.
5. Влияние катализаторов на скорость большинства химических реакций. Роль катализаторов в химии и в пожарном деле. Два вида катализа: гомогенный и гетерогенный. Влияние поверхности катализатора на его каталитическую активность.
6. Отрицательные катализаторы-ингибиторы, замедляющие течение реакции, их значение как средства пожаротушения и подавления взрывов парогазовоздушных смесей. Наиболее эффективные ингибиторы и перспективные огнегасительные средства.
7. Превращение горючих веществ при нагревании.
8. Цепная реакция, её виды.
9. Неразветвляющаяся цепная реакция.
10. Теория самовоспламенения, температура самовоспламенения, её зависимость от объёма сосуда, определение температуры самовоспламенения горючих газов и жидкостей. Метод «капли».
11. Теплоотвод, его зависимость от формы сосуда.
12. Вычисление температуры самовоспламенения и времени нагрева твёрдого материала.
13. Причины воспламенения.
14. Что называется химической кинетикой?
15. От чего зависит скорость взаимодействия с участием твёрдых веществ?
16. Чем измеряется скорость химической реакции?
17. Каким законом определяется количественно зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ?
18. Что такое гетерогенный катализ?

3 САМОВОЗГОРАНИЕ

3.1 Связь между самовоспламенением и самовозгоранием

Физические и химические свойства горючих веществ не одинаковы, и температура самовоспламенения их различна. У некоторых горючих веществ она превышает 500°C , а у других – ниже 50°C . Так, алюминиевая пудра при соприкосновении с воздухом способна окисляться и при этом самонагреваться до возникновения горения даже при обычной температуре окружающего воздуха ($10\text{--}20^{\circ}\text{C}$). Следовательно, температура самовоспламенения её может быть ниже температуры воздуха складских и производственных помещений, а также температуры воздуха в южных районах нашей страны. Кусочек белого фосфора, вынутый из воды и осушенный фильтровальной бумагой, воспламеняется при комнатной температуре.

Среди горючих веществ с низкой температурой самовоспламенения имеются жидкости и газы. Из жидкостей в качестве примера может быть приведен скипидар, который, будучи распределён тонким слоем на поверхности волокнистых веществ, способен при обычной температуре помещений самовозгораться. Из газов этими свойствами обладают водородистый кремний (силан), фосфористый водород (фосфин), бромацетилен и др.

Такие вещества представляют большую пожарную опасность. При хранении, транспортировке и применении требуется постоянно контролировать температуру этих веществ или содержать их в условиях, препятствующих соприкосновению с воздухом (под водой, в герметично закрытых сосудах и т.д.).

Вещества, имеющие температуру самовоспламенения ниже температуры 50°C , условно выделили в отдельную группу и стали называть самовозгорающимися веществами, а процесс возникновения горения в результате самонагревания – самовозгоранием. Физическая сущность процессов самовозгорания и самовоспламенения – одинакова, условия самоускорения реакции окисления их – одни и те же. Основное различие между ними заключается в том, что самовозгорание происходит при температуре окружающего воздуха равной или больше температуры самовоспламенения, а самовоспламенение – при температуре окружающего воздуха меньше температуры самовоспламенения, и для возникновения процесса необходимо нагревание горючего извне (рис. 3.1).

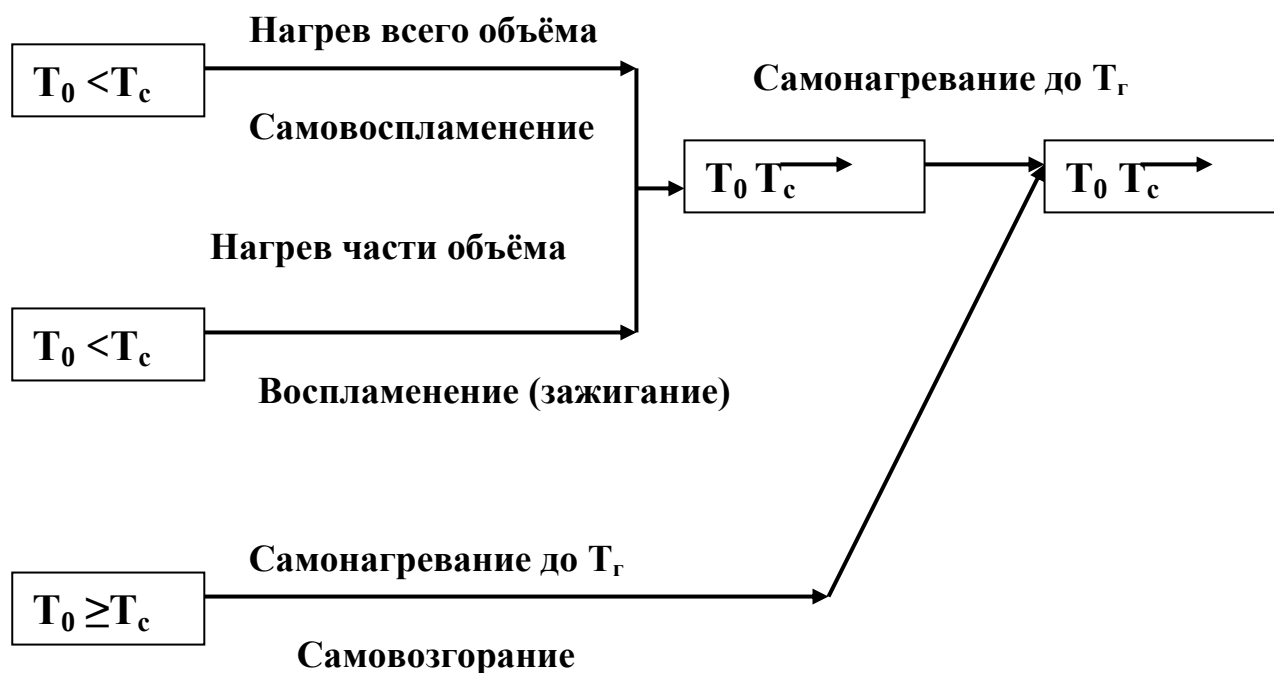


Рисунок 3.1 – Схема возникновения горения

Из схемы видно, что независимо от температуры горючих веществ ($T_0 < T_c$, $T_0 \geq T_c$) в процессах возникновения горения существует общая для всех их стадия самонагревания, которая завершается достижением температуры горения T_g . Самовозгорающиеся вещества можно разбить на следующие группы:

- 1) вещества, самовозгорающиеся под действием воздуха;
- 2) вещества, самовозгорающиеся под действием воды;
- 3) вещества, самовозгорающиеся под действием окислителей.

3.2 Вещества, самовозгорающиеся под действием воздуха

Масла и жиры. Самовозгорание масел и жиров часто является причиной пожаров. Существует три вида масел: минеральные, растительные и животные. Минеральные масла – машинное, трансформаторное, соляровое получают при переработке нефти. Они представляют собой смесь углеводородов, главным образом предельных. Эти масла окисляются на воздухе только при высокой температуре, поэтому к самовозгоранию не способны. Отработанные минеральные масла, подвергавшиеся нагреву до высокой температуры, могут содержать непредельные соединения, которые способны к самовозгоранию. Следовательно, такие масла могут самовозгораться.

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

Масла и жиры могут самовозгораться только при определённых условиях, а именно:

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

Таблица 3.1 – Состав жиров и масел

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

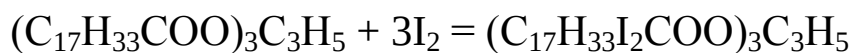
Различная способность растительных масел и животных жиров к самовозгоранию объясняется тем, что они содержат глицериды различного состава и строения и в неодинаковом количестве.

Так, глицериды непредельных кислот способны окисляться на воздухе при обычной температуре помещений, благодаря тому, что их молекулы имеют двойные связи. Перекиси легко разлагаются с образованием атомного кислорода, который весьма реакционноспособен. Он взаимодействует даже с трудно окисляющимися компонентами масел (например, глицеридами предельных кислот). Одновременно с окислением протекает и полимеризация непредельных соединений. Полимеризация, так же как и окисление, протекает при низкой температуре и с выделением тепла.

Если глицерид олеиновой кислоты имеет одну двойную связь и может присоединить одну молекулу кислорода, то глицерид линолевой кислоты содержит две двойные связи и, следовательно, может присоединить две молекулы кислорода. Чем больше кислорода присоединяется к молекуле глицерида, тем больше тепла выделяется при окислении и, следовательно, тем больше способность глицеридов к самовозгоранию. О количестве глицеридов непредельных кислот в масле и жире судят по йодному числу масла, т.е. количеству йода, поглощенному 100 г масла.

Пример. Определить йодное число льняного масла состава, указанного в таблице 3.1.

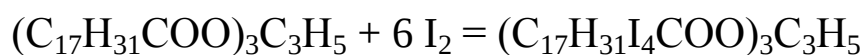
Решение. Глицериды пальмитиновой и стеариновой кислот являются предельными, поэтому при низких температурах йода не присоединяют. Определяем количество йода, присоединяющегося к глицериду олеиновой кислоты



Молекулярный вес глицерида олеиновой кислоты 884, йода 254. К 18 г глицерида присоединится йод (по пропорции):

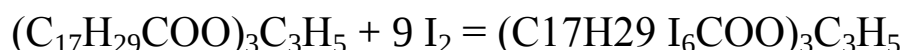
$$\begin{array}{l} 884 \text{ г} - 254 \cdot 3 \\ 18 \text{ г} - x_1 \end{array} \qquad x_1 = 15,5 \text{ г.}$$

К 30 г глицерида линолевой кислоты присоединится йод.



$$\begin{array}{l} 878 \text{ г} - 254 \cdot 6 \\ 30 \text{ г} - x_2 \end{array} \quad x_2 = 52 \text{ г.}$$

К глицеридам других кислот в таблице 3.1 отнесены глицериды линоленовой кислоты (47 г)



$$\begin{array}{l} 872 \text{ г} - 254 \cdot 9 \\ 47 \text{ г} - x_3 \end{array} \quad x_3 = 124,3 \text{ г}$$

Йодное число льняного масла данного состава равно

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

Чем выше йодное число масла, тем большей способностью к самовозгоранию оно обладает. Самое большое йодное число у льняного масла. Волокнистые материалы, пропитанные льняным маслом, при всех прочих равных условиях самовозгораются быстрее, чем материалы, пропитанные другими маслами. Олифа, приготовленная из льняного масла, способна самовозгораться, хотя её йодное число меньше, чем у льняного масла. Объясняется это тем, что в олифу добавляется сиккатив, ускоряющий её высыхание, т.е. окисление и полимеризацию. Полунатуральные олифы, представляющие собой смеси окисленного льняного масла с растворителями, имеют небольшие йодные числа и мало способны к самовозгоранию. Искусственные олифы совершенно не способны самовозгораться.

Ниже приведены йодные числа некоторых растительных масел и животных жиров.

Жиры рыб и морских животных имеют высокое йодное число, но обладают незначительной способностью к самовозгоранию из-за наличия в них продуктов, замедляющих окисление.

Жиры

Бараний 31–46
Свиной 42–66
Олеиновая кислота,
техническая 80–115
Тюлений 122–162
Моржовый 168

Масла

Касторовое 82–86
Хлопковое 100–120
Соевое 114–139
Подсолнечное 127–136
Конопляное 145–167
Льняное 176–192

Способность масел к самовозгоранию можно определить на приборе Маккея (рис. 3.2).

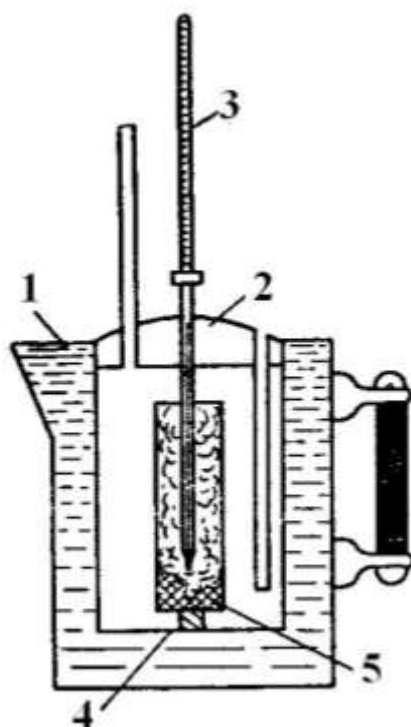


Рисунок 3.2 – Прибор Маккея: 1 – цилиндрический сосуд; 2 – крышка;
3 – термометр; 4 – выступ; 5 – сетчатый цилиндр

В пространство между стенками цилиндрического сосуда 1 наливают воду для подогрева промасленной ваты. Внутрь цилиндра на выступ 4 помещают сетчатый цилиндр 5 с промасленной ватой. Температуру ваты измеряют термометром 3, вставленным в крышку 2. Крышка имеет две трубки для циркуляции воздуха. Воду в приборе нагревают до кипения и поддерживают температуру 100°C в течение всего опыта. Если температура промасленной ваты поднимается выше 100°C, масло считается способным к самовозгоранию. Если же

температура ваты не поднимается выше 100°C при нагревании её в течение 1 ч, масло считается не способным к самовозгоранию.

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

Однако для самовозгорания необходимо также, чтобы поверхность окисления была значительно больше поверхности теплоотдачи. Такие условия создаются, когда промасленные материалы сложены в кучи, штабеля, пакеты и прилегают близко друг к другу. Однако если в промасленной вате или ткани содержится большое количество масла, оно не способно к самовозгоранию, так как масло закрывает поры ткани и склеивает волокна, в результате чего поверхность окисления уменьшается.

Соотношение материалов при самовозгорании определяется как свойствами пропитанного материала, так и свойствами масел и жиров. Например, самовозгорание хлопковой ваты, смоченной олифой, наиболее вероятно при соотношении 2 : 1, т.е. 2 весовые части олифы на 1 весовую часть ваты. Для других веществ это соотношение может быть иным, и его можно определить экспериментально на приборе Маккея.

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

Способность промасленных материалов к самовозгоранию увеличивается при наличии в них катализаторов, ускоряющих окисление и полимеризацию масел, и при повышении температуры воздуха. Катализаторами для самовозгорания масел являются соли различных металлов – марганца, свинца, кобальта, так называемые сиккативы. Наиболее низкая температура, при которой на практике наблюдали самовозгорание масел и жиров, составляла 10-15°C.

Индукционный период самовозгорания промасленных материалов может составлять от нескольких часов до нескольких дней. Это

зависит от объёма промасленного материала, вида масла или жира, их количества, температуры воздуха и других факторов.

Каменный уголь и торф. Ископаемые угли (бурый уголь, каменный уголь), хранящиеся в кучах или штабелях, способны самовозгораться. Основными причинами самовозгорания являются способность углей окисляться и адсорбировать пары и газы при низких температурах. Несмотря на то, что при низких температурах окисление углей идёт медленно и тепла выделяется мало (3 кал на 1 мл присоединенного кислорода), в больших скоплениях угля, где теплоотдача в окружающую среду затруднена, самовозгорание все же происходит.

Возникающее в штабелях самонагревание угля первоначально бывает общим, т.е. по всему объёму штабеля, исключая поверхностный слой, толщиной 30-50 см, но по мере повышения температуры оно приобретает гнездовой характер. Рост температуры в очаге самовозгорания до 60°C происходит очень медленно и может быть приостановлен интенсивным проветриванием штабеля. Начиная с 60°C скорость самонагревания резко увеличивается, поэтому эту температуру угля называют критической.

Возникновение очага самовозгорания в штабеле всегда связано с двумя условиями: притоком воздуха и небольшим отводом тепла в окружающее пространство. Поэтому они зарождаются на откосах штабеля преимущественно на высоте 0,5-1 м от основания и на глубине 0,5 м от поверхности. Если штабель неоднороден по плотности и размерам кусков, то очаги самовозгорания могут зарождаться и в других местах, главным образом, более рыхлых.

Отвод тепла от очагов самовозгорания обусловлен в основном размерами штабеля и выносом тепла потоками воздуха. Основное значение для возникновения очагов имеют потоки воздуха внутри штабеля. Возникают эти потоки в результате разности температур в штабеле и окружающем воздухе, а также наличия ветра. Влияние ветра проявляется в том, что очаги самовозгорания зарождаются преимущественно с наветренной стороны, т.е. откуда создается напор воздуха.

Склонность углей к самовозгоранию в штабелях различна. Она тем выше, чем больший выход летучих веществ дают угли. Самовозгоранию углей способствуют измельченность и наличие в них пирита и влаги. Согласно нормам хранения углей все ископаемые угли по их подверженности самовозгоранию делятся на две категории: категория А – опасные, категория Б – устойчивые. К категории А относятся бу-

рые и каменные угли, за исключением марки Т, а также смеси разных категорий. К категории Б относятся антрацит и каменные угли марки Т. Наиболее опасны в отношении самовозгорания угли марок ОС (кузнецкие), Ж (ткварчельские), Г (ткибульские) Д (печорские, кузнецкие и донецкие), Б (райчихинские, украинские, ленинские, ангренские и др.). Эти угли нельзя хранить долго. Устойчивы при длительном хранении все антрациты и угольные брикеты, угли марок Т (донецкие, кузнецкие), Ж (печорские и сучанские), Г (сучанские), Д (чернеховские).

Для предотвращения самовозгорания углей при хранении нормами установлено: 1) ограничение высоты штабелей угля; 2) уплотнение угля в штабелях с целью не допустить проникновения воздуха. Первое не препятствует протеканию в штабеле угля процессов окисления, но предотвращает повышение в нём температуры путём обеспечения усиленной теплоотдачи за счёт увеличения отношения F/V штабеля. Площадка под штабель должна иметь мягкий грунт, так как на твёрдом грунте (асфальтированном, дощатом настиле и т.д.) воздух легко проникает в штабель, в связи с чем увеличивается скорость выделения тепла при окислении.

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

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

Растительные материалы. Сено, клевер, силосная масса, листья, солод, хлопок и другие способны при определённых условиях самовозгораться. Скошенное сено, длительное время находившееся в небольших скирдах, было сложено в скирду высотой 3,5 м, и размерами в плане 8,5×9 м. Через 12 дней около скирды появился запах силоса, а ещё через 3-4 дня – запах дыма. При этом скирда в одном месте дала значительную осадку. На 18-й день появился дым, затем – пламя. Пожаром были объаты верхние слои скирды, горение которых было через некоторое время ликвидировано. При выяснении причины пожара было установлено, что в день пожара на территории сенопункта никаких работ с огнём не проводили. При снятии верхнего слоя сена, высотой около 2 м, в одном месте скирды был обнаружен очаг с высокой температурой. На глубине 1 м от поверхности температура была 90°C, на глубине 1,4 м – 120°C, на глубине 1,6 м – 210°C и на глубине 1,8 м – 276°C. При вскрытии очага нашли, что цвет сена с увеличением глубины слоя изменялся от жёлтого к тёмно-коричневому и чёрному. Извлечённое на воздух обугленное сено через 5-6 мин воспламенилось. Причиной пожара было самовозгорание сена.

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

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

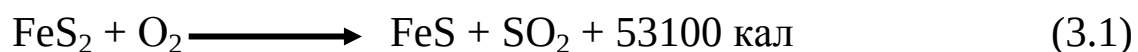
Хлопок представляет собой по химическому составу почти чистую клетчатку, в которой жизнедеятельность микроорганизмов затруднена, однако известны случаи самовозгорания хлопка-сырца.

Причиной самовозгорания считают биологические процессы, протекающие во влажном хлопке-сырце при хранении его в больших массах.

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

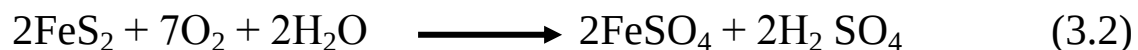
На склад льда осенью была завезена смесь буковых и сосновых опилок. Опилки были сложены в кучи высотой 2,5-3,0 м. Через 2-3 дня после того как выпал снег и покрыл опилки, они загорелись в нескольких местах. Причиной самовозгорания явилась жизнедеятельность микроорганизмов.

Неорганические вещества. Сульфиды железа FeS , FeS_2 , Fe_2S_3 способны самовозгораться, что неоднократно приводило к пожару. Основной причиной самовозгорания сульфидов является их способность окисляться кислородом воздуха при обычной температуре с выделением большого количества тепла:



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

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



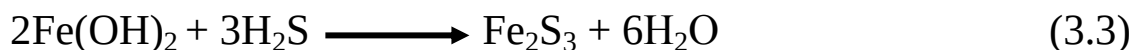
При образовании железного купороса объём увеличивается и происходит растрескивание пирита и его измельчение, что благоприятствует процессу самовозгорания.

Сульфиды FeS и Fe_2S_3 образуются в ёмкостях для хранения нефтепродуктов, горючих газов и в аппаратуре различных производств, где имеются примеси сероводорода. В зависимости от температуры образование сульфидов железа протекает различно. Если температура выше температуры диссоциации сероводорода, т.е. выше 310°C , сульфиды железа образуются при взаимодействии железа с элементарной серой, получившейся в результате разложения сероводорода или других сернистых соединений. Элементарная сера может также получиться в результате окисления сероводорода, и тогда образование сернистого железа происходит по следующим реакциям:





При температурах ниже 310°C сульфиды железа в производственной аппаратуре образуются при действии сероводорода не на железо, а на продукты его коррозии



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

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

Самовозгорание сульфидов железа в производственной аппаратуре предотвращают следующими методами:

- очистка от сероводорода обрабатываемого или хранимого продукта;
- антикоррозийное покрытие внутренней поверхности аппаратуры;
- продувание аппаратуры паром или продуктами горения для удаления горючих паров и газов;
- заполнение аппаратуры водой и медленным спуском её, что ведет к окислению сульфида без ускорения реакции.

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

Свойства и причины самовозгорания перечисленных веществ

Фосфор белый (жёлтый) интенсивно окисляется при температуре помещений, вследствие чего быстро самонагревается и загорается с образованием белого дыма:



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

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

Некоторые металлы, металлические порошки, пудры способны самовозгораться на воздухе за счёт тепла, выделяющегося при реакции окисления. Из металлов в компактном состоянии этой способностью обладают рубидий и цезий, из металлических пудр – алюминиевая пудра и др. Для предотвращения самовозгорания алюминиевой пудры её приготавливают в среде инертного газа и затем перетирают с жирами, плёнка которых предохраняет пудры от окисления. Известны случаи, когда алюминиевая пудра под действием растворителя или нагревания освобождалась от слоя жира и самовозгоралась.

Карбиды щелочных металлов K_2C_2 , Na_2C_2 , LiC_2 самовозгораются не только на воздухе, но даже и в атмосфере CO_2 и SO_2 .

Органические соединения. К самовозгоранию на воздухе способны производные арсина, стибина и фосфина.

Диэтиловый эфир при длительном соприкосновении с воздухом на свету способен образовывать перекись диэтила $(C_2H_5)_2O_2$, которая при ударе или нагревании до $75^\circ C$ разлагается со взрывом и воспламеняет эфир.

Скипидар также может самовозгораться, если им смочены волокнистые материалы. Причина самовозгорания – способность скипидара окисляться на воздухе при низких температурах. Известен случай самовозгорания ваты, смоченной скипидаром. Такой ватой смывали масляную краску с декорации. Ночью вата, собранная в од-

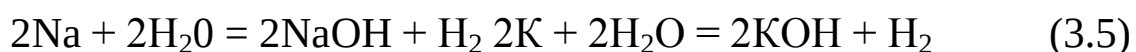
ном месте, самовозгорелась. Известны также случаи самовозгорания мха, смоченного скипидаром.

Сульфуголь в бумажных мешках, уложенных в штабель, может самовозгораться. Были случаи его самовозгорания в первые 2-3 дня после укладки мешков в штабель.

3.3 Вещества, самовозгорающиеся под действием воды

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

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

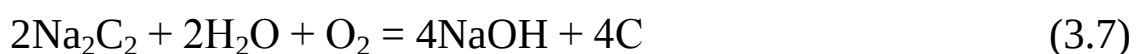


Выделяющийся водород самовоспламеняется и горит совместно с металлом только в том случае, если кусок металла по объёму больше горошины. Взаимодействие указанных металлов с водой иногда сопровождается взрывом с разбрызгиванием расплавленного металла.

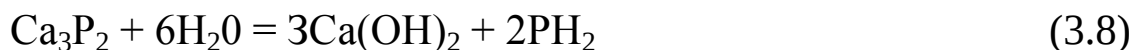
Так же ведут себя гидриды щелочных и щелочноземельных металлов – KH , NaN , CaH_2 при взаимодействии с небольшим количеством воды:



При взаимодействии карбида кальция с небольшим количеством воды выделяется столько 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 др. при соприкосновении с водой взрываются, причём металлы сгорают, а углерод выделяется в свободном состоянии:



Фосфид кальция Ca_3P_2 при взаимодействии с водой образует фосфористый водород (фосфин):



Фосфин PH_3 является горючим газом, но самовозгораться не способен. Совместно с PH_3 выделяется некоторое количество жидкого P_2H_4 , которое способно самовозгораться на воздухе и может явиться причиной воспламенения.

Силаны, т.е. соединения кремния с различными металлами Mg_2Si , Fe_2Si и др., при действии воды выделяют водородистый кремний, самовозгорающийся на воздухе:



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

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

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

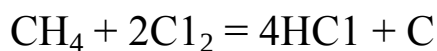
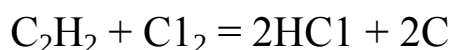
3.4 Вещества, самовозгорающиеся под действием окислителей

Многие вещества, в основном органические, при смешении или соприкосновении с окислителями способны самовозгораться. К окислителям, вызывающим самовозгорание таких веществ, относятся сжатый кислород, галогены, азотная кислота, перекись натрия и бария, перманганат калия, хромовый ангидрид, двуокись свинца, селитры, хлораты, перхлораты, хлорная известь и др.

Некоторые из смесей окислителей с горючими веществами способны самовозгораться только при 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.

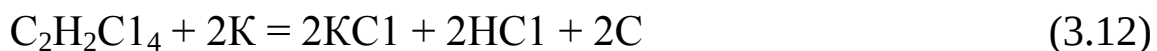
Хлор, бром, фтор и йод чрезвычайно активно соединяются с некоторыми горючими веществами, причём реакция сопровождается выделением большого количества тепла, и вещества самовозгораются. Так, ацетилен, водород, метан и этилен в смеси с хлором самовозгораются на свету или от света горящего магния. Если указанные газы присутствуют в момент выделения хлора из любого вещества, самовозгорание их происходит даже в темноте:



Хранить галогены нельзя вместе с легко воспламеняющимися жидкостями. Известно, что скипидар самовозгорается в хлоре, будучи распределен в каком-либо пористом веществе (бумага, ткань, вата). Пары диэтилового эфира могут также самовозгораться в атмосфере хлора:



Красный фосфор моментально самовозгорается при соприкосновении с хлором или бромом. Не только галогены в свободном состоянии, но и их соединения энергично вступают в реакцию с некоторыми металлами. Так, взаимодействие четырёххлористого этана $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ с металлическим калием происходит со взрывом:



Смесь четырёххлористого углерода CCl_4 или четырёхбромистого углерода со щелочными металлами при нагревании до 65-70°C взрывается.

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



При соприкосновении с азотной кислотой самовозгораются скипидар и этиловый спирт.

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

При соприкосновении с перекисью натрия способны самовозгораться следующие горючие и легковоспламеняющиеся жидкости: метиловый, этиловый, пропиловый, бутиловый, изоамиловый и бензиловый спирты, этилен-гликоль, диэтиловый эфир, анилин, скипидар и уксусная кислота. Некоторые жидкости самовозгорались с перекисью натрия после введения в них небольшого количества воды. Так ведут себя уксусноэтиловый эфир (этилацетат), ацетон, глицерин и изобутиловый спирт. Началом реакции служат взаимодействие воды с перекисью натрия и выделение при этом атомного кислорода и тепла:



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

Сильным окислителем является перманганат калия KMnO_4 . Его смеси с твёрдыми горючими веществами крайне опасны. Они самовозгораются от действия концентрированных серной и азотной кислот, а также от удара и трения. Глицерин $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ и этиленгликоль $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ самовозгораются в смеси с перманганатом калия через несколько секунд после смешения.

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

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



Хлорноватая кислота малоустойчива и при образовании распадается с выделением кислорода:



Вопросы для самопроверки

1. Что происходит с алюминиевой пудрой при соприкосновении с воздухом?
2. Что происходит с кусочком белого фосфора, вынутым из воды и осушенным фильтровальной бумагой?
3. Что происходит со скипидаром, распределённым тонким слоем на поверхности волокнистых веществ?
4. Какой из газов обладает свойствами самовозгорания?
5. При хранении, транспортировке и применении требуется постоянно контролировать состояние каких веществ?
6. Как называются вещества, имеющие температуру самовоспламенения ниже температуры 50°C?
7. На какие группы можно разбить самовозгорающиеся вещества?
8. Три вида масел.
9. Минеральные масла представляют собой смесь углеводородов, главным образом предельных. Эти масла способны или нет к самовозгоранию?
10. Какую опасность представляют отработанные минеральные масла?
11. Только при каких условиях могут самовозгораться масла и жиры? Указать четыре условия.
12. Как определяется способность к самовозгоранию?
13. У какого масла самое большое йодное число?
14. Почему жиры рыб и морских животных имеют высокое йодное число, но обладают незначительной способностью к самовозгоранию?
15. На каком приборе можно определить способность масел к самовозгоранию?
16. От какого показателя зависит способность масел и жиров к самовозгоранию?

17. При наличии чего увеличивается способность промасленных материалов к самовозгоранию?
18. Соли каких металлов являются катализаторами для самовозгорания масел?
19. Индукционный период самовозгорания промасленных материалов.
20. Основные причины самовозгорания ископаемых углей, хранящихся в кучах или штабелях.
21. Какой характер имеет возникающее в штабелях самонагревание угля?
22. Как изменяется скорость самонагревания, начиная с 60°C?
23. С какими двумя условиями всегда связано возникновение очага самовозгорания в штабеле?
24. Что установлено нормами для предотвращения самовозгорания углей при хранении?
25. Какой вид торфа обладает способностью к самовозгоранию?
26. Вследствие чего происходит первоначальное выделение тепла в торфе?
27. Развитие чего в торфе может начинаться при 10-18°C и заканчиваться при 70°C?
28. Когда сено, клевер, силосная масса, листья, солод, хлопок и пр. способны самовозгораться?
29. Основная причина самовозгорания сульфидов.
30. Какими четырьмя методами предотвращают самовозгорание сульфидов железа в производственной аппаратуре?
31. К чему способны фосфор, фосфористый водород, водородистый кремний, цинковая пыль, алюминиевая пудра, карбиды щелочных металлов, сульфиды металлов, металлы – рубидий и цезий, арсины, стибины, фосфины сульфоуголь ?
32. Какая реакция происходит при смачивании раствором фосфора в сероуглероде горючих веществ?
33. Как следует хранить и резать фосфор?
34. Некоторые металлы, металлические порошки, пудры способны самовозгораться на воздухе за счёт тепла, выделяющегося при реакции окисления. Какие из металлов в компактном состоянии обладают этой способностью? А из металлических пудр?
35. В какой среде приготавливают алюминиевую пудру для предотвращения её самовозгорания? С чем её перетирают?

36. Скипидар может самовозгораться, если им смочены какие вещества?

37. В течение какого времени после укладки мешков в штабель сульфуголь, находясь в бумажных мешках, уложенных в штабель, способен самовозгораться?

38. Вещества, самовозгорающиеся под действием воды.

39. Самовозгорание каких веществ вызывает сжатый кислород?

40. От действия чего самовозгораются ацетилен, водород, метан и этилен в смеси с хлором?

41. При соприкосновении с чем моментально самовозгорается красный фосфор?

42. Смесь четырёххлористого углерода CCl_4 или четырёхбромистого углерода со щелочными металлами при нагревании до сколько градусов взрывается?

43. Какие вещества самовозгораются при соприкосновении с азотной кислотой?

44. От чего самовозгораются растительные материалы (солома, лен, хлопок, древесные опилки и стружки)?

45. Какие горючие и легковоспламеняющиеся жидкости способны самовозгораться при соприкосновении с перекисью натрия?

46. Что произойдёт, если порошок алюминия, опилки, уголь, серу и другие вещества смешать с перекисью натрия?

47. В смеси с чем глицерин и этиленгликоль самовозгораются через несколько секунд после смешения?

48. Какие вещества самовозгораются при попадании на хромовый ангидрид?

49. При действии на них какой кислоты способны самовозгораться смеси селитр, хлоратов, перхлоратов?

4 ГОРЕНИЕ ГАЗОВ И ПАРОВ

4.1 Концентрационные пределы воспламенения газовых смесей

В условиях химической переработки различных продуктов могут образовываться любые смеси горючего газа или пара с воздухом. Особенно часто с этим приходится сталкиваться в цехах получения водорода, на ацетиленовых станциях, в цехах рекуперации и ректификации органических растворителей, в цехах стержневой полимеризации синтетического каучука, на складах баллонов с горючими газами и др. Концентрация горючего в этих смесях может изменяться от долей процента почти до 100%. Однако не все из этих концентраций взрыво- или пожароопасны. Рисунок 4.1 иллюстрирует условия воспламенения горючих смесей.

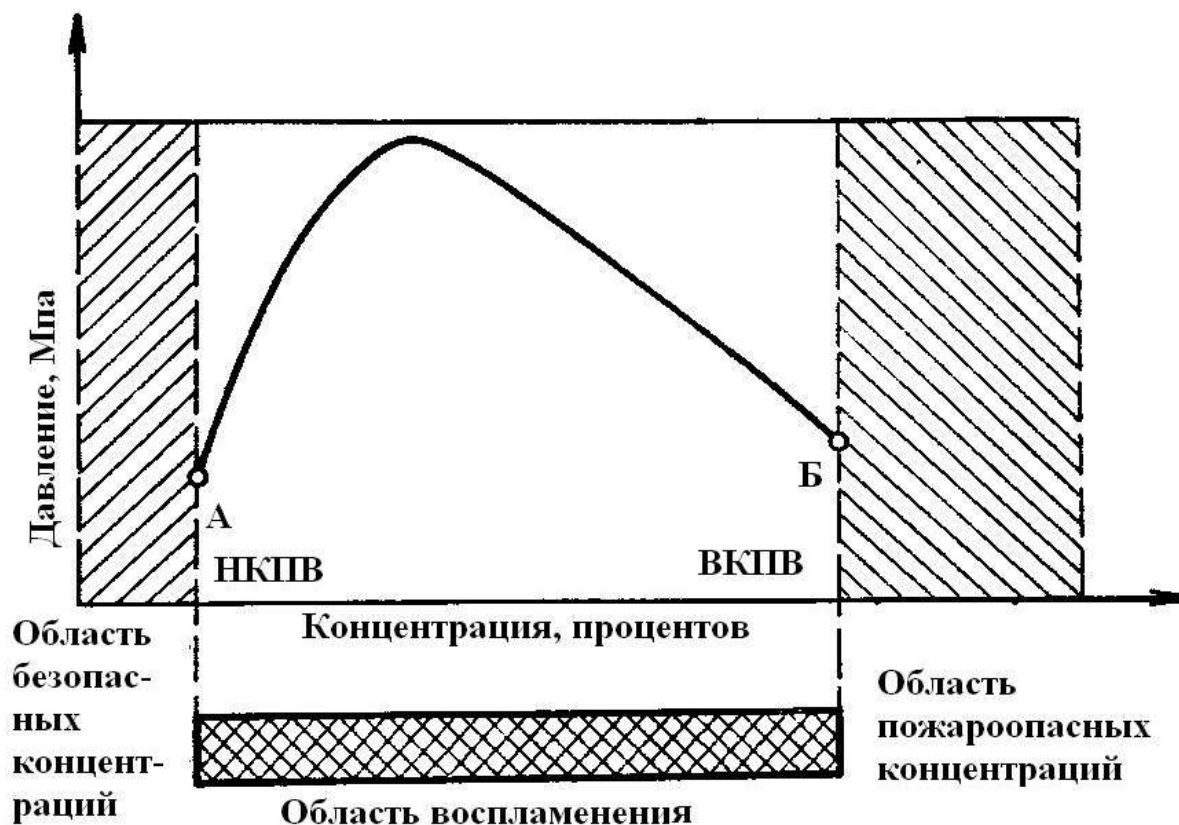


Рисунок 4.1 – Зависимость давления при взрыве горючих газо-паровоздушных смесей от концентрации горючего в смеси

На рисунке 4.1 на горизонтальной оси отложены возможные концентрации горючих газов или паров в смеси с воздухом, а на вертикальной оси – давления при взрывах горючих газов и паров с воз-

духом. Все смеси горючего с воздухом до точки А не способны воспламеняться даже от мощной электрической искры – это область безопасных концентраций. Только в точке А смесь горючего с воздухом способна воспламеняться и сгорать со скоростью взрыва с распространением пламени на весь объём горючей смеси.

Та минимальная концентрация горючих газов или паров, при которой смесь воспламеняется от постороннего источника зажигания с последующим распространением горения по всему объёму смеси, называется нижним концентрационным пределом воспламенения (НКПВ). Смесь воздуха с горючим или паром на нижнем концентрационном пределе воспламенения содержит избыток воздуха. Так, для смеси воздуха с метаном коэффициент избытка воздуха равен 2, с окисью углерода – 2,6, с сероуглеродом – 6,9 и т.д.

Смесь, имеющая небольшое количество горючего и избыток воздуха, характеризуется минимальной скоростью распространения пламени в объёме всего сосуда, низкой температурой горения – порядка 1250-1300°С и небольшим давлением взрыва (около 0,3 МПа).

При концентрации горючего в смеси выше нижнего концентрационного предела воспламенения (за точкой А) горение проходит с большей скоростью, давление при взрыве повышается. Это объясняется тем, что по мере увеличения содержания горючего содержание воздуха уменьшается, тепло, выделившееся в результате химической реакции, меньше расходуется на нагрев не участвующего в реакции избытка воздуха.

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

Рассмотрим расчёт стехиометрической концентрации горючего газа на примере окиси углерода.

Составим уравнение химической реакции горения окиси углерода в воздухе:



Согласно уравнению стехиометрическая смесь окиси углерода с воздухом состоит из 1 объёма СО, 0,5 объёма О₂ и 1,88 объёма N₂. Примем эту смесь за 100%. Тогда концентрация окиси углерода в этой смеси составит

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

При дальнейшем увеличении количества окиси углерода в составе смеси получают взрывчатые концентрации, но давление взрыва их будет постепенно снижаться в результате недостатка воздуха в горючей смеси.

Недостаток воздуха в смесях, богатых горючим, ведёт к тому, что смесь может терять способность воспламеняться. Для различных смесей концентрация горючего, при которой смесь уже не способна воспламеняться, не одинакова. Например, для смеси окиси углерода с воздухом наивысшей концентрацией СО, при которой ещё возможно воспламенение, является 74% окиси углерода (точка Б, рис. 4.1). Выше этой концентрации никакие смеси окиси углерода с воздухом воспламеняться не могут, хотя в них присутствует некоторое количество воздуха.

Та наивысшая концентрация горючих газов или паров, при которой смесь ещё воспламеняется от постороннего источника зажигания с распространением горения по всему объёму смеси, называется верхним концентрационным пределом воспламенения (ВКПВ).

Верхний концентрационный предел воспламенения характеризуется избытком горючего и малым количеством воздуха. При воспламенении такой газо-воздушной смеси часть тепла химической реакции расходуется на нагрев не участвующего в реакции горючего, поэтому продукты горения нагреваются не до максимальной температуры, давление при взрыве составляет 0,3-0,4 МПа.

Диапазон концентраций газов или пара в воздухе между нижним и верхним концентрационными пределами воспламенения называется областью воспламенения. Область воспламенения газов (паров) в воздухе определяется при атмосферном давлении 760 мм рт. ст. и характеризуется тем, что внутри неё все смеси горючего с воздухом способны воспламеняться от внешнего источника зажигания с последующим распространением горения на весь объём смеси. Область

воспламенения у различных газо- и паро-воздушных смесей не одинакова. Наибольшая область воспламенения – у окиси этилена, водорода, ацетилен и других веществ. Наименьшая – у бензина, керосина, пропана, бутана и других веществ. Чем ниже нижний концентрационный предел воспламенения и больше область воспламенения газов, тем они представляют большую пожарную опасность.

Концентрации горючих паров и газов с воздухом выше верхнего концентрационного предела воспламенения (за точкой Б рис. 4.1) называются пожароопасными.

Знание областей безопасных и пожароопасных концентраций даёт возможность в процессе применения и хранения газов и горючих жидкостей поддерживать такой режим, при котором концентрации горючего были бы выше верхнего или ниже нижнего концентрационных пределов воспламенения. Это достигается созданием соответствующих давлений и температур в аппаратах, хранилищах и различных емкостях.

Концентрационные пределы воспламенения используют при расчете допустимых концентраций газов внутри взрывоопасного технологического оборудования, систем рекуперации, вентиляции и т.п., а также при расчёте предельно допустимой взрывоопасной концентрации горючего газа, при работе с огнём, при классификации производств, связанных с синтезом, применением или хранением горючих газов, по степени пожарной опасности.

При определении пожарной опасности технологических процессов необходимо учитывать изменение пределов воспламенения смеси от различных факторов. Например, в сушилках, где имеются пары горючих и легко воспламеняющихся жидкостей, пределы воспламенения будут иные, чем при нормальной температуре. В аппаратах и реакторах иногда смесь горючих паров и газов с воздухом находится под давлением, большим или меньшим нормального. В этих случаях пределы воспламенения также отличаются от значений, приведённых в справочных таблицах.

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

4.1.1 Мощность источника зажигания

Среди различных видов источников зажигания наиболее распространены электрическая искра и электрическая дуга. Механизм воспламенения горючей смеси электрической искрой или дугой сложен, поскольку при возникновении искры наблюдаются очень интенсивное местное возбуждение молекул газа и их ионизация. Это в сильной степени интенсифицирует протекание химических процессов и изменяет критические условия зажигания. Возникновение искры вызывает повышение температуры газа, поэтому искру можно представить как своеобразное накалившееся тело.

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

На рисунке 4.2 показана минимальная сила тока в первичной цепи, необходимая для воспламенения различных смесей углеводородов искрами размыкания.

Допустимая энергия искрового разряда в производственных условиях для газо-паро-воздушных горючих смесей не должна превышать 0,4 минимальной энергии зажигания. Заданной мощности искры, большей мощности наименьшей искры, всегда соответствуют концентрации смеси, являющиеся границами искрового зажигания.

Вне таких границ зажигание невозможно, тогда как в области, лежащей между границами, смесь может воспламениться. Как видно из формы кривых, по мере повышения мощности искры, границы зажигания расширяются, однако имеется предел, к которому стремятся границы зажигания при бесконечном увеличении мощности искры (рис. 4.2). Выше этого предела изменение мощности искры не меняет границ зажигания. Такие искры называют насыщенными.

Использование насыщенных искр в приборах по определению концентрационных и температурных пределов воспламенения, а также температуры вспышки даёт результаты, не отличающиеся от результатов определения пределов воспламенения с помощью нагретых тел и пламен.

Большое влияние на воспламеняющую способность электрических искр оказывают имеющиеся в цепи индуктивные сопротивления (дрессели, реле и т.д.).

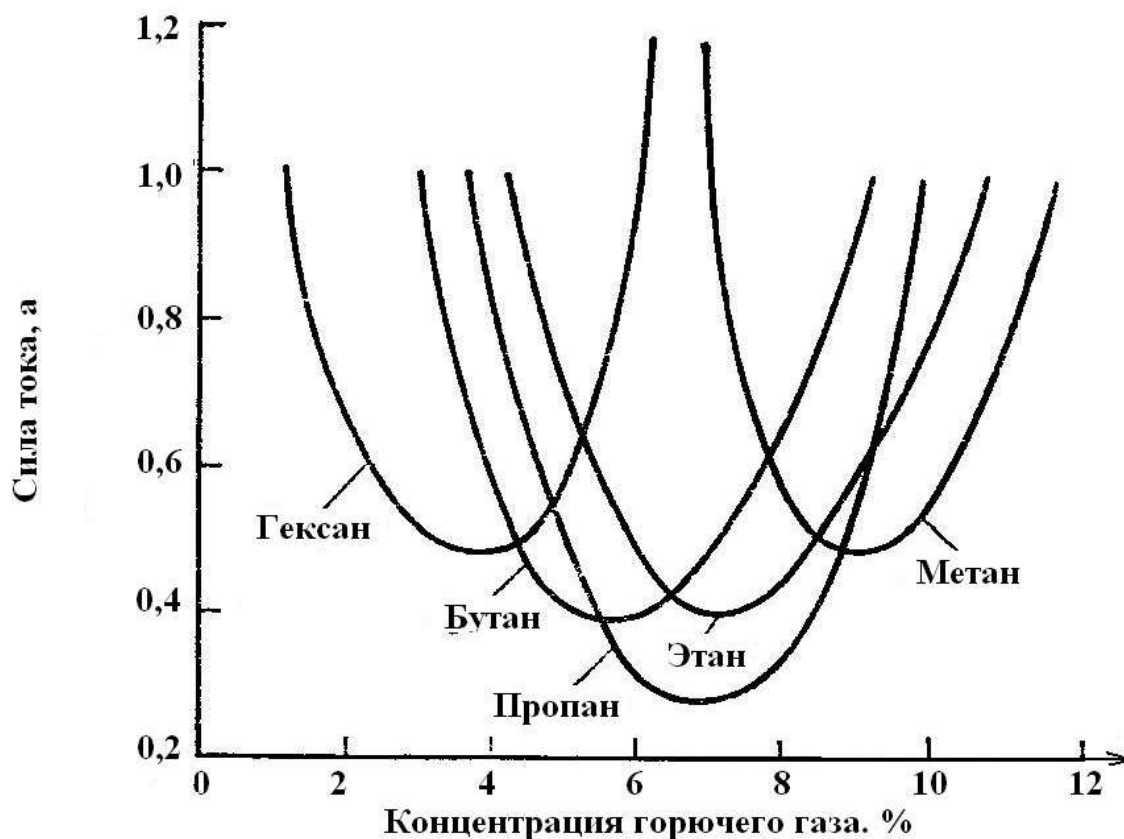


Рисунок 4.2 – Зависимость концентрационных пределов воспламенения смесей углеводородов от силы тока в цепи

В таблице 4.1 приведены минимальные значения величин, характеризующих электрические искры, способные воспламенить различные газы (при разных напряжениях в цепи). Как показывают данные таблицы, с увеличением индуктивности уменьшается необходимая для воспламенения газовых смесей мощность электрических искр.

**Таблица 4.1 – Минимальные значения параметров искры,
способной воспламенить различные газы**

Индуктив- ность цепи, Гн	Напряже- ние в цепи, В	Ацетилен		Водород		Этилен	
		Мощ- ность, Вт	Сила тока, А	Мощ- ность, Вт	Сила тока, А	Мощ- ность, Вт	Сила тока, А
0,0001	6	2,2	0,37	2,4	0,4	0,4	0,75
	60	9,9	0,16	10,8	0,19	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

4.1.2 Турбулентность

В условиях производства в аппаратах и ёмкостях газо-воздушные смеси могут находиться не только в статическом, но и в турбулентном состоянии. С увеличением турбулентности, характеризующейся скоростью движения газового потока (V_t), создаваемого в ёмкости, при постоянной энергии источника зажигания концентрационные пределы воспламенения сужаются.

Качественно эти результаты согласуются с наблюдениями в турбулентном потоке газозоудшной смеси – повышением мощности источника зажигания по мере увеличения скорости потока. Это объясняется тем, что турбулентное перемешивание газа затрудняет искровое воспламенение, так как теплоотдача в свежий газ определяется теплопроводностью пограничного слоя, окружающего очаг зажигания. Увеличение теплоотвода через пограничный слой приводит к сужению пределов воспламенения и замедлению формирования пламени в турбулизированном газе.

4.1.3 Примеси негорючих паров и газов

Введение в смесь горючего газа с воздухом различных негорючих паров и газов, так называемых присадок (азота, аргона, гелия, паров воды и др.), не одинаково изменяет свойства смеси. Влияние азота впервые было исследовано на метано-воздушной смеси, в которой кислород замещали азотом. Было установлено сильное смещение верхнего концентрационного предела воспламенения влево.

На рисунке 4.3 показано изменение концентрационных пределов воспламенения при введении в смесь других негорючих газов – гелия, аргона и двуокиси углерода. Характер влияния всех примесей, кроме двуокиси углерода, одинаков – малое изменение нижнего концентрационного предела и большое смещение верхнего концентрационного предела воспламенения. Нижний предел воспламенения незначительно изменяется по мере уменьшения концентрации кислорода при введении негорючих примесей, так как в смеси имеется избыток кислорода воздуха. Верхний концентрационный предел значительно уменьшается, поскольку смесь содержит мало кислорода.

Влияние двуокиси углерода на нижний концентрационный предел несколько иное: здесь наблюдается заметное смещение нижнего предела вправо, навстречу смещению верхнего предела. Это объясняется тем, что двуокись не является полностью инертным газом.

Для подавления воспламенения (полной флегматизации смеси) необходимы значительные количества присадок. Малое влияние примесей на нижний концентрационный предел объясняется тем, что здесь концентрация горючего компонента мала. Смесь сильно разбавлена воздухом, кислород которого играет по существу роль инертной присадки. Поэтому добавление к смеси дополнительных количеств инертной примеси практически не меняет содержание горючего.

На верхнем концентрационном пределе именно содержание кислорода определяет свойства горючей смеси, а здесь концентрация его мала. Поэтому добавление инертных газов оказывает такое сильное влияние.

Влияние инертных газов на концентрационные пределы зависит от тепловых характеристик этих газов – их теплоёмкости и теплопроводности. Чем больше теплоёмкость газа при одной и той же теплопроводности, тем выше эффективность его действия, т.е. его меньшая концентрация прекращает воспламенение. Например, коэффициенты теплопроводности аргона и двуокиси углерода очень близки [для Ar $\lambda = 0,039 \cdot 10^{-3}$ кал/(см · с · град); для CO₂ $\lambda = 0,033 \cdot 10^{-3}$], теплоёмкость двуокиси углерода почти в два раза больше, чем аргона [для Ar $C_p = 0,127$ кал/(г · град); для CO₂ $C_p = 0,217$]. Следовательно, действие двуокиси углерода эффективнее действия аргона.

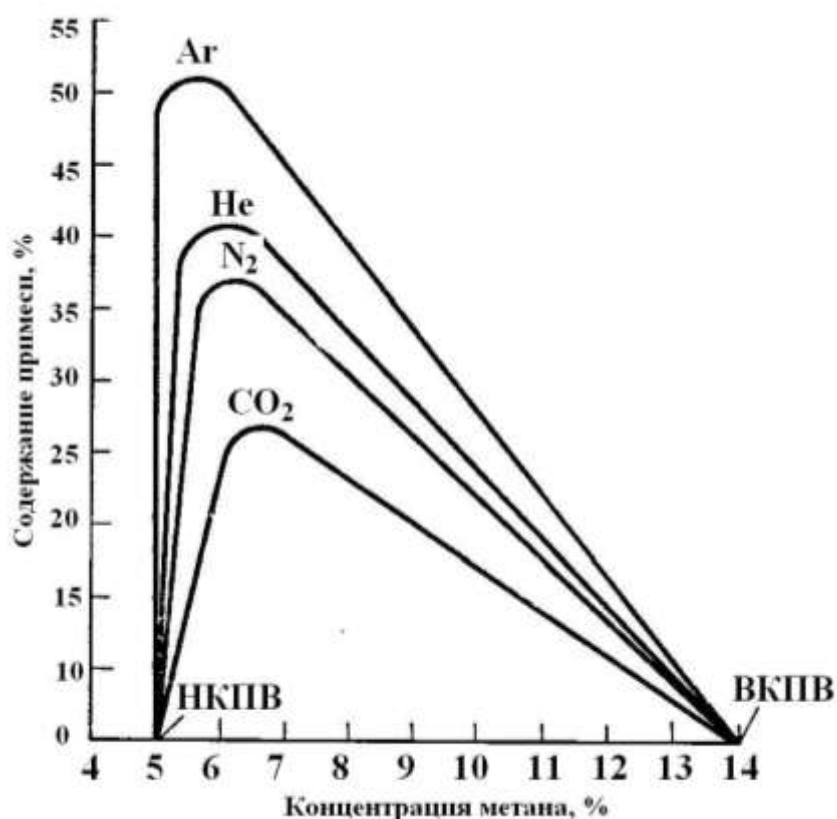


Рисунок 4.3 – Влияние примесей негорючих газов на концентрационные пределы воспламенения метано-воздушных смесей

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

4.1.4 Температура смеси

Начальная температура горючей смеси влияет на пределы воспламенения. С повышением температуры увеличивается скорость химической реакции, и область воспламенения расширяется. Наиболее сильное влияние температура оказывает на верхний концентрационный предел воспламенения. Так, по мере повышения температуры от 10 до 450°С аммиачно-воздушных смесей при атмосферном давлении нижний предел снижается с 18 до 14,5% NH₃, тогда как

верхний предел возрастает от 25,5 до 32% NH_3 . Аналогичные результаты получены для смесей воздуха с водородом, окисью углерода, метаном (рис. 4.5), ацетиленом, этиленом и пентаном.

С повышением начальной температуры смеси увеличивается скорость горения при предельных концентрациях смесей; смеси, сильно разбавленные горючим или воздухом и не способные при низкой температуре гореть, становятся горючими.

4.1.5 Давление смеси

Начальное давление горючей смеси влияет на пределы её воспламенения. Концентрационные пределы воспламенения изменяются вследствие изменения скорости распространения пламени под давлением. Горючие смеси различных веществ при повышении давления ведут себя неодинаково, что объясняется физико-химическими свойствами горючей смеси.

Если изменение коэффициента диффузии смеси будет равно изменению коэффициента температуропроводности ($\Delta D = \Delta \alpha$), то изменение давления не окажет влияния на пределы воспламенения. Например, повышение давления от 0,1 до 12,5 МПа на пределы воспламенения водорода влияния не оказывает.

Если же изменение коэффициента диффузии будет больше изменения коэффициента температуропроводности ($\Delta D > \Delta \alpha$), то с повышением давления область воспламенения расширяется и, главным образом, за счёт повышения верхнего концентрационного предела воспламенения.

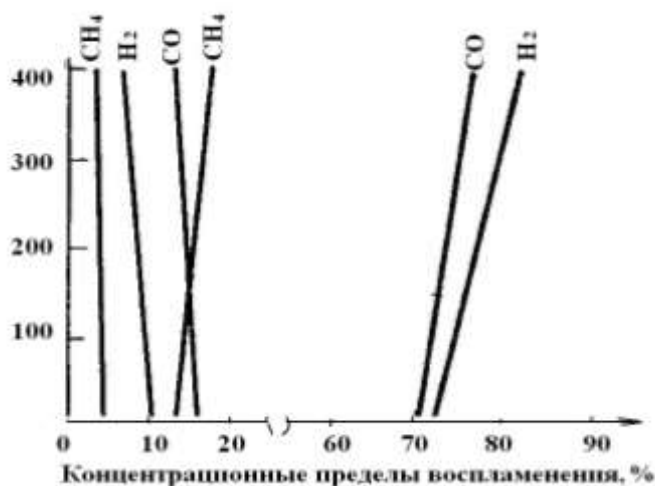


Рисунок 4.4 – Зависимость концентрационных пределов воспламенения различных горючих газов от начальной температуры смеси

Например, при давлении 0,1 МПа НКПВ метана составляет 5,6%, а ВКПВ – 14,3%. При давлении 12,5 МПа НКПВ = 5,7% – практически не изменился, а ВКПВ = 45,7% – изменился больше чем в 3 раза. Установлено, что для всех газовых смесей заметное изменение пределов воспламенения наблюдается только при пониженном давлении.

На рисунке 4.5 приведена наиболее типичная кривая зависимости изменения пределов воспламенения от давления смеси. Кривая оказывается подобной кривой зависимости пределов воспламенения от мощности искры и имеет минимум. Это значит, что для каждой газовой системы существует минимальное давление, ниже которого при любом составе смеси зажигание невозможно. Наличие такой точки связано с тем, что по мере понижения давления верхний и нижний пределы сближаются и затем совпадают.

4.1.6 Объём и диаметр сосуда

При уменьшении объёма и диаметра сосуда увеличивается поверхность теплоотдачи, приходящейся на единицу объёма смеси. Для каждой газовой системы существуют минимальные объём и диаметр, ниже которых при любом составе смеси зажигание и распространение пламени становятся невозможными.

Существует два способа определения концентрационных пределов воспламенения: аналитический (расчётный) и экспериментальный. Рассмотрим аналитический способ определения концентрационных пределов воспламенения индивидуальных веществ и смесей.

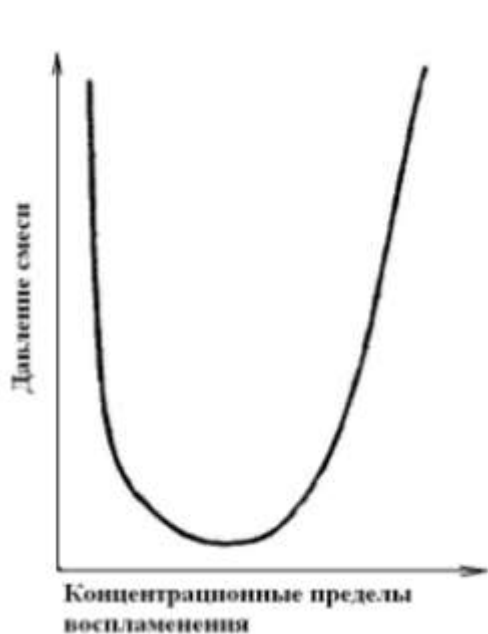
Концентрационные пределы воспламенения C_n в объёмных процентах индивидуальных горючих органических веществ в первом приближении можно вычислить по формуле

$$C_n = \frac{100}{a \cdot n + b}, \quad (4.2)$$

где n – число атомов кислорода, необходимое для полного сгорания одной молекулы вещества;

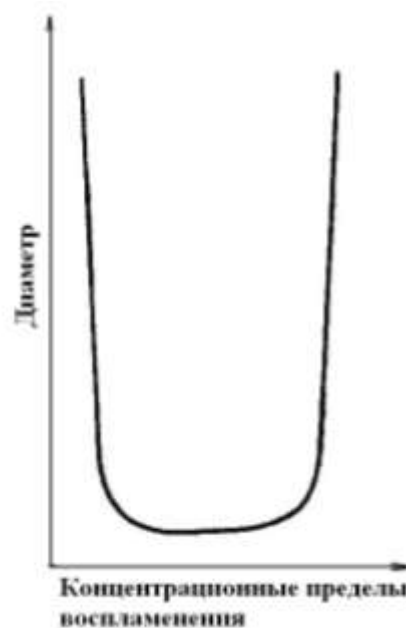
a и b – постоянные.

Значения a и b приведены ниже.



а

Рисунок 4.5 – Зависимость концентрационных пределов воспламенения от давления смеси



б

Рисунок 4.6 – Зависимость концентрационных пределов воспламенения газо-воздушных смесей от диаметра сосуда

Для вычисления верхнего предела:

	а	б
при $n \leq 15$	0,775	0,560
при $n > 15$	0,384	6,554

Для вычисления нижнего предела:

	4,342	4,679
--	-------	-------

Величину n определяют по формуле

$$n = 2 \cdot (n_C + n_S) + \frac{n_H - n_X}{2} - n_O, \quad (4.3)$$

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

Пример. Вычислить нижний концентрационный предел метана.

Решение. Находим число атомов кислорода, необходимое для полного сгорания одной молекулы метана.

$$n = 2 \cdot 1 + \frac{4}{2} = 4.$$

Значения постоянных а и b следующие:

$$a = 4,342, \quad b = 4,679$$

Находим нижний концентрационный предел метана

$$C_n = \frac{100}{4,342 \cdot 4 + 4,679} = 4.5\%.$$

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

$$C_n = \frac{100}{\frac{c_1}{c_{n1}} + \frac{c_2}{c_{n2}} + \dots + \frac{c_m}{c_{nm}}}, \quad (4.4)$$

где $C_1, C_2, \dots, C_n$ – концентрация горючих компонентов, в объёмных процентах;

($C_1 + C_2 + \dots + C_n = 100\%$);

$c_{n1}, c_{n2}, \dots, c_{nn}$ – соответствующий предел воспламенения 1-го, 2-го, n-го компонентов в смеси, объёмных процентов.

Пример. Вычислить нижний концентрационный предел воспламенения смеси пропана и бутана, если пропана – 80%, бутана – 20%.

Решение. По справочнику находим нижние пределы воспламенения пропана (c_{n1}) и бутана (c_{n2}). $c_{n1} = 2,1\%$; $c_{n2} = 1,8\%$. Подставляем найденные величины в формулу Ле-Шателье:

$$C_n = \frac{100}{\frac{80}{2,1} + \frac{20}{1,8}} = 2\%.$$

Экспериментально концентрационные пределы индивидуальных веществ и смесей можно определить на приборе КП ВНИИПО по методике ГОСТ 13919-68 (рис. 4.7).

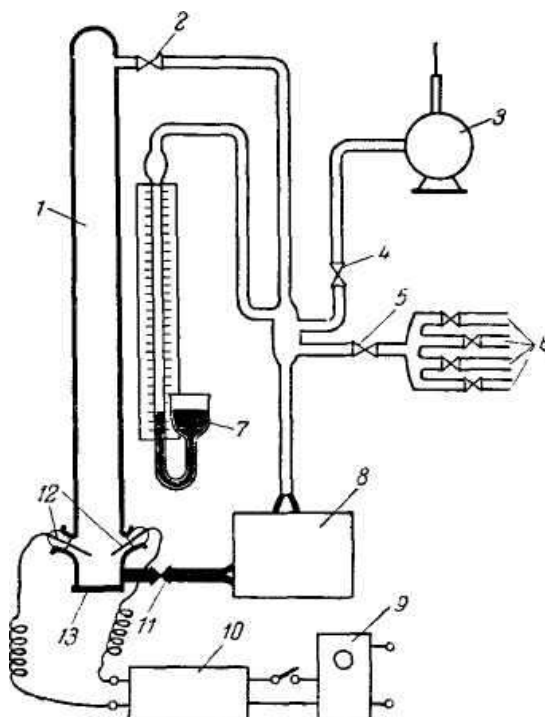


Рисунок 4.7 – Прибор (КП) для определения концентрационных пределов воспламенения: 1 – реакционный сосуд; 2, 4, 5, 6, 11 – краны; 3 – вакуум-насос; 7 – ртутный манометр; 8 – насос-мешалка; 9 – автотрансформатор; 10 – высоковольтный индуктор ИВ-100; 12 – электроды зажигания; 13 – пришлифованная стеклянная пластинка

Реакционный сосуд 1 представляет собой вертикальную трубку, изготовленную из термически устойчивого стекла с внутренним диаметром 50-55 мм, толщиной стенки 2 мм и высотой 1500 ± 100 мм. Сверху трубка запаяна, нижний открытый конец её имеет пришлифованную стеклянную пластинку 13. На расстоянии 100 мм от нижнего конца трубки, на шлифах введены электроды зажигания 12 с искровым промежутком 5-10 мм.

Ток к электродам подают от высоковольтного индуктора ИВ-100 10. Для перемешивания газо-воздушной смеси предусмотрена циркуляционная система с насосом-мешалкой 8, которую перед испытанием отключают кранами. Разрежение в приборе создаётся вакуум-насосом 3 и измеряется ртутным манометром 7.

Для приготовления газо-воздушной смеси требуемого состава вакуумируют прибор вакуум-насосом до давления 5-10 мм рт. ст. и

вводят рассчитанное количество горючего газа или пара, после чего заполняют систему воздухом до выравнивания давления с атмосферным. Затем смесь перемешивают 5-10 мин. Отключают кранами реакционный сосуд от циркуляционной системы и через 1-2 мин осторожно снимают шлифованную стеклянную пластинку и тотчас зажигают смесь искрой от индуктора, включенного на 2-3 сек. Если при этом произошел «отказ», т.е. смесь не воспламенилась или возникшее пламя не распространилось до верха реакционного сосуда, то в последующих опытах при определении нижнего предела воспламенения концентрацию горючего компонента в смеси повышают, а при определении верхнего предела – понижают.

Если же наблюдалось воспламенение и при этом пламя распространилось до верха трубы, то последующие опыты ведут соответственно с пониженными (для нижнего предела) или повышенными (для верхнего предела) концентрациями горючего компонента.

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

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

4.2 Горение газовых смесей

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

В 1889 г. русским учёным В.А. Михельсоном в диссертации «О нормальной скорости воспламенения гремучих газовых смесей» были даны отчётливые физические представления о двух предельных

случаях распространения пламени при нормальном или медленном горении и детонации.

В 1942 г. советский учёный Я.Б. Зельдович сформулировал положения теории горения и детонации газов. Теория горения даёт ответ на основные вопросы: будет ли смесь данного состава горючей, какова будет скорость горения взрывоопасной смеси, каких особенностей и форм пламени следует ожидать. При горении происходит химическое взаимодействие горючего с окислителем, сопровождаемое выделением тепла и перемещением фронта пламени.

Рассмотрим распространение пламени в трубе, заполненной газо-воздушной смесью (рис. 4.8). После воспламенения смеси электрической искрой в точке А горение, возникшее в одной точке, начало распространяться по трубе, образовав фронт пламени. К некоторому моменту времени τ_1 пламя находилось в сечении $B_1D_1E_1$, а к моменту τ_2 – в сечении $B_2D_2E_2$, перемещаясь к стенке трубы М.

Распространяющийся по взрывоопасной смеси фронт пламени представляет собой тонкую зону, отделяющую холодную непрореагировавшую смесь в её исходном состоянии от продуктов горения. Ширина этой зоны, по вычислениям Зельдовича, равна 10^{-2} – 10^{-4} см. Хотя зона пламени имеет незначительную ширину, в нём успевает протекать реакция горения из-за высокой температуры.

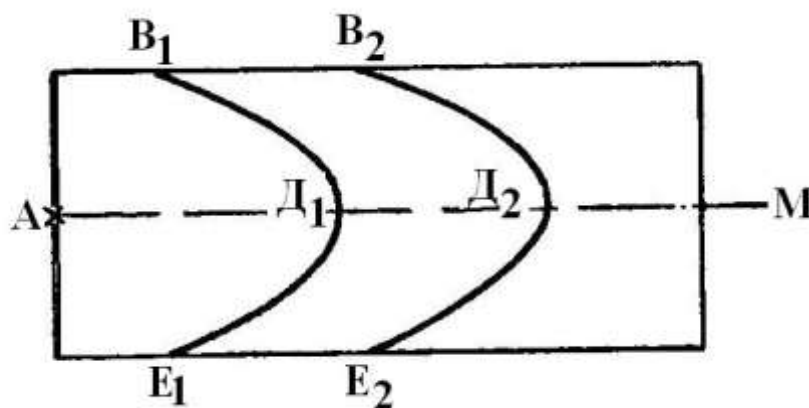


Рисунок 4.8 – Схема перемещения фронта пламени в цилиндрической трубе

Температура фронта пламени в зависимости от состава смеси колеблется от 1000 до 2800°C. После воспламенения горючей смеси сферическая форма пламени очень быстро искажается и все более вытягивается в сторону ещё не воспламенённой смеси. Вытягивание фронта пламени и быстрое увеличение его поверхности сопровожда-

ются увеличением скорости движения центральной части пламени. Температура смеси по оси трубы в моменты времени τ_1 и τ_2 представлена на рисунке 4.9.

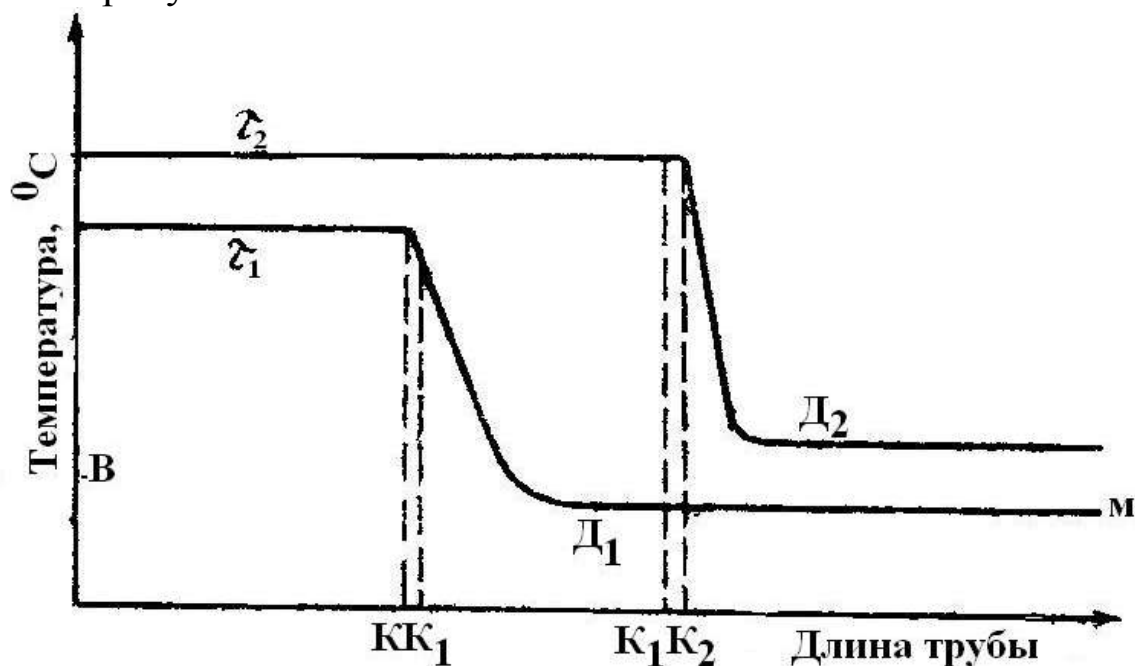


Рисунок 4.9 – Изменение температуры смеси по оси трубы во времени

Это ускорение длится до тех пор пока пламя не коснется стенок трубы или не подойдет очень близко к стенке трубы. В этот момент размер пламени резко уменьшается, и от пламени остаётся только небольшая его часть, перекрывающая все сечения трубы. Вытягивание фронта пламени и его интенсивное ускорение непосредственно после зажигания искрой, когда пламя еще не дошло до стенок трубы, вызываются увеличением объёма продуктов сгорания. Удлинение трубы приводит к появлению вибраций с образованием ячеистой структуры пламени, ударной и детонационных волн.

Линейная скорость перемещения фронта пламени не постоянна, она изменяется в зависимости от состава смеси, примеси инертных (негорючих) газов, температуры смеси, диаметра труб и др. Чем больше теплоёмкость инертного газа, тем больше он снижает температуру горения и тем сильнее уменьшает скорость распространения пламени. Так, в смеси метана с воздухом, разбавленной двуокисью углерода, скорость распространения пламени оказывается приблизительно в три раза меньше, чем в смеси, разбавленной аргоном. Предварительный подогрев смеси увеличивает скорость распространения пламени. Установлено, что скорость распространения пламени пропорциональна квадрату начальной температуры смеси.

С увеличением диаметра труб скорость распространения пламени растёт неравномерно. При увеличении диаметра труб до 10-15 см скорость растёт довольно быстро, при дальнейшем увеличении диаметра труб она хотя и увеличивается, но до тех пор пока диаметр не достигнет некоторого предельного диаметра, выше которого увеличение скорости не происходит. При уменьшении диаметра трубы скорость распространения пламени уменьшается, и при некотором малом диаметре пламя в трубе не распространяется. Это явление можно объяснить увеличением наблюдающихся тепловых потерь через стенки трубы.

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

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

Отличительные особенности детонации следующие:

- 1) постоянство скорости горения независимо от диаметра трубы;
- 2) высокое давление пламени, вызванное детонационной волной, которое может достигать 5 МПа и более в зависимости от химической природы горючей смеси и начального давления; причем благодаря большой скорости горения развиваемое давление не зависит от формы, ёмкости и герметичности сосуда (или трубы).

Рассмотрим переход быстрого горения в детонацию в длинной трубе постоянного сечения при воспламенении смеси у закрытого конца. Под давлением фронта пламени в горючей смеси возникают волны сжатия – ударные волны. В ударной волне повышается температура газа вплоть до значений, при которых происходит самовоспламенение смеси далеко перед фронтом пламени. Такой режим горения называется детонационным (рис. 4.11).

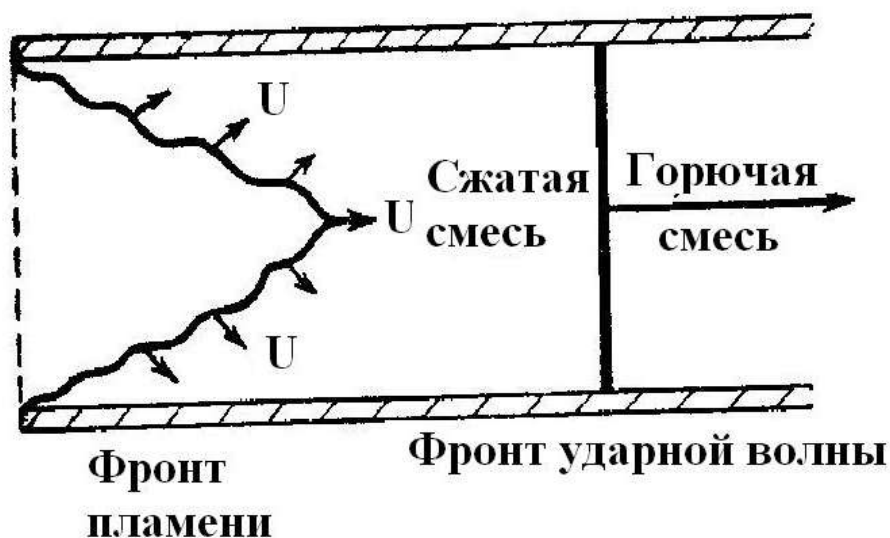


Рисунок 4.11 – Перемещение струй газовых смесей при детонации

По мере ускорения пламени растёт и амплитуда ударной волны, температура сжатия достигает температуры самовоспламенения смеси. Увеличение общего количества сгорающего в единицу времени газа объясняется тем, что в струе с переменной по сечению скоростью фронт пламени изгибается; в результате увеличивается его поверхность и пропорционально увеличивается количество сгорающего вещества. Одним из путей уменьшения скорости горения горючих смесей является действие на пламя инертных газов, но вследствие их малой эффективности в настоящее время применяют химическое ингибирование горения путём добавления к смеси галогенированных углеводородов.

Вопросы для самопроверки

1. Правильно ли утверждение, что недостаток воздуха в смесях, богатых горючим, ведёт к тому, что смесь может воспламеняться (не воспламеняться)?
2. Как называется наивысшая концентрация горючих газов или паров, при которой смесь ещё воспламеняется от постороннего источника зажигания с распространением горения по всему объёму смеси?
3. Чем характеризуется верхний концентрационный предел воспламенения?

4. Чем ниже нижний концентрационный предел воспламенения и больше область воспламенения газов, тем они представляют большую или меньшую пожарную опасность?
5. Как называется концентрации горючих паров и газов с воздухом выше верхнего концентрационного предела воспламенения?
6. При расчёте чего используют концентрационные пределы воспламенения?
7. С увеличением турбулентности, характеризующейся скоростью движения газового потока, создаваемого в ёмкости при постоянной энергии источника зажигания, расширяются или сужаются концентрационные пределы воспламенения?
8. Что вызывает введение в смесь горючего газа с воздухом различных негорючих паров и газов присадок?
9. Влияние двуокиси углерода на нижний концентрационный предел.
10. Как меняются с повышением температуры скорость химической реакции и область воспламенения?
11. При каких условиях для всех газовых смесей наблюдается заметное изменение пределов воспламенения?
12. Два способа определения концентрационных пределов воспламенения.
13. Как меняется с увеличением диаметра труб скорость распространения в них пламени?
14. Как меняется скорость распространения пламени при уменьшении диаметра трубы?
15. При малом диаметре пламя в трубе горит или гаснет?
16. Что необходимо сделать, чтобы прекратить распространение пламени в горючей смеси?
17. Как называется явление распространения пламени в трубах со скоростью 2-5 км/с?
18. Отличительные особенности детонации.
19. Один из путей уменьшения скорости горения горючих смесей.
20. Способ прекращения детонации в двигателях внутреннего сгорания, применявшийся в 30-50-е гг. XX в.?
21. Как достигался способ прекращения детонации в двигателях внутреннего сгорания, применявшийся в 30-50-е гг. XX в. Какое вещество использовали?

5 ГОРЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ

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

Горение жидкостей характеризуется двумя взаимосвязанными явлениями – испарением и сгоранием паровоздушной смеси над поверхностью жидкости.

Испарению принадлежит исключительно важная роль, поскольку в конечном итоге оно определяет скорость сгорания жидкости.

5.1 Испарение жидкостей. Насыщенный пар

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

Испарение является эндотермическим процессом. Если к жидкости не подводится извне тепло, то в результате испарения она охлаждается. Скорость испарения определяется количеством пара, образующегося за единицу времени на единице поверхности жидкости. Она выражается в $\text{г}/(\text{с} \cdot \text{см}^2)$ или $\text{моль}/(\text{с} \cdot \text{см}^2)$. Скорость испарения зависит от температуры жидкости. Это необходимо учитывать в производствах, связанных с применением, получением или переработкой легковоспламеняющихся жидкостей. Увеличение скорости испарения при повышении температуры приводит к более быстрому образованию взрывоопасных концентраций паров. Максимальная скорость испарения наблюдается при испарении в вакуум и в неограниченный объём.

Жидкость, находящаяся в закрытом сосуде, испаряясь, образует насыщенный пар. Насыщенным называется пар, находящийся в динамическом равновесии с жидкостью. Динамическое равновесие при данной температуре наступает, когда число испаряющихся молекул жидкости равно числу конденсирующихся молекул. Насыщенный пар, выходя из открытого сосуда в воздух, разбавляется им и становится ненасыщенным. Следовательно, в воздухе помещений, где находятся ёмкости с горючими жидкостями, имеется ненасыщенный пар этих жидкостей.

Насыщенные и ненасыщенные пары оказывают давление на стенки сосудов. Давлением насыщенного пара называют давление пара, находящегося в равновесии с жидкостью при данной температуре.

Давление насыщенного пара всегда выше, чем ненасыщенного. Оно не зависит от количества жидкости, величины её поверхности, формы сосуда, а зависит только от температуры и природы жидкости. С повышением температуры давление насыщенного пара жидкости увеличивается; при температуре кипения давление пара равно атмосферному. Для каждого значения температуры давление насыщенного пара индивидуальной (чистой) жидкости постоянно. Давление насыщенного пара смесей жидкостей (нефть, бензин, керосин и др.) при одной и той же температуре зависит от состава смеси. Оно увеличивается с увеличением содержания в жидкости низкокипящих продуктов.

Для большинства жидкостей давление насыщенного пара при различной температуре известно. Эти данные сведены в справочные таблицы и номограммы. Давление насыщенных паров некоторых жидкостей при различных температурах указано в таблице 5.1.

Учитывая, что каждой температуре жидкости соответствует строго определённое значение давления насыщенного пара, можно, используя таблицу, по величине давления насыщенного пара определить температуру жидкости. Найденное по таблице давление насыщенного пара жидкости является составной частью общего давления смеси паров с воздухом.

Допустим, что смесь паров с воздухом, образуемая над поверхностью сероуглерода в сосуде при температуре -10°C , имеет давление 760 мм рт. ст. Тогда давление насыщенного пара сероуглерода при этой температуре равно 81 мм рт. ст. Следовательно, воздух в этой смеси имеет давление $760 - 81 = 679$ мм рт. ст.

Таблица 5.1 – Давление насыщенных паров веществ при различных температурах

Вещество	Давление насыщенных паров (в мм. рт. ст.)						
	- 20°C	- 10°C	0°C	+ 10°C	+ 20°C	+ 30°C	+ 40°C
Ацетон	-	38,7	63,3	110,3	184	280,0	419,3
Бензол	7,4	14,6	26,6	44,7	74,0	118,4	181,5
Бутилацетат	-	3,6	7,0	13,9	25,0	42,7	70,9
Авиабензин	-	-	88,0	114,0	154,0	210,0	283,0
Метиловый спирт	6,2	13,4	26,8	50,2	88,6	150,0	243,5
Сероуглерод	48,5	81,0	131,9	203,0	301,8	437,0	617,0
Скипидар	-	-	2,0	2,9	4,4	6,9	10,8
Толуол	1,7	3,4	6,7	12,7	22,3	37,2	59,3
Этиловый спирт	2,5	5,6	12,2	23,8	44,0	78,1	133,4
Этиловый эфир	67,0	112,3	184,4	286,8	432,7	634,8	907,0
Этилацетат	6,5	12,9	24,2	42,8	72,8	118,7	183,7

С повышением температуры сероуглерода давление насыщенных паров его увеличивается, давление воздуха уменьшается. Общее давление остаётся постоянным. Часть общего давления, приходящаяся на долю данного газа или пара, называется парциальным давлением.

В данном случае давление паров сероуглерода (81 мм рт. ст.) можно назвать парциальным давлением. Таким образом, общее давление паровоздушной смеси складывается из суммы парциальных давлений паров сероуглерода, кислорода и азота:

$$p_{пар} + p_{O_2} + p_{N_2} = p_{общ} \quad (5.1)$$

Ввиду того что давление насыщенных паров составляет часть общего давления смеси их с воздухом, появляется возможность по известному общему давлению смеси и давлению паров определять концентрации паров жидкостей в воздухе.

Если объём смеси принять за 100%, то содержание пара c (в объёмных процентах) может быть найдено из пропорции

$$\begin{aligned} V &= 100\% \\ \frac{V \cdot P_{\text{пар}}}{P_{\text{общ}}} &= c \end{aligned}$$

Откуда

$$c = \frac{V \cdot P_{\text{пар}} \cdot 100}{V \cdot P_{\text{общ}}} = \frac{P \cdot 100}{P_{\text{общ}}}.$$

С помощью этой формулы можно определять концентрацию паров жидкости в резервуарах, бочках, цистернах и других ёмкостях.

Пример. Определить концентрацию насыщенных паров в бочке с этиловым спиртом, если температура его 20°C, а атмосферное давление 760 мм рт. ст.

Решение. По таблице 5.1 находим давление насыщенных паров спирта при 20°C. Оно равно 44 мм рт. ст. Определяем концентрацию

$$c = \frac{44 \cdot 100}{760} = 5,8\%.$$

Перевести объёмную концентрацию в весовую (г/л) можно по формуле

$$c' = \frac{c \cdot M}{V_t \cdot 100}, \quad (5.2)$$

где M – количество вещества, численно равное молекулярному весу пара, г; V_t – объём 1 моля пара при данных условиях.

5.2 Температурные пределы воспламенения.

Температура вспышки

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

Температурные пределы воспламенения используют для оценки пожарной опасности жидкостей, при расчёте безопасных режимов работы закрытых технологических аппаратов и складских ёмкостей с жидкостями и летучими твёрдыми веществами. Для многих жидкостей температурные пределы определены, а результаты сведены в справочные таблицы.

Температурные пределы воспламенения определяют на стандартном приборе (ТП), разработанном во ВНИИПО (ГОСТ 13922-68) (рис. 5.1).

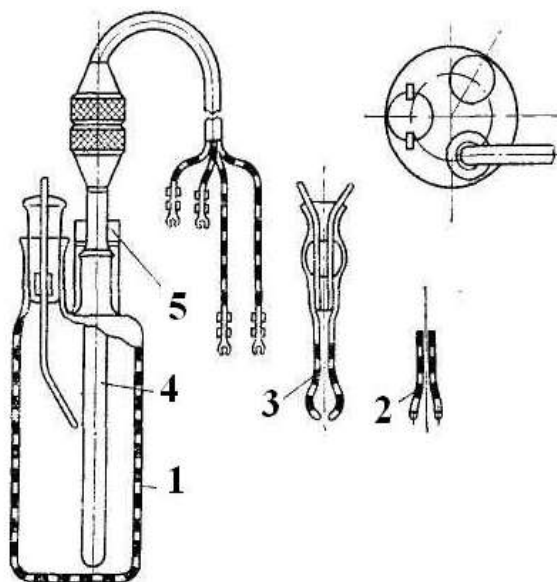


Рисунок 5.1 – Прибор для определения температурных пределов воспламенения (ТП): 1 – реакционный сосуд; 2 – электрод спирального зажигания; 3 – электроды искрового зажигания; 4 – двухзонная термопара; 5 – пробка

Сущность метода заключается в определении минимальной и максимальной температур жидкости, при которых образуются концентрации насыщенных паров, равные нижнему и верхнему концентрационным пределам. Прибор ТП состоит из стеклянного цилиндрического реакционного сосуда 1, диаметром 65 мм, высотой 125 мм, электродов спирального 2 и искрового 3 зажигания, двухзонной термопары 4 в стеклянном чехле (расстояние между зонами измерения 60 мм), термостата или криостата (на рисунке не показан), в который помещают сосуд. Они обеспечивают поддержание постоянной температуры в реакционном сосуде в течение 15 мин с точностью до $\pm 1^\circ\text{C}$. Количество наливаемой жидкости составляет 20% ёмкости сосуда.

Жидкость в реакционном сосуде нагревают или охлаждают до предполагаемого температурного предела и выдерживают при этой температуре 15 мин для установления равновесия между паровой и конденсированной фазами. Причём разность температур между фазами не должна превышать 1 градус. После окончания термостатирования паровоздушную смесь воспламеняют. Распространение пламени по всему объёму паровоздушного пространства или вертикально вверх до горловины сосуда считают «воспламенением». Горение и вспышку, происходящие на спирали, появление факела пламени около электродов или выброс пробки без видимого пламени считают «отказом».

Температурные пределы могут быть рассчитаны. Расчётный метод применяется для ориентировочного определения температурных пределов воспламенения в целях нахождения предполагаемых температурных пределов перед началом экспериментального определения их, а также для ориентировочного расчёта безопасных режимов работы технологической аппаратуры на стадии предпроектной проработки технологического процесса при отсутствии экспериментальных данных. Температурные пределы воспламенения индивидуальных веществ рассчитывают следующим образом.

Вычисляют давление насыщенного пара p_n и p_v (в мм рт. ст.), соответствующее нижнему и верхнему температурным пределам воспламенения:

$$p_n = \frac{768}{4,76 \cdot (n-1) + 1}, \quad (5.3)$$

$$p_d = \frac{3040}{4,76 \cdot n + 4}, \quad (5.4)$$

где n – число атомов кислорода, необходимое для полного сгорания одной молекулы вещества.

Находят температурные пределы, используя справочные данные о зависимости давления насыщенного пара от температуры.

Температурные пределы воспламенения нижний (t_H) и верхний (t_B) для нефтепродуктов можно вычислить по формулам

$$t_H = 0,82t_K - 86 \quad (5.5)$$

$$t_B = 0,70t_K - 42 \quad (5.6)$$

где t_K – температура выкипания нефтепродукта при 760 мм рт. ст.

Температурные пределы воспламенения могут быть рассчитаны по экспериментально определённым концентрационным пределам. Если вычисленная величина не совпадает с экспериментальной, то в качестве действительной принимается более низкое значение для НТПВ и более высокое для ВТПВ. Вычисляют температурные пределы следующим образом.

Определяют давление паров p_n и p_v вещества, соответствующее нижнему и верхнему концентрационным пределам паров в воздухе:

$$p_{нар} = \frac{P_{общ} \cdot c}{100}.$$

Если $P_{общ} = 760$ мм рт. ст.,

то $p_v = 7,6 \cdot c_n$

$p_n = 7,6 \cdot c_v$

где c_n и c_v – экспериментальные значения нижнего и верхнего концентрационных пределов воспламенения паров в воздухе, объёмных процентов.

По найденным значениям p_n и p_v вычисляют температурные пределы воспламенения, используя приведённые выше формулы или табличные данные зависимости давления пара от температуры.

Нижний температурный предел воспламенения иначе называют температурой вспышки. Этот термин давно применяют для характеристики горючих жидкостей, и он вошел во многие ГОСТы. Согласно СНИиП жидкости, способные гореть, делятся на легковоспламеняющиеся (ЛВЖ) и горючие (ГЖ):

- ЛВЖ – жидкости, имеющие температуру вспышки до 45°C (бензин, ацетон, бензол, метиловый спирт, сероуглерод и др.);

- ГЖ – жидкости, имеющие температуру вспышки выше 45°C (глицерин, мазут, этиленгликоль, минеральные и растительные масла).

В зависимости от температуры вспышки устанавливаются безопасные способы хранения, транспортировки и применения жидкостей для различных целей. Температура вспышки жидкостей, принадлежащих к одному и тоже же классу, закономерно изменяется с изменением физических свойств членов гомологического ряда (см. табл. 5.2).

Из данных таблицы 5.2 видно, что температура вспышки повышается с увеличением молекулярного веса, температуры кипения и

плотности. Эти закономерности в гомологическом ряду говорят о том, что температура вспышки связана с физическими свойствами веществ и сама является физическим параметром. Необходимо отметить, что закономерность изменения температуры вспышки в гомологических рядах нельзя распространять на жидкости, принадлежащие к разным классам органических соединений.

При смешении горючих жидкостей с водой или четырёххлористым углеродом давление горючих паров при той же температуре понижается, что приводит к повышению температуры вспышки.

Таблица 5.2 – Физические свойства спиртов

Спирт	Молекулярный вес	Плотность г/см ³	Температура, °С	
			кипения	вспышки
Метиловый (CH ₅ OH)	32	0,791	64,7	7
Этиловый (C ₂ H ₆ OH)	46	0,789	78,4	11
н-Пропиловый (C ₃ H ₇ OH)	60	0,80	97,8	20
Бутиловый (C ₄ H ₉ OH)	74	0,810	118,0	31
н-Амиловый (C ₆ H ₁₁ OH)	88	0,817	137,8	46

Можно разбавить горючую жидкость до такой степени, что получившаяся смесь не будет иметь температуру вспышки:

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

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

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

Таким образом, температура вспышки (НТПВ) указывает на то, что при данной температуре жидкости над её поверхностью образуется горючая концентрация паров. Однако при этой температуре жидкости процесс горения не устанавливается, так как ещё мала скорость парообразования.

Сгорание паров происходит гораздо быстрее, чем их образование. С повышением температуры жидкости скорость испарения увеличивается и при определённой температуре достигает такой величины, что один раз подожженная смесь продолжает гореть после удаления источника воспламенения. Такую температуру жидкости принято называть температурой воспламенения. Для ЛВЖ она отличается на 1-5°C от температуры вспышки, а для ГЖ – на 30-35°C. При температуре воспламенения жидкостей устанавливается постоянный (стационарный) процесс горения.

5.3 Теплообмен в процессе горения жидкостей

При горении жидкостей происходит не только химическая реакция (взаимодействие горючего вещества с кислородом воздуха), но и наблюдаются физические явления, без которых горение невозможно.

Взаимодействие горючих паров с кислородом воздуха происходит в зоне горения, в которую непрерывно должны поступать горючие пары и воздух. Это возможно, если жидкость будет получать определённое количество тепла, необходимое для испарения. Тепло в процессе горения поступает только из зоны горения (пламени), где оно непрерывно выделяется. Тепло от зоны горения к поверхности жидкости передаётся посредством излучения. Передача тепла путём теплопроводности невозможна, так как скорость движения паров от поверхности жидкости к зоне горения больше скорости передачи тепла по ним от зоны горения к жидкости. Передача тепла конвекцией также невозможна, так как поток паров в объёме пламени направлен от поверхности, менее нагретой (жидкость), к поверхности, более нагретой.

Количество тепла, излучаемое пламенем, зависит от степени черноты пламени и его температуры. Степень черноты пламени опре-

деляется концентрацией углерода, выделяющегося в пламени жидкости. Например, степень черноты пламени при горении нефти и нефтепродуктов в больших резервуарах близка к единице.

Количество тепла, поступающего от факела (Q_ϕ) в единицу времени на единицу поверхности жидкости, может быть определено по формуле

$$Q_\phi = \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T_\phi^4 - T_{жс}^4), \quad (5.7)$$

где ε – степень черноты;

σ – постоянная Стефана-Больцмана, равная $4,95 \cdot 10^{-8}$ ккал/(м²·ч·град⁴);

T_ϕ – температура пламени факела, °К;

$T_{жс}$ – температура поверхности жидкости, °К.

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

$$\begin{aligned} Q_\phi &= q' + q'' \\ q' &= r \cdot \rho \cdot v; \quad q'' = \rho \cdot u \cdot (T_n - T_0) \cdot C, \end{aligned} \quad (5.8)$$

где r – теплота испарения, ккал/ч;

ρ – плотность, г/см³;

v – линейная скорость горения, мм/ч;

u – скорость прогрева жидкости в глубину, мм/ч;

T_n – температура поверхности жидкости, °К;

T – начальная температура жидкости, °К;

C – удельная теплоемкость жидкости, кал/(г·град).

Таким образом

$$Q_\phi = r \cdot \rho \cdot v + \rho \cdot u \cdot (T_n - T_0) \cdot C = \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T_\phi^4 - T_{жс}^4). \quad (5.9)$$

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

Скорость горения жидкостей. Различают две скорости горения жидкостей – весовую и линейную. Весовой скоростью (G) называется масса жидкости (кг), выгорающей в единицу времени (ч, мин) с единицы поверхности. Под линейной скоростью (v) горения жидкости понимается высота ее слоя (мм, см), выгорающего в единицу времени:

$$G = \rho \cdot \frac{v}{1000}; \quad (5.10)$$

$$v = \frac{h}{\tau}, \quad (5.11)$$

где ρ – плотность жидкости, кг/м³;

h – высота слоя сгоревшей жидкости, мм;

τ – время горения.

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

Скорость горения жидкостей непостоянна и изменяется в зависимости от начальной температуры, диаметра резервуара, уровня жидкости в резервуаре, скорости ветра и других факторов. Для горелок малых диаметров скорость сгорания сравнительно велика. С увеличением диаметра скорость сгорания сначала уменьшается, а затем возрастает, пока не достигнет определённого постоянного значения для данной жидкости. Такая зависимость обусловлена различными причинами. На скорость горения в малых горелках существенно влияют стенки, так как пламя, соприкасаясь с ними, нагревает верхнюю кромку до высокой температуры. От верхней кромки тепло благодаря теплопроводности распространяется по всей стенке и передаётся жидкости. Этот дополнительный приток тепла со стороны стенки увеличивает скорость испарения жидкости.

Увеличение скорости горения с увеличением диаметра связано с переходом от ламинарного режима горения к турбулентному. Этот переход сопровождается уменьшением полноты сгорания, а большое количество выделяющейся сажи способствует увеличению степени черноты пламени, что приводит к увеличению теплового потока от пламени. При турбулентном горении обеспечивается наиболее быстрый отвод паров от поверхности жидкости, увеличивается скорость испарения.

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

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

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

5.4 Распределение температуры в горячей жидкости

Во время горения часть тепла, поступающего из пламени, расходуется на нагревание жидкости. Естественно, что верхний слой горячей жидкости нагревается до более высокой температуры, чем нижележащие слои. Температура верхнего слоя жидкости с течением времени повышается, причём наиболее быстрое изменение температуры наблюдается в начальный период (рис. 5.2).

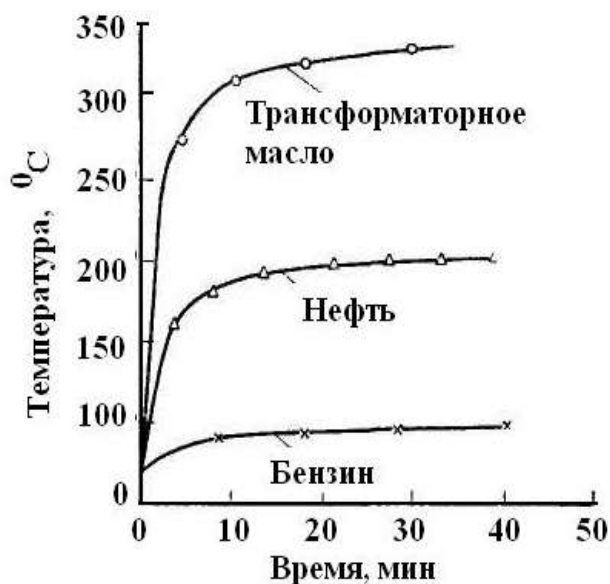


Рисунок 5.2 – Изменение температуры поверхностного слоя жидкости во времени

По истечении начального периода времени (10 мин) в слое жидкости устанавливается мало меняющееся во времени распределение температуры. Характер распределения температуры зависит от рода жидкости и условий горения. При горении сложных по составу жидкостей – нефти и продуктов её переработки – температура на поверхности равна средней температуре кипения, определяемой по кривой разгонки топлива. Температура на поверхности горящего автобензина лежит в пределах 90-110°C, керосина 170-220°C, дизельного топлива 230-240°C, нефти 130-350°C.

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

Распределение температуры в глубину не одинаково для различных жидкостей. Распределение температуры в глубину для керосина и бензина в зависимости от расстояния от поверхности жидкости показано на рисунке 5.3.

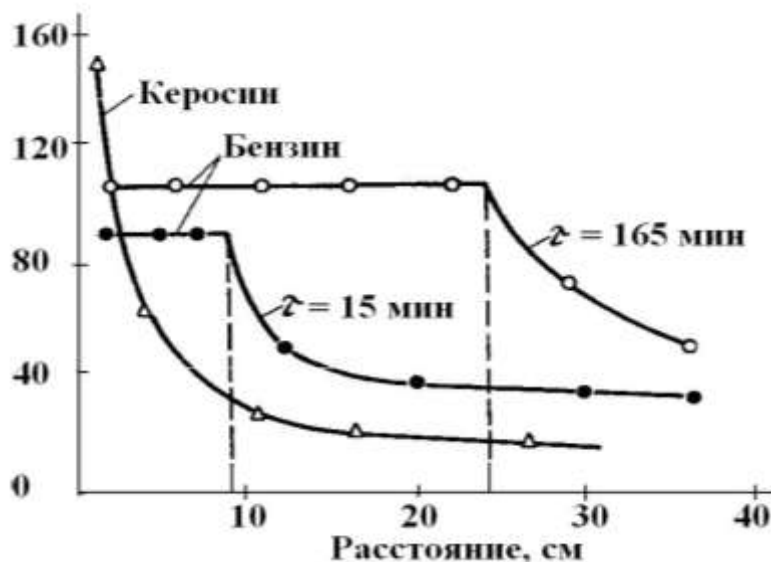


Рисунок 5.3 – Распределение температуры в глубину для керосина и бензина в зависимости от расстояния от поверхности

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

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

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

В результате разности температур между стенкой и жидкостью

возникают конвективные течения, интенсивность которых определяется не только перепадом температур, но и физическими свойствами жидкости. Так, в бензине, температура начала вскипания которого низка, возникшие конвективные потоки значительно усиливаются из-за кипения слоя жидкости около стенки. В керосине и дизельном топливе интенсивность конвективных потоков много меньше, так как температура начала кипения этих веществ высока и кипение около стенки не возникает.

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

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

Вскипание и выбросы в процессе горения жидкостей представляют большую опасность, так как внезапно выброшенная горящая жидкость может накрыть большую площадь вблизи очага горения вместе с находящимися на ней людьми, строениями и пожарной техникой. Известны случаи, когда десятки тонн нефти выбрасывались на расстояние нескольких десятков метров от очага горения. Однако вы-

брос, имеющий характер сильного взрыва, – явление сравнительно редкое. Чаще бывает более или менее спокойное переливание нефти через борт резервуара, так называемое вскипание горючей жидкости.

Было установлено, что выбросов и вскипания не происходит при горении таких продуктов переработки нефти, как керосин, дизельное топливо, бензин. Возможно, что явление вскипания и выброса тесно связано с наличием воды, которая всегда содержится в том или ином количестве в самой нефти и на дне резервуара. Исследования показали, что выброс и вскипание обусловлены особым характером прогрева сырой нефти и влажного мазута и возникающим при этом процессом кипения перегретой воды.

Как известно, под кипением понимают процесс парообразования, происходящий в объёме жидкости. Для кипения характерно наличие большого количества пузырьков пара, зарождающихся в основном на стенках сосуда и на дне его. Пузырьки зарождаются на центрах парообразования, которые представляют собой инородные включения в жидкости – пылинки, пузырьки газа (воздуха) и т.д. Если жидкость не содержит примесей, центры парообразования распределяются в основном на стенках сосуда, где всегда вблизи шероховатостей и в порах имеются мельчайшие пузырьки газа. При нагревании происходит испарение внутрь этих пузырьков, вследствие чего давление пара внутри пузырька непрерывно увеличивается и при некоторой температуре становится равным внешнему давлению. В этот момент пузырёк пара отделяется и всплывает, на его месте возникает следующий. Таким образом, для возникновения кипения необходимо, чтобы либо в жидкости, либо на стенках сосуда имелись центры парообразования.

Если центры парообразования удалить (этого можно достичь тщательной очисткой жидкости, а также механической и химической обработкой поверхности стенок сосуда), то кипение не возникает, даже если жидкость будет нагрета выше температуры кипения. Так, воду, тщательно освобождённую от воздуха, можно нагреть почти до 200°C, не вызывая кипения. Жидкость в таком состоянии называется перегретой. Такое состояние не является устойчивым. Достаточно лишь внести в перегретую жидкость небольшое количество какой-либо механической примеси, как произойдёт бурное закипание, которое при некоторых условиях имеет взрывной характер.

Закипание перегретой жидкости может произойти и без внесения примесей. Зародыши паровой фазы могут возникнуть внутри са-

мой жидкости, если она перегрета достаточно сильно. В этом случае закипание носит взрывной характер. Аналогичное явление наблюдается при горении сырых нефтей и нефтепродуктов, способных к выбросу и вскипанию (рис. 5.4 и 5.5). Температура прогретого слоя нефти может повыситься до 300°C .

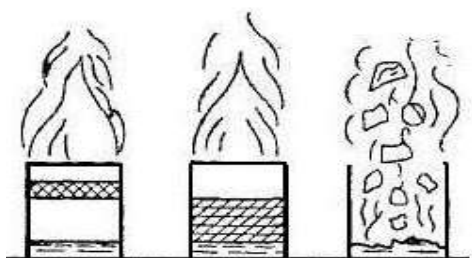


Рисунок 5.4 – Схема процесса выброса горячей жидкости

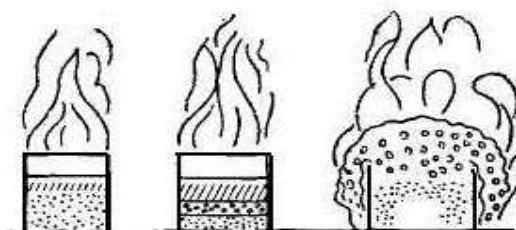


Рисунок 5.5 – Схема процесса вскипания

Этими прогретыми слоями нефти достигает подстилающего слоя воды, вызывая её нагрев. Если на поверхности раздела нефть – вода, а также внутри самой воды не окажется достаточного количества центров парообразования, вода может нагреться до температуры значительно выше температуры кипения. Перегрев воды будет продолжаться до тех пор пока внутри слоя воды не возникнут самопроизвольно зародыши паровой фазы. В этот момент произойдет закипание воды с выделением большого количества водяного пара, который выбросит находящуюся над водой горящую нефть.

Из сказанного следует, что выброс горячей жидкости может произойти, если под слоем жидкости находится вода, жидкость при горении прогревается в глубину с образованием прогретого слоя, достающего слой воды, а температура слоя – выше температуры кипения воды.

Отсутствие одного из этих условий исключает возможность выброса. Первое условие на практике связано с хранением нефти и нефтепродуктов, два других условия определяются свойствами самой жидкости. В связи с этим выбросы наблюдаются при горении только нефти и мазута и не наблюдаются при горении таких нефтепродуктов, как керосин, дизельное топливо и др.

Нефть и мазут прогреваются вглубь весьма интенсивно и температура прогретого слоя при этом почти всегда выше 100°C . Керосин, дизельное топливо при горении прогреваются медленно и не образу-

ют прогретого слоя одинаковой температуры.

Бензин прогревается тоже быстро, как нефть и мазут, но температура прогретого слоя ниже температуры кипения воды. Поэтому выброс при горении бензина маловероятен. Если же в резервуаре с горячей нефтью нет подстилающего слоя воды (вода содержится в самой нефти в эмульгированном состоянии), то в начальный период горения вода более или менее равномерно будет распределена в массе нефти. При нагревании вследствие уменьшения вязкости верхнего слоя нефти, капли воды опускаются вглубь слоя жидкости и постепенно накапливаются там, где вязкость нефти сравнительно велика. Одновременно с этим капли воды нагреваются и при достижении определённой температуры (степени перегрева) закипают. Пары воды сильно вспенивают нефть, которая переливается через борт резервуара, т.е. происходит вскипание нефти (точнее, вскипание воды, содержащейся в нефти).

Промежуток времени от начала горения до наступления выброса определяется скоростью прогревания нефти и практически равно времени, в течение которого прогретый слой нефти достигает подстилающего слоя воды. Для того чтобы рассчитать это время, необходимо знать толщину слоя нефти и скорость её прогревания. В большинстве случаев нужды в таком расчёте нет, так как выброс можно легко предупредить, удалив подстилающий слой воды. Рассчитывать время наступления выброса, хотя бы приблизительно, необходимо лишь в случае, когда слив воды по каким-либо причинам невозможен.

Характерными признаками начала выброса являются возникновение вибрации стенок резервуара, сопровождающееся шумом, и возрастание размеров факела пламени. Вскипание возникает гораздо раньше выброса, и пока нет каких-либо определённых данных, дающих возможность точно предсказывать момент наступления вскипания. Вскипание зависит от сорта и влажности нефти, высоты свободного борта и т.д. Опыты показывают, что нефть, содержащая 1% воды, вскипает через 45-60 мин от начала горения. Если при этом уровень нефти в резервуаре высок, вскипание с переливанием нефти через борт может периодически повторяться.

Основным признаком начала вскипания является увеличение размеров факела пламени. В некоторых случаях перед началом вскипания возникает сильный шипящий шум. Необходимо также иметь в виду, что вскипание может начаться при подаче на поверхность го-

рящей жидкости воды или пены. В связи с тем, что эффективных мер предупреждения вскипания пока нет, большое значение приобретает оперативность при тушении горячей нефти в резервуарах.

Вопросы для самопроверки

1. Определить концентрацию насыщенных паров в бочке с этиловым спиртом, если температура его равна 20°C , а атмосферное давление – 760 мм рт. ст.
2. Определить концентрацию насыщенных паров для ацетона, если температурные пределы равны: НТПВ – 20°C , ВТПВ $+13^{\circ}\text{C}$.
3. Порядок определения температурных пределов воспламенения на стандартном приборе (ТП), разработанном во ВНИИПО (ГОСТ 13922-68).
4. Расчёт температурных пределов воспламенения по экспериментально определённым концентрационным пределам.
5. Определить давление воздуха в смеси паров с воздухом, образующей над поверхностью сероуглерода в сосуде при температуре – 10°C , давлении – 760 мм рт. ст.
6. По известному общему давлению смеси и давлению паров определить концентрации паров жидкостей в воздухе.
7. Определить концентрацию насыщенных паров в бочке с этиловым спиртом, если температура его равна 20°C , а атмосферное давление – 760 мм рт. ст.
8. Температурные пределы воспламенения нижний ($t_{\text{Н}}$) и верхний ($t_{\text{В}}$) для нефтепродуктов – порядок расчёта по формулам.
9. Экспериментальный расчет температурных пределов воспламенения.
10. Расчёт увеличения давления при горении аэрозвесей.
11. С чего начинается процесс горения жидкостей?
12. Чем характеризуется горение жидкостей?
13. Чем характеризуется испарение жидкостей?
14. От чего зависит скорость испарения жидкостей?
15. При каких условиях скорость испарения максимальная?
16. Что образует жидкость, испаряясь в закрытом сосуде?
17. Рассчитать давление насыщенного пара.
18. Определить концентрацию насыщенных паров в бочке с этиловым спиртом, если температура его равна 20°C , а атмосферное дав-

ление – 760 мм рт. ст.

19. Как называется температура жидкости, при которой над поверхностью создаётся концентрация насыщенного пара, равная нижнему концентрационному пределу воспламенения?

20. Как называется температура жидкости, при которой над поверхностью создаётся концентрация насыщенного пара, равная верхнему концентрационному пределу воспламенения?

21. Определение температурных пределов воспламенения.

22. Расчёт температурных пределов воспламенения индивидуальных веществ по формулам.

23. Расчёт температурных пределов воспламенения индивидуальных веществ по экспериментально определённым концентрационным пределам.

24. На какие группы в зависимости от температуры вспышки делятся жидкости, способные гореть?

25. От чего зависит температура вспышки?

26. Две скорости горения жидкостей – весовая и линейная.

27. От каких факторов зависит скорость горения жидкости?

28. Распределение температуры в горящей в резервуаре жидкости.

29. Вскипание и выбросы в процессе горения жидкостей – причины и следствия.

30. Характерные признаки начала выброса жидкости из резервуара.

6 ГОРЕНИЕ СМЕСЕЙ ПЫЛЕЙ С ВОЗДУХОМ

6.1 Свойства пылей

Пыль – дисперсная система, состоящая из газообразной дисперсионной среды и твёрдой дисперсной фазы. Дисперсные системы, в которых частицы дисперсной фазы имеют размеры 10^{-5} - 10^{-7} см, называются золями. Если дисперсной средой является воздух, такая система называется аэрозольной (аэровзвесью). К аэрозольным системам относятся пыли, туманы и дымы. В практике этим термином обозначают и системы с более крупными частицами диаметром свыше 10^{-5} см, которые в спокойном воздухе оседают, образуя грубодисперсные системы. Осевшая из воздуха пыль носит название аэрогель, или просто гель. Большую пожарную опасность представляет пыль, находящаяся в воздухе, – аэровзвесь.

Диспергированное в газе твёрдое вещество имеет сильно развитую поверхность. При раздроблении 1 см^3 твёрдого тела кубической формы на отдельные частицы такой же формы поверхность увеличивается с 6 см^2 при длине ребра куба 1 см до $60\,000\text{ см}^2$ при длине ребра куба каждой частицы 1 мк . При этом число частиц возрастает в 10^{12} раз. В диспергированном состоянии вещество приобретает свойства, отличающие его от исходного продукта. Из свойств аэровзвесей наиболее важными являются дисперсность, химическая активность, адсорбционная способность, склонность пыли к электризации.

Дисперсность. Аэровзвесь представляет собой частицы различных размеров. Особенно это характерно для естественных аэровзвесей, полученных не в результате специального размола, а при разнообразных процессах (шлифовке, дроблении, сыпке, транспортировке и др.). Дисперсность аэровзвесей существенно влияет на её пожарную опасность. Чем больше дисперсность аэровзвеси, тем сильнее развита её поверхность, выше химическая активность, ниже температура самовоспламенения и шире температурный интервал, в котором возможен взрыв.

Скорость горения высокодисперсной аэровзвеси приближается к скорости горения газов, и процесс горения протекает наиболее полно.

Дисперсность аэровзвеси для одних и тех же машин, аппаратов и цехов не постоянна, а меняется от различных факторов. Основными из этих факторов являются влажность сырья и воздуха и скорость движения воздуха в помещении.

Неправильная форма и разный размер частиц аэровзвеси затрудняют определение поверхности аэровзвеси, поэтому её вычисляют, для чего используют формулы, отображающие зависимость между размером и количеством аэровзвеси, которое остаётся при промывании твёрдых частиц, образующих данную взвесь, через сито с определённым размером отверстий (т.е. сито данного номера). На рисунке 6.1 приведена кривая, построенная по результатам вычислений по такой формуле и выражающая зависимость поверхности 1 кг каменноугольной аэровзвеси от доли остатка на сите № 70, то есть от размера частиц, образующих аэровзвесь.

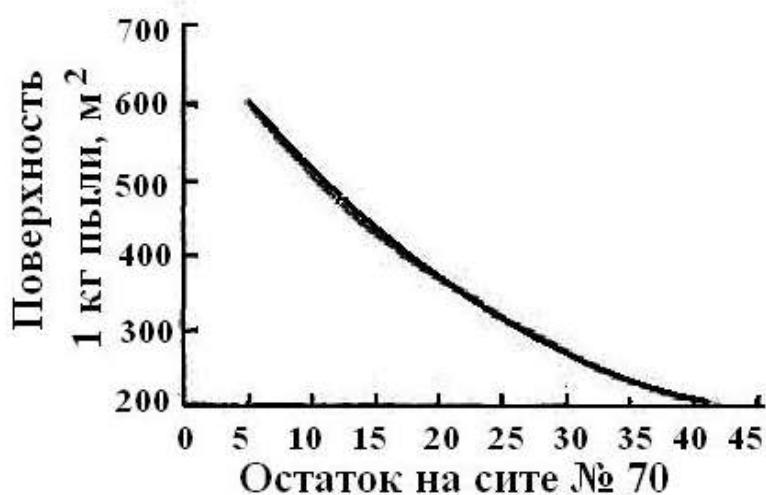


Рисунок 6.1 – Зависимость поверхности 1 кг каменноугольной пыли от помола

Химическая активность. Под химической активностью пыли понимается её способность вступать в реакции с различными веществами, в том числе и в реакции окисления и горения. Химическая активность пыли определяется природой вещества, из которого она образована (качественный и количественный состав и строение молекул вещества), и в большой степени зависит от дисперсности пыли. С увеличением дисперсности увеличивается химическая активность пыли. Это объясняется тем, что химическая реакция между твёрдым веществом (пылинками) и газообразным окислителем протекает на поверхности твёрдого вещества. Скорость реакции зависит от размера поверхности соприкосновения реагирующих веществ, а так как с увеличением дисперсности увеличивается удельная поверхность, химическая активность возрастает. Например, если 500 г каменного уг-

ля в кусках сгорает в течение нескольких минут, то 500 г каменноугольной пыли сгорает за доли секунды. Металлы – железо, алюминий, цинк, обычно не горящие при нормальных условиях, в состоянии пудры моментально самовозгораются при контакте с воздухом. Поэтому пудры и порошки этих металлов готовят в среде инертного газа (N_2 или Ar) и перетирают с твёрдым жиром. Химическая активность зависит от количества дефектов молекулярных и кристаллических структур, число которых в свою очередь зависит от дисперсности и природы вещества.

Адсорбционная способность. Твёрдые частицы пыли способны адсорбировать (поглощать) окружающие газы и пары.

Количество газа, адсорбированного единицей массы данного твёрдого вещества, пропорционально величине его поверхности и, следовательно, пропорционально дисперсности адсорбента. Повышенной адсорбционной способностью обладают пылевые частицы пористой структуры. Так, 50 см^3 сажи может адсорбировать 950 см^3 воздуха. Адсорбированные на поверхности частиц диспергированного вещества молекулы газа повышают устойчивость аэрозвеси и вместе с тем увеличивают возможность окисления при адсорбции, например, кислорода или наоборот уменьшают её при адсорбции азота либо двуокиси углерода. Адсорбция воздуха способствует окислительным процессам, протекающим на поверхности твёрдых частиц при повышенных температурах, и ускоряет подготовку пыли к горению. Таким образом, адсорбционная способность пыли повышает её пожарную опасность.

Склонность пыли к электризации. Твёрдые частицы пыли в процессе размола, транспортировки по пылепроводам и движения в воздухе способны заряжаться. На их поверхности возникает заряд статического электричества, пыль заряжается до некоторого потенциала, который зависит от размера поверхности. Следовательно, чем выше дисперсность пыли, тем больше её электростатический заряд.

Частицы пыли могут заряжаться в результате ударов и трения друг о друга и о воздух; трения о твердую поверхность (например, при размоле на вальцах, при транспортировке по трубам), а также вследствие адсорбции ионов из газовой среды. Причиной ионизации газов может быть действие ультрафиолетовых лучей, радиоактивного излучения, а также контакт с нагретым телом. По некоторым данным потенциал заряда на зернах в дробилках достигает 10 000-11000 В, а в вальцевых мельницах – от 5000 до 7000 В. При разряде зарядов с та-

ким потенциалом могут получиться искры, способные воспламенить облако пыли. Исследования показали, что потенциал зарядов при электризации пыли во время её движения зависит от концентрации, размеров частиц, скорости движения пылевой смеси, влажности атмосферы и других факторов.

При транспортировании аэровзвеси по трубопроводам потенциал изменяется по сечению трубопровода. Наиболее низкий потенциал наблюдается у стенок трубопровода, а наиболее высокий – на расстоянии 2 см от стенок. Стабильность аэрозольной системы может повышаться и понижаться в зависимости от того, несут частицы одноименные или разноименные заряды.

6.2 Пределы воспламенения аэровзвесей

Для быстрого протекания реакции горения должны быть обеспечены следующие условия:

- 1) необходимое для теплообмена сближение диспергированных частиц;
- 2) выделение за индукционный период достаточного количества горючих газов, окутывающих газовой пленкой каждую частицу;
- 3) ускорение тепловыделения от развития реакции окисления до критического его значения, при котором начинается саморазогревание, вследствие превышения тепловыделения над теплоотдачей в окружающую среду.

Наименьшая концентрация пыли в воздухе (в г/м^3 или мг/л), при которой смесь способна воспламеняться от постороннего источника зажигания с последующим распространением пламени на весь объём смеси, называется нижним концентрационным пределом воспламенения аэровзвеси (НКПВ). Процесс горения аэровзвеси при такой концентрации характеризуется низкой температурой и давлением, а также малой скоростью распространения пламени. Несмотря на это, нижнему пределу воспламенения придают большое значение, так как он характеризует степень пожаровзрывоопасности аэровзвесей. Нижний предел воспламенения аэровзвеси учитывают при классификации производств по пожарной опасности в соответствии со строительными нормами и правилами устройства электроустановок. Значение нижнего предела воспламенения аэровзвеси твёрдых веществ применяют также при расчете безопасных режимов работы установок пневмотранспорта, пылеосаждения и т.п.

Ниже приведены нижние концентрационные пределы воспламенения (в г/м³) аэровзвесей, приготовленных в лаборатории.

Сера, серный цвет	2,3	Льняная костра	16,7
Нафталин	2,5	Крахмал картофельный	40,3
Фталевый ангидрид	12,6	Алюминиевый порошок	58,0

Каждая аэровзвесь имеет различную дисперсность, зольность и другие особенности, резко влияющие на значение нижнего концентрационного предела воспламенения. При разрешении практических вопросов по профилактике пыльных производств необходимо в каждом отдельном случае определять нижний предел воспламенения аэровзвеси и её концентрацию в производственных условиях.

Обычно концентрации, соответствующие нижним пределам воспламенения, возможны только в аппаратуре, установках и непосредственно около них. В производственном помещении концентрации аэровзвесей значительно меньше нижних пределов воспламенения. Если в помещении создаётся концентрация пыли, равная нижнему пределу воспламенения, то на расстоянии 3-4 м предметы различить невозможно.

Что касается верхних концентрационных пределов воспламенения аэровзвеси, то они настолько велики, что в большинстве случаев практически недостижимы. Так, концентрация верхнего предела воспламенения для аэровзвеси сахарной пудры равна 13500 г/м³, для торфяной пыли – 2200 г/м³. Поэтому в справочной литературе даны только нижние концентрационные пределы воспламенения.

Нижние концентрационные пределы воспламенения, а также способность аэровзвесей воспламеняться и сгорать со скоростью взрыва, непостоянны, они зависят от ряда факторов. Основными факторами, влияющими на взрывчатость аэровзвесей, являются мощность источника зажигания, влажность пыли и воздуха, зольность пыли, дисперсность пыли, состав воздуха, начальная температура пылевоздушной смеси и др.

Мощность источника зажигания. Мощность источника зажигания определяется числом активных центров, образуемых при его воздействии в единицу времени на единице поверхности пыли. Чем больше образуется активных центров в единицу времени, тем интенсивнее начнётся развитие цепной реакции. С увеличением мощности источника зажигания НКПВ пыли снижается, и взрывчатость пыли увеличивается.

Способность аэровзвеси воспламеняться с распространением пламени по всей массе зависит во многом от температуры источника зажигания и размера его нагретой поверхности, соприкасающейся с частицами аэровзвеси. Наименьший нижний концентрационный предел воспламенения пыли будет достигнут при воздействии того источника зажигания, который имеет наиболее высокую температуру и большую поверхность. Ниже приведены величины нижнего концентрационного предела воспламенения (в г/м³) аэровзвесей алюминия, крахмала и сахара при воздействии различных источников зажигания.

Вещество	Накаленное тело (1200°С)	Электрическая дуга (33 В, 5А)	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

Самые низкие величины концентрационных пределов воспламенения получаются при воспламенении аэровзвесей накаливаемым телом, а наиболее высокие – при воспламенении искрой индукционной катушки. Низкая воспламеняющая способность электрических искр объясняется отсутствием в аэровзвеси в свободном состоянии горючих паров и газов.

При разработке методики определения минимальной энергии зажигания пылевоздушных смесей и определения её значения для различных сортов муки были обнаружены некоторые закономерности. Энергию, выделенную конденсатором при разряде, рассчитывали по формуле

$$W = \frac{CV^2}{2}, \quad (6.1)$$

где W – минимальная энергия воспламенения, мДж;

C – ёмкость конденсатора, дающего искру при разряде, мкФ;

V – напряжение на конденсаторе до пробоя, кВ.

В результате проведённых исследований получены следующие значения минимальной энергии искровых разрядов, достаточной для воспламенения муки (табл. 6.1).

Данные таблицы получены при оптимальной концентрации пыли в воздухе (для муки 1-го сорта – 158 г/дм³). Сухую муку получали путём сушки её в сушильном шкафу в течение 20-24 ч при 100°С. Из таблицы видно, что наиболее пожаровзрывоопасна сухая мука высшего и первого сорта.

Мука, даже при её естественной влажности (13%), особенно высшего и первого сорта, представляет значительную пожаровзрывоопасность, так как минимальная энергия искры для её воспламенения значительно меньше энергии фактических искровых разрядов, возникающих при пневмотранспорте.

Таблица 6.1 – Минимальная энергия искры, достаточной для воспламенения муки при разных условиях

Сорт муки	Дисперсность муки	Влажность Муки	Минимальная энергия воспламенения (в мДж)
Высший	Несеяная	Сухая	13-14
Высший	Несеяная	13%	280-300
Первый	110 мк	Сухая	11,5-12,6
Второй	Несеяная	Сухая	25
Второй	Несеяная	13%	800-1000

При оценке опасности искровых разрядов статического электричества в пылевоздушной мучной среде взрывоопасной концентрации безопасными рекомендуется считать разряды с энергией не более 5 мДж.

Влажность пыли и воздуха. Вода, содержащаяся в пыли, затрудняет воспламенение пыли и распространение пламени. Объясняется это тем, что в процессе нагревания частиц аэрозвеси часть тепла расходуется на испарение воды. Исследования показали, что по мере увеличения влагосодержания воздуха уменьшается интенсивность взрыва торфяной пыли. Влияние влажности по-разному сказывается на взрывчатых свойствах угольных пылей. На рисунке 6.2 видно, что пыль донецкого газового угля не взрывоопасна при содержании влаги 6,5%, в то время как пыль украинского и кизиловского углей при этой влажности ещё взрывоопасна.

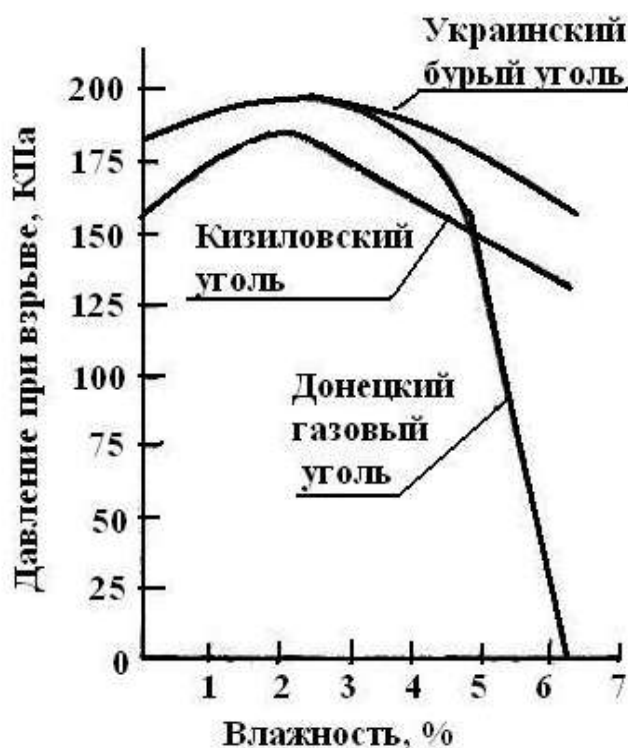


Рисунок 6.2 – Влияние влажности на давление при взрыве угольной пыли

Зольность пыли. Под зольностью пыли понимается остаток негорючих частиц твердого вещества. Увеличение зольности пыли приводит к увеличению расстояния между горючими пылинками, поэтому при разложении их не образуется необходимой газопаровоздушной смеси, способной воспламеняться под действием источника зажигания данной мощности. Вместе с тем увеличение зольности приводит к увеличению теплотерь из зоны реакции, что также затрудняет распространение фронта пламени на весь объём пылевоздушной смеси. Пыль каменного угля с выходом летучих продуктов до 40% при зольности от 15 до 30% не взрывается. Следовательно, чем выше зольность частиц твёрдого тела, составляющих аэровзвесь, тем меньше её взрывчатость. Если содержание минеральных веществ в пыли 50% и выше, то пыли имеют слабую способность взрываться или вообще не способны взрываться.

Дисперсность пыли. С увеличением дисперсности аэровзвеси увеличивается поверхность окисления и скорость химической реакции. Увеличение дисперсности увеличивает линейную скорость горения пылевоздушной смеси, что приводит к уменьшению периода термического распада пылинок и увеличению полноты их сгорания. Поэтому нижний концентрационный предел воспламенения пыли по-

нижается. При взрыве алюминиевой пыли (концентрация 70 г/дм^3) различной дисперсности в резервуаре объёмом 43 дм^3 были получены следующие значения взрывных давлений

Диаметр пылинок, мк	0,3	0,6	1,3
Давление, МПа	1,06	0,86	0,77

Высокие взрывные давления у алюминиевой пыли можно объяснить ее большой теплотой сгорания.

Состав воздуха. Примесь негорючих паров и газов в пылевой смеси снижает её взрывчатость. Объясняется это тем, что введение негорючих паров и газов снижает концентрацию кислорода в смеси, а согласно закону действия масс для гетерогенных систем, скорость химической реакции пропорциональна только концентрации кислорода. На рисунке 6.3 показана зависимость нижнего концентрационного предела воспламенения торфяной аэровзвеси от содержания кислорода в смеси. Содержание кислорода изменялось в результате введения двуокси углерода или водяного пара. При содержании кислорода в воздухе ниже 16% торфяная аэровзвесь не воспламеняется.

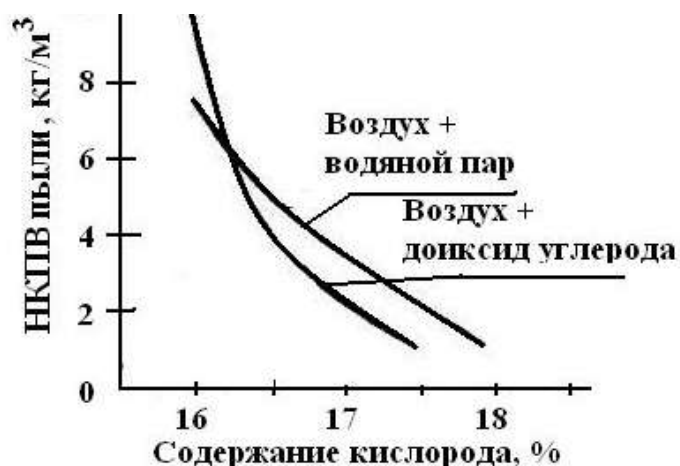


Рисунок 6.3 – Зависимость нижнего концентрационного предела воспламенения от содержания кислорода в торфяной аэровзвеси

Начальная температура пылевоздушной смеси. С повышением начальной температуры смеси уменьшается количество кислорода в единице её объёма. Скорость химической реакции при этом уменьшается, а нижний концентрационный предел воспламенения аэровзвеси повышается. Ниже приведены результаты исследований по взрываемости торфяной аэровзвеси при различных температурах:

Температура, °С	10	25	200	300
Содержание кислорода, кг/м ³	0,29	0,27	0,17	0,14
Максимальное взрывное давление, КПа	250	225	165	120

Концентрация пыли в этих опытах была 1,16 кг/м³, что соответствовало условиям наибольшего взрывного давления.

6.3 Горение аэровзвесей

Угли, содержащие летучие вещества, довольно легко зажигаются от накаливаемого источника, и горение распространяется на весь объем аэровзвеси. Согласно теории горения, разработанной академиком Я.Б. Зельдовичем, на первой стадии горения аэровзвесей образуется фронт пламени, причём ширина фронта пламени при горении аэровзвеси оказывается несколько большей, чем при горении газовых смесей, так как процесс горения протекает медленнее и неполно. После образования фронта пламени наступает вторая стадия – собственно горение аэровзвеси. Очевидно, что общее время горения определяется суммарной продолжительностью обеих стадий; при движении аэровзвеси длина факела также зависит от продолжительности обеих стадий.

Для образования пламени необходимо наличие летучих веществ. На углях, бедных летучими веществами, в коксовых взвесах, на антраците и т.д. пламя в обычных условиях не возникает.

В процессе горения аэровзвеси теплопроводность имеет относительно меньшее значение, чем при горении газопаровоздушных смесей (из-за меньшей прозрачности аэровзвеси роль излучения увеличивается). Поэтому скорость распространения пламени, например, в пылеугольных взвесах меньше, чем в наиболее быстро горящих газовых смесях. Скорость распространения пламени в аэровзвесах зависит также от дисперсности частиц. По мере уменьшения размеров частиц скорость распространения пламени резко уменьшается, и если размер частиц окажется меньше некоторой критической величины, то пламя распространяться не сможет.

На скорость распространения пламени влияет также концентрация частиц, составляющих аэровзвесь. Максимальная скорость фронта пламени достигается при концентрациях частиц соответствующих количествам, много большим, чем стехиометрические. Максимальная

скорость распространения пламени в разных аэровзвесах составляет приблизительно 16-22 м/с при концентрации торфяной взвеси в воздухе 1-2 кг/м³. Если принять, что теоретически для сжигания 1 кг торфа требуется 5 м³ воздуха, то в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции концентрация аэровзвеси должна составлять 0,2 кг/м³.

В каменноугольных аэровзвесах максимальная скорость распространения пламени составляет 10-15 м/с при концентрациях 0,5-0,6 кг/м³.

Воспламенение аэровзвеси при постоянном объёме приводит к повышению давления (взрыву), причём увеличение давления зависит как от свойств пыли, так и от вида источника зажигания. Повышение давления можно объяснить двумя причинами:

- 1) образование газообразных продуктов сгорания, объём которых значительно превышает объём сгоревших твёрдых частиц;
- 2) нагревание газообразных продуктов сгорания до высокой температуры.

При горении аэровзвесей некоторых веществ газообразные продукты не образуются (например, при горении алюминия) или образуются, но суммарный объём газообразных продуктов равен объёму газообразных веществ в начале реакции (например, при горении угля и серы). В этом случае большое увеличение давления и возникновение взрыва можно объяснить сильным нагреванием газообразных веществ. Например, если газ имел начальную температуру (T_0) 20°C и давление (P_0) 100 кПа, то при температуре (T_1) 2000°C и том же объеме давление будет равно

$$P_1 = \frac{P_0 \cdot T_1}{T_0} = \frac{100 \cdot (2000 + 273)}{20 + 273} = 780 \text{ кПа.}$$

Давление увеличилось в 7,8 раза.

Исследования процесса распространения пламени в аэровзвесах угольной пыли показали, что в трубах или штольнях значительной протяженности можно зафиксировать образование ударной волны. Было установлено, что при горении каменноугольной пыли скорость распространения ударной волны равна 338 м/с, скорость движения воздуха позади ударной волны – 30 м/с, скорость пламени – 7 м/с, скорость сгоревших газов позади пламени – 5 м/с. Этот режим быстрого распространения пламени, до некоторой степени приближающийся к режиму детонации, обусловлен не теплопроводностью или

излучением, а сжатием прилегающих к фронту пламени слоёв газа и связанным с ним резким повышением температуры. В этом случае процесс распространения взрыва, очевидно, будет определяться свойствами газовой фазы, образовавшейся при сгорании аэровзвеси.

В условиях производства подобный механизм может наблюдаться при значительных отложениях промышленной пыли, которая обычно имеет высокую степень дисперсности. При возникновении даже самой небольшой локальной вспышки аэрогель быстро переходит во взвешенное состояние, что обеспечивает образование вторичного, более сильного пылевого взрыва. Взрывная ударная волна опережает фронт пламени, переводя во взвешенное состояние по пути своего движения всё большие и большие количества пыли, подготавливает среду для распространения пламени и таким образом усиливает взрывной эффект.

Значительное изменение скорости распространения пламени для таких пылей, как каменноугольная, торфяная, древесная, обусловлено различным содержанием в них летучих веществ. На рисунке 6.4 показана зависимость скорости распространения пламени в каменноугольной пыли от содержания в ней летучих веществ и золы.

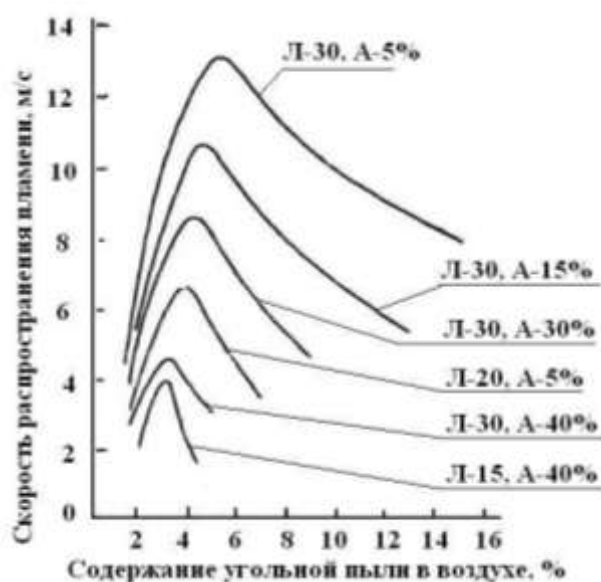


Рисунок 6.4 – Зависимость скорости распространения пламени в факеле каменноугольных пылей с различным содержанием летучих и золы от содержания пыли в воздухе

Из кривых видно, что увеличение содержания летучих компонентов в пыли и уменьшение в ней золы ведут к увеличению скорости распространения пламени.

6.4 Классификация пылей по их пожарной опасности

Пожарную опасность пылей определяют, учитывая два фактора: нижний концентрационный предел воспламенения аэровзвеси и температуру самовоспламенения аэрогеля. Степень взрывоопасности аэровзвесей зависит от значения концентрационного предела воспламенения. Чем меньше это значение, тем больше вероятность образования взрывоопасных концентраций. Степень пожарной опасности аэрогеля характеризуется температурой самовоспламенения: чем ниже температура самовоспламенения, тем пожароопаснее аэрогель. Классификация пыли по степени пожарной опасности показана на рисунке 6.5.

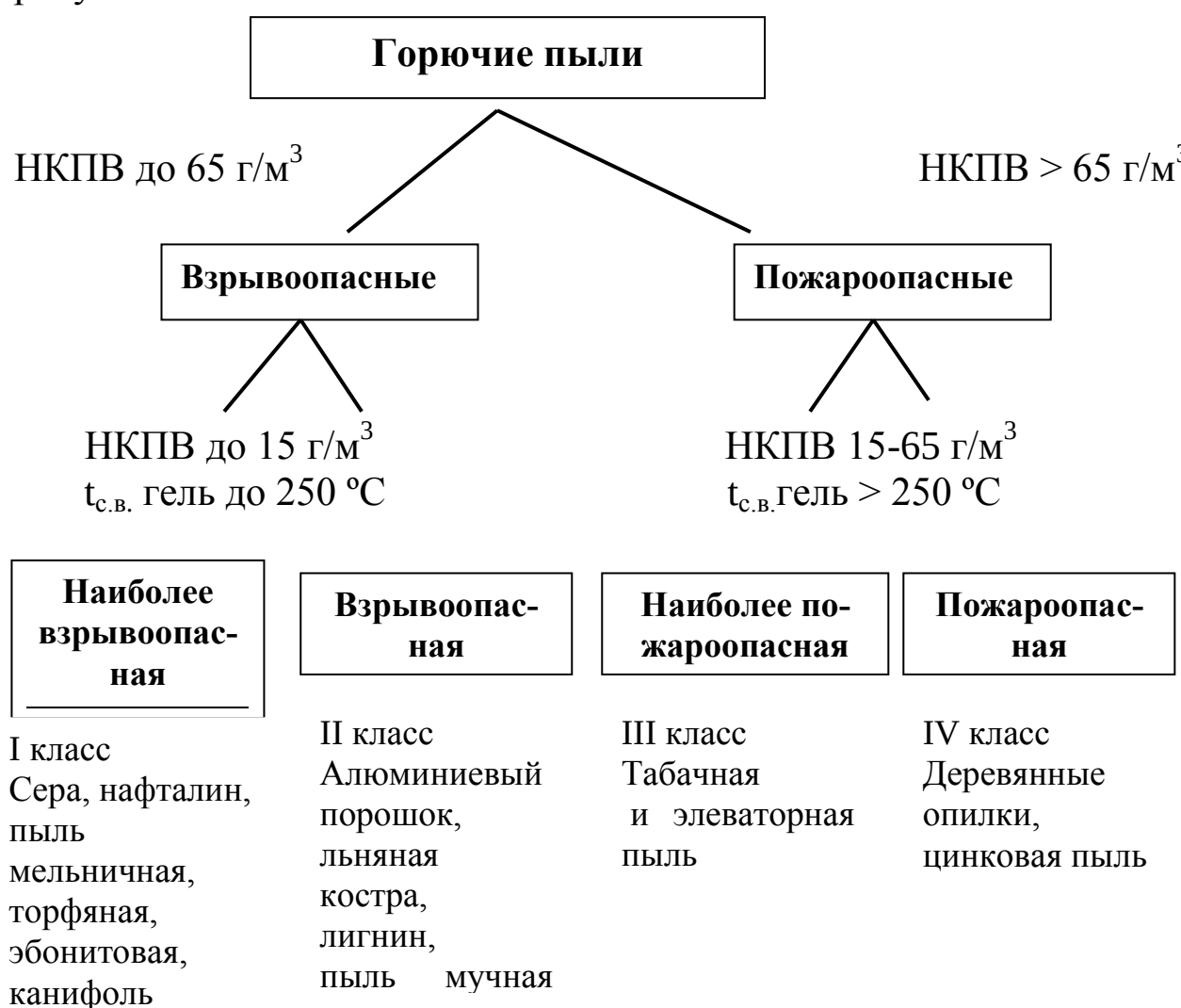


Рисунок 6.5 – Классификация пыли по степени пожарной опасности

Характеристики аэровзвесей и аэрогелей приведены в таблицах 6.2 и 6.3.

Таблица 6.2 – Характеристика аэровзвесей

Аэровзвесь	Выход фракции 70 мк, %	Фракции 85 мк			НКПВ, г/м ³	Температура самовоспламенения, °С
		Влажность, %	зольность, %	насыпная плотность, г/см ³		
Эбонитовая пыль с вальцевого станка	80,0	–	–	–	7,6	650
Пыль пшеничных отрубей	46,0	13,42	6,27	0,49	10,1	800
Пыль мельничная серая	21,0	8,35	9,45	0,45	10,1	650
Торфяная пыль	65	16,5	7,81	0,35	17,6	750
Мучная ржаная пыль	92,0	10,2	11,2	–	63,0	600

Таблица 6.3 – Характеристика аэрогелей

Аэрогель	НКПВ, г/м ³	Температура самовоспламенения, °С
Табачная пыль	68,0-101,0	205
Элеваторная пыль	227,0	250
Угольная пыль	114-400	260
(высокозольная)	Выше 65,0	275

Вопросы для самопроверки

1. Свойства и характеристики пылей.
2. Размеры дисперсной фазы частиц пыли.
3. Как называется осевшая из воздуха пыль?
4. Какую пожарную опасность представляет пыль, находящаяся в воздухе?

5. Как влияет на пожарную опасность дисперсность аэровзвесей?
6. Что понимается под химической активностью пыли?
7. Как зависит скорость реакции от размера поверхности соприкосновения реагирующих веществ?
8. Чему пропорционально количество газа, адсорбированного единицей массы твёрдого вещества?
9. Каков потенциал заряда на зернах в дробилках и вальцевых мельницах?
10. Пределы воспламенения аэровзвесей.
11. От чего зависит способность аэровзвеси воспламеняться с распространением пламени по всей массе?
12. Связь зольности частиц твёрдого тела, составляющих аэровзвесь, с взрывчатостью.
13. При горении аэровзвесей каких веществ газообразные продукты не образуются? Почему при этом происходят большое увеличение давления и возникновение взрыва?
14. Классификация пылей по их пожарной опасности.
15. Степень пожарной опасности аэрогеля.
16. Степень взрывоопасности аэровзвесей.

7 ГОРЕНИЕ ТВЁРДЫХ ВЕЩЕСТВ

7.1 Состав и свойства твёрдых горючих веществ

Химический состав твёрдых горючих веществ очень разнообразен. Большинство из них относится к классу органических веществ, состоящих в основном из углерода, водорода, кислорода и азота. В состав многих органических веществ входят также хлор, фтор, кремний и другие химические элементы. Значительно меньшее количество твёрдых горючих веществ относится к классу неорганических веществ. Среди них – металлы (калий, натрий, магний, алюминий, титан и др.), металлоиды (сера, фосфор, кремний), а также соединения их друг с другом,

В условиях большинства пожаров горят твёрдые вещества, которые широко используются в народном хозяйстве и быту. К ним в первую очередь относятся материалы, изготовленные на основе целлюлозы (табл. 7.1) – древесина, хлопок, хлопчатобумажные ткани, бумага; на основе углеводородов и их производных – резина, пластмассы, химические волокна и ткани из них; продукты питания – зерно и зернопродукты, жиры, сахар и т.д.

Таблица 7.1 – Состав целлюлозных материалов

Горючий материал	С	Н	О	N	W	A
Дуб	46,08	5,50	38,18	1,14	7,00	210
Сосна	46,00	5,50	39,2	0,90	7,00	1,40
Солома	39,06	4,70	42,2	1,04	8,00	5,00
Хлопок	42,40	5,92	46,6	0,58	4,00	0,50

Целлюлозные материалы содержат кислород, который участвует в процессе горения так же, как кислород воздуха (табл. 7.1). В связи с этим объём воздуха, теоретически необходимого для их горения, значительно меньше, чем для горения горючих веществ, в состав которых кислород не входит. Этим же объясняются низкая теплота сгорания целлюлозных материалов и способность их к тлению. Полости и поры волокнистых и пористых целлюлозных материалов, кроме того, заполнены воздухом, что способствует их горению. Горение таких веществ происходит без образования сажи.

Характерным свойством целлюлозных материалов является их способность при нагревании разлагаться с образованием паров, газов и углеродистого остатка. Количество образующихся при этом газообразных продуктов и их состав зависят от температуры и режима нагревания горючих веществ. Разложение древесины и торфа начинается при разной температуре. Так, торф начинает разлагаться при 100-105°C, заметное разложение протекает при 150°C. Медленное разложение древесины начинается при 160-170°C, а заметный выход газообразных продуктов происходит при 250-300°C.

При начальной температуре разложения твёрдых веществ скорость образования газообразных продуктов – небольшая, с повышением температуры она увеличивается. При дальнейшем повышении температуры скорость выделения газообразных продуктов уменьшается, приближаясь к некоторому минимальному значению. Таким образом, газообразные продукты при нагревании твёрдых веществ образуются в определённом интервале температур и с переменной скоростью, причем при разложении разных горючих материалов выделяется различное количество газообразных продуктов. Так, при разложении 1 кг древесины выделяется 800 г газообразных продуктов и образуется 200 г древесного угля, при разложении 1 кг торфа выделяется 700 г газообразных продуктов, а хлопка – 850 г.

Состав газообразных продуктов разложения не постоянен, он изменяется в зависимости от температуры разложения твердых веществ. При низких температурах преобладают двуокись углерода и водяной пар, при более высоких образуются горючие газы: водород, метан и др. В таблице 7.2 приведён состав неконденсирующихся газов, образующихся при различной температуре разложения древесины.

В таблице 7.3 приведён полный состав продуктов, получающихся при разложении берёзовой древесины. Если из них исключить уголь, то оставшиеся 68,2 весовых процентов составляют газообразные продукты, из которых около 30% являются негорючими (вода и двуокись углерода), около 38% – горючими. В таблице 7.3 приведены также количества тепла, выделяющегося при горении угля и газообразных продуктов, полученных при сухой перегонке древесины без доступа воздуха.

Таблица 7.2 – Состав неконденсирующихся газов, образующихся при различной температуре разложения древесины

Температура, °С	200	300	400	500	600	700
Выход газов на 100 кг древесины, м ³	0,4	5,6	9,5	12,8	14,3	16,0
Состав газов, объёмных процентов						
CO ₂	75,00	56,07	49,36	43,20	40,98	38,56
CO	25,00	40,17	34,00	29,01	27,20	25,19
CH ₄	-	3,76	14,31	21,72	23,42	24,94
C ₂ H ₄	-	-	0,86	3,68	5,74	8,50
H ₂	-	-	1,47	2,34	2,66	2,81

Суммарное количество выделенного тепла при горении 1 кг древесины равно теплоте сгорания древесины. Согласно данным, приведённым в таблице 7.3, теплота сгорания берёзовой древесины равна 4464 ккал/кг.

При горении древесины в условиях пожара количество образующегося угля несколько меньше и составляет 20 весовых процентов от массы древесины.

Состав угля не постоянен и меняется в зависимости от температуры разложения. Так, при 150°С уголь, образующийся при разложении древесины, содержит 51,7% углерода, 5,9% водорода и 42,4% связанного кислорода, а при 450°С – 84,9% углерода, 3,1% водорода и 12% кислорода.

Разложение целлюлозных материалов сопровождается выделением тепла, поэтому при малой скорости теплоотвода возможно самонагревание их и возникновение горения. Самый высокий тепловой эффект разложения (260 ккал/кг) у древесины, поэтому надо следить, чтобы она не нагревалась в больших массах (при плотной укладке) выше 100°С.

Несколько иные свойства имеют полимерные материалы; элементарный состав некоторых из них приведён в таблице 7.4.

Таблица 7.3 – Теплота сгорания продуктов сухой перегонки берёзовой древесины

Продукты сухой перегонки берёзовой древесины	Выход на 100 кг абсолютно сухой древесины (В), кг	Теплота сгорания, ккал	
		1 кг (г)	$\frac{B(z)}{100}_{кг}$
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:	100,00	-	4464

Полимеры отличаются высоким содержанием углерода, и большинство из них не содержат кислорода или содержат его в небольшом количестве. В связи с этим для их горения необходим значительный объём воздуха (10-12 м³/кг), и горение их происходит с образованием продукта неполного сгорания – сажи.

При нагревании полимеры ведут себя по-разному. Большинство из них при нагревании плавится и образует в процессе горения на поверхности жидкий слой. На вертикальных и наклонных поверхностях горения жидкий слой удерживаться не может и стекает. Поэтому на таких поверхностях горения слой жидкости имеет постоянную толщину, которая не превышает 1-2 мм.

Стекающая жидкость образует на полу помещения или поверхности земли слой в несколько сантиметров, который, растекаясь, распространяет горение на негорящие ещё предметы. Например, во время пожара складов каучука жидкий слой через дверные проемы выходил даже за пределы здания склада. На горизонтальных поверхностях горения, когда нет условий стекания жидкого слоя, он постепенно растёт, достигая своей постоянной для каждого вещества величины. Так, при горении каучука СКИ-3 такой слой достигает 6-8 мм.

Таблица 7.4 – Элементарный состав полимерных материалов

Наименование материала	Элементарный состав в процентах			
	С	Н	О	N
Изопреновый каучук	88,25	11,75	–	–
Капролактam	63,7	9,75	14,2	12,35
Натуральный каучук	88,25	11,75	–	–
Полипропилен	85,4	14,6	–	–
Полиакрилаты	55,9	6,9	37,2	–
Полиэтилен	85,8	14,2	–	–
Фенолформальдегидная смола	78,8	5,05	16,15	–

Неорганические твёрдые горючие вещества – металлы, металлоиды и их соединения при нагревании почти все плавятся и образуют над поверхностью слой паров.

Как и при горении жидкостей, весовую скорость выгорания твёрдых веществ относят к единице поверхности горения, т.е. поверхности горючего вещества, с которой в данный момент времени в зону горения поступают пары и газы. Такая весовая скорость выгорания твёрдых веществ называется удельной. Удельная весовая скорость выгорания не зависит от величины поверхности твёрдых веществ и изменяется в зависимости от температуры и влажности вещества (табл. 7.5).

Практическое определение удельной скорости выгорания твёрдых материалов очень затруднено, так как поверхность горения многих из них не представляет ровную плоскость. В связи с этим принято скорость выгорания принимать с единицы площади пожара, т.е. единицы площади проекции поверхности горения на горизонтальную плоскость. Такую величину принято называть приведённой весовой скоростью выгорания и обозначать V_M .

Таблица 7.5 – Удельная весовая скорость выгорания некоторых материалов

Горючий материал	Удельная весовая скорость выгорания, кг/(м ² ·мин)			Принимаемая скорость выгорания кг/(м ² ·мин)
	при 500°С	при 700°С	при 900°С	
Древесина (W = 10 %)	0,34	0,45	0,65	0,5
Стеклопластик	0,74	0,90	1,10	1,0
Каучук СКИ-3	0,45	0,85	-	1,12

Эту величину можно определять опытным путём на специальной установке, называемой камера-весы. Ниже даны приведённые весовые скорости выгорания некоторых твёрдых веществ в кг/(м²·мин):

Бумага разрыхлённая	0,48
Древесина (конструкции здания, мебель)	0,84
Пиломатериалы в штабеле	7,0–8,0
Резино-технические изделия	0,67
Текстолит	0,4
Хлопок разрыхлённый	0,24

Под действием тепла, передаваемого от зоны горения на поверхность твёрдых материалов, происходит не только выгорание их, но и перемещение фронта пламени по ещё не горящей поверхности. Перемещение фронта пламени по поверхности твёрдых веществ называется распространением горения и характеризуется линейной скоростью распространения горения V м/мин:

$$V = \frac{l}{\tau}, \quad (7.1)$$

где l – расстояние, пройденное фронтом пламени, м;

τ – время перемещения фронта пламени, мин.

Различают две линейные скорости распространения горения – по вертикальной поверхности (вниз и вверх) и горизонтальной поверхности. Однако в расчётах по тушению пожаров практически применяется только скорость распространения по горизонтальной поверхности. На величину линейной скорости распространения горения влияет много факторов: состояние поверхности вещества, интенсивность излучения зоны горения, направление и скорость ветра и др.

Твёрдые материалы при хранении на открытой местности и в зданиях располагают, как правило, не сплошным слоем, а с разрывами, достигающими иногда нескольких метров. Однако в условиях пожара такие разрывы не могут предотвратить распространение горения. В связи с этим, для определения линейной скорости распространения горения во время пожара в расстояние, пройденное

фронтом горения в данном направлении, включают и разрывы между скоплениями горючих материалов, если они не препятствовали распространению горения.

Линейная скорость распространения горения в условиях пожара отличается от линейной скорости распространения горения по поверхности твёрдого горючего вещества. Ниже приведены наблюдаемые линейные скорости (м/мин) распространения горения в условиях пожара при горении различных материалов.

Бумага в рулонах	0,27
Резиновые технические изделия	1,10
Синтетический каучук	0,40
Текстильные изделия	0,38
Штабели торфоплит	1,00
Штабели досок (W = 8-10%)	4,00

7.2 Горение древесины

Древесина является самым распространённым горючим материалом в условиях пожара. По структуре она представляет собой пористый материал с множеством ячеек, заполненных воздухом. Стенки ячеек состоят из целлюлозы и лигнина. Объём пустот в древесине превышает объём твёрдого вещества, что можно видеть из таблицы 7.6.

Таблица 7.6 – Объём твёрдого вещества и пустот древесины

Показатель	Берёза	Дуб	Ель	Сосна
Масса 1 м ³ плотной древесины, кг/м ³	560 37,4	650 43,4	420 28,0	460 30,7
Объём твёрдого вещества, %				
Объём пустот, %	62,6	56,6	72,0	69,3

Характер строения древесины определяет её весьма низкую теплопроводность, быструю воспламеняемость и медленный прогрев внутренних слоёв. При соприкосновении древесины с источником воспламенения, например, пламенем, происходит быстрое нагревание тонкого поверхностного слоя её, испарение влаги и затем разложение.

Продукты разложения древесины, полученные при температуре меньше 250°C , содержат в основном водяной пар, двуокись углерода и немного горючих газов, поэтому гореть не способны. Продукты разложения, полученные при температуре $250\text{--}260^{\circ}\text{C}$, содержат большие количества окиси углерода и метана и становятся горючими. Они воспламеняются от источника воспламенения (пламени) и с этого момента древесина начинает самостоятельно гореть.

Как и у жидкостей, та наименьшая температура древесины, при которой продукты разложения способны воспламеняться от источника воспламенения, называется температурой воспламенения древесины.

Температуру воспламенения древесины и других твёрдых материалов определяют на специальном приборе, представленном на рисунке 7.1.

Основная часть прибора – цилиндрическая печь с реакционной камерой 1, закрытой крышкой 2. Печь по высоте равномерно нагревается электрическим током (спирали 3) и защищена асбестовой изоляцией 4. Воздух, необходимый для горения, подается в реакционную камеру по штуцеру 5, а продукты сгорания отводятся по штуцеру 12. Образец исследуемого вещества помещают в цилиндрическую корзинку 8 из проволоочной сетки. При испытании плавящихся веществ под корзинкой подвешивают противень 7. Корзинку с образцом помещают в предварительно нагретую до заданной температуры печь.

Температура в различных точках реакционной камеры контролируется термопарами 6, 9, 10. Изменение состояния образца наблюдают визуально через смотровое отверстие в крышке прибора и определяют состав продуктов разложения, выходящих из штуцера 12. При появлении газообразных продуктов разложения образца их поджигают электрической спиралью 11 из нихромовой проволоки, установленной на расстоянии 60 мм от поверхности образца. Момент воспламенения образца фиксируют визуально через смотровое отверстие, при этом отмечают изменение температуры в камере. С каждым материалом проводят несколько опытов при различной температуре печи. За температуру воспламенения принимают самую низкую температуру печи, при которой происходит воспламенение образца.

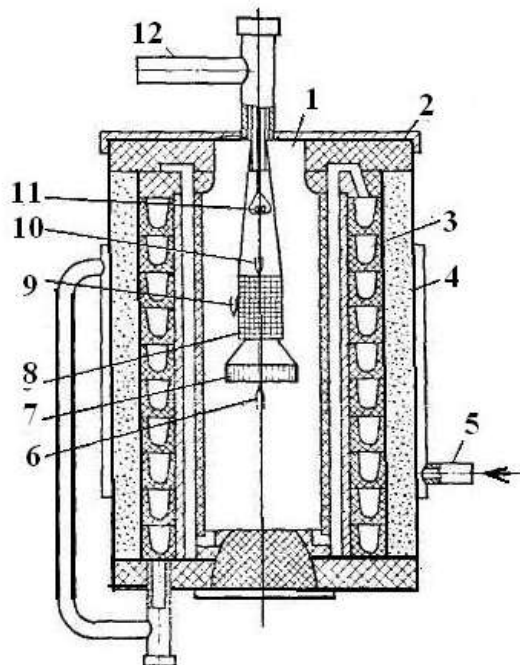


Рисунок 7.1 – Прибор для определения температуры воспламенения твёрдых материалов:

- 1 – реакционная камера; 2 – крышка; 3 – спираль; 4 – асбестовая изоляция;
 5, 12 – штуцера; 6, 9, 10 – термопары; 7 – противень; 8 – корзинка;
 11 – спираль из нихромовой проволоки

Температура воспламенения древесины зависит от степени её измельчения. Так, температура воспламенения сосновой древесины составляет 255°C , а сосновых опилок – 230°C . После воспламенения температура верхнего слоя древесины повышается за счёт тепла, излучаемого пламенем, и достигает $290\text{--}300^{\circ}\text{C}$. При этой температуре выход газообразных продуктов – максимальный и высота факела пламени – наибольшая. В результате разложения верхний слой древесины превращается в древесный уголь, который в данных условиях гореть не может, так как кислород, поступающий из воздуха, весь вступает в реакцию в зоне горения пламени. Температура угля на поверхности к этому времени достигает $500\text{--}700^{\circ}\text{C}$. По мере выгорания верхнего слоя древесины и превращения его в уголь нижележащий слой древесины прогревается до 300°C и разлагается.

Таким образом, пламенное горение древесины при образовании на её поверхности небольшого слоя угля ещё не прекращается, однако скорость выхода продуктов разложения начинает уменьшаться. В дальнейшем рост слоя угля и уменьшение выхода продуктов разложения приводят к тому, что пламя остаётся только у трещин угля, и кислород имеет возможность подходить непосредственно к поверх-

ности угля. С этого момента начинается горение угля и одновременно продолжается горение продуктов разложения. Толщина слоя угля, которая к этому моменту достигает 2-2,5 см, остаётся постоянной, так как наступает равновесие между линейной скоростью выгорания угля и скоростью прогрева и разложения древесины. Одновременное горение угля и продуктов разложения древесины продолжается до тех пор пока не превратится в уголь вся древесина. После этого выход газообразных продуктов разложения древесины прекращается, а продолжается только горение угля.

Таким образом, процесс горения древесины состоит из двух фаз – фазы пламенного горения и фазы горения угля. Между ними имеется переходный период, характеризующийся одновременным протеканием двух фаз.

В условиях пожара основную роль играет первая фаза, так как она сопровождается выделением большого объёма нагретых до высокой температуры продуктов сгорания и интенсивным излучением (пламя). Всё это способствует быстрому распространению горения и увеличению площади пожара. В связи с этим при тушении пожаров в первую очередь стараются ликвидировать очаги, где протекает первая фаза горения.

7.3 Горение металлов

Горение металлов во многом зависит от их температуры плавления и кипения, а также температуры плавления и кипения их окислов. По характеру горения металлы делятся на две группы: летучие и нелетучие. Летучие металлы и их свойства приведены в таблице 7.7.

Таблица 7.7 – Свойства летучих металлов и их окислов

Металл	Температура, °С		Окислы металлов	Температура плавления, °С
	плавления	кипения		
Li	179	1370	Li ₂ O	1570
Na	98	883	Na ₂ O	920
K	64	760	K ₂ O	Разлагается при 300-400
Mg	651	1107	MgO	2800
Ca	851	1482	CaO	2585

Все эти металлы имеют низкую температуру плавления и при горении находятся в жидком состоянии. Температура кипения их (кроме калия) ниже температуры плавления окислов, поэтому на жидком металле могут находиться твёрдые окислы.

При контакте металлов с источником воспламенения, например, пламенем, они нагреваются и окисляются. Окислы всех металлов, приведённых в таблице 7.7, являются пористыми и не способны изолировать поверхность металла от дальнейшего окисления и нагревания. Через некоторое время металл расплавляется и начинает испаряться. Пары его диффундируют сквозь пористый твёрдый окисел в воздух. Когда концентрация паров в воздухе достигнет нижнего предела воспламенения, возникает горение. Зона диффузионного горения устанавливается вблизи поверхности окисла и большая часть теплоты реакции передаётся металлу, в результате чего он нагревается до температуры кипения. Кипение металла вызывает разрыв корки окисла и более интенсивное горение.

Так как температура горения летучих металлов превышает температуру кипения их окислов, последние находятся в зоне горения в газообразном состоянии. Из зоны горения пары окислов диффундируют как в твёрдую корку окислов, так и в воздух, где они, охлаждаясь, конденсируются и превращаются затем в мельчайшие твёрдые частицы окисла – дым. Образование белого плотного дыма является одним из признаков горения летучих металлов.

Нелетучие металлы имеют свои особенности горения (табл. 7.8).

Таблица 7.8 – Свойства некоторых нелетучих металлов и их окислов

Металл	Температура °С		Оксид металла	Температура °С	
	плавления	кипения		плавления	кипения
Al	659	2406	Al ₂ O ₃	2145	3527
Be	1283	2477	BeO	2550	3850
Ti	1677	3277	TiO ₂	1855	3827

Из данных таблицы 7.8 видно, что окислы часто имеют температуру плавления ниже температуры кипения металлов, поэтому они могут находиться на поверхности металла в жидком состоянии. В связи с этим окислы в значительной степени замедляют окисление металлов. Горение этих металлов происходит энергичнее в состоянии порошков, аэрозолей и стружки без образования дыма.

Титан способен образовывать твёрдый раствор окисла в металле, поэтому у него отсутствует отчётливая поверхность раздела меж-

ду окислом и металлом. Кислород воздуха имеет возможность диффундировать через окисел, в результате чего горение может продолжаться, если титан покрыт слоем твёрдой окиси. Температура горения титана – около 3000°C, т.е. ниже, чем температура кипения его окисла. В связи с этим в зоне горения окись титана находится в жидком состоянии, поэтому при горении титана плотного белого дыма также не образуется.

7.4 Горение пластмасс

Горение полимеров и пластмасс на их основе протекает не одинаково и зависит главным образом от способа их получения и строения. Пластмассы на основе полимеров, полученных в результате реакции полимеризации (полиэтилен, полистирол, полихлорвинил и др.), под действием источника воспламенения нагреваются и плавятся. Так как полимеры не испаряются и не кипят, то при дальнейшем нагревании расплавленной массы на воздухе происходит термоокислительная деструкция с образованием различных горючих паров и газов (табл. 7.9).

Все продукты термической деструкции, за исключением двуокиси углерода, являются горючими, поэтому, когда концентрация их в воздухе достигнет некоторого предельного значения, происходит воспламенение пластмассы от источника воспламенения. Создавшийся очаг горения способен самостоятельно развиваться вследствие высокой теплоты сгорания полимеризационных полимеров. Характерной особенностью горения этих материалов является плавление и растекание. Растекание горящих пластмасс способствует распространению горения и увеличению площади пожара.

Таблица 7.9 – Состав продуктов термоокислительной деструкции некоторых пластмасс

Материал	Температура деструкции, °C	Выделяющееся вещество
1	2	3
Полиэтилен низкого давления	150	Органические кислоты, эфиры, непредельные углеводороды, формальдегид и ацетальдегид, двуокись углерода, окись углерода

1	2	3
Полипропилен	210-220	Альдегиды (в том числе формальдегид), непредельные углеводороды, органические кислоты, окись углерода
Поливинилхлорид	160	Хлорорганические соединения, хлористый водород, углеводороды, окись углерода
Полнакрilonитрил	150	Двуокись углерода, окись углерода, цианистый водород (сильный яд!)

Особенно опасно стекание горящих капель с конструкций из пластмасс или отделки помещений, так как это ведёт не только к распространению пожара, но и затрудняет его тушение. Ниже приведены данные опытов по определению количества стекающей расплавленной пластмассы при горении (в процентах) от горящей массы.

Ударопрочный полистирол гранулированный	40
То же, готовые изделия	4
Суспензионный полистирол гранулированный	40
То же, готовые изделия	48
Полиэтилен низкого давления, гранулированный	56
То же, готовые изделия	56
Полипропилен гранулированный.	72
Сополимер стирола с акрилонитрилом СН-20	48
Сополимер стирола с нитрильным каучуком	4

Растекание расплавленных полимеров и пластмасс при горении указывает на то, что скорость выгорания их меньше скорости плавления. Другие особенности горения этого вида полимеров и пластмасс следующие: высокие температуры горения (1100-1300°C) и излучающие способности пламени, большая плотность дыма (количество твердых частиц в единице объёма) и наличие в дыме, помимо окиси углерода, других особо токсичных продуктов (табл. 7.9).

Пластмассы на основе полимеров, полученных в результате реакции поликонденсации (резольные феноло-формальдегидные полимеры, мочевино- и меламина-формальдегидные, полиэфирные, эпоксидные и др.), под действием источника воспламенения не плавятся, а разлагаются с образованием паров и газов.

В составе образующихся паров и газов, кроме веществ, из которых получены полимеры, находятся продукты их распада и окисления. Так, при нагревании до 250°C феноло-формальдегидных полимеров образуются фенол, формальдегид, метиловый спирт и другие органические вещества. Все они способны гореть, поэтому феноло-формальдегидные полимеры в начальной фазе горения горят с образованием большого пламени. После выгорания летучих компонентов начинает гореть твёрдая оставшаяся масса с образованием небольшого синего пламени. Выгорание полимеров происходит без остатка. Горючесть пластмасс на основе этих полимеров может быть иной и зависит от горючести наполнителя. Так, стеклопластики на основе феноло-формальдегидной смолы (40-50 весовых процентов стеклянного волокна, 50-60% феноло-формальдегидной смолы) относятся к трудносгораемым и способны гореть только совместно с горючими веществами. Подобно этим пластмассам горят пластмассы на основе мочевино-формальдегидных, полиэфирных, эпоксидных и других полимеров; пластмассы на основе кремнийорганических полимеров гореть не способны. Скорость выгорания большинства пластмасс на основе полимеров, полученных реакцией поликонденсации, значительно ниже, чем пластмасс на основе полимеризационных материалов. Исключение составляют полиуретаны, скорость выгорания которых высокая (0,88-0,92 кг/м² · мин). В составе продуктов сгорания этого вида пластмасс также содержатся продукты, вредные для организма человека.

Вопросы для самопроверки

1. Состав целлюлозных материалов.
2. Поведение целлюлозных материалов при нагревании.
3. При какой температуре начинается медленное разложение древесины? При какой температуре происходит заметный выход газообразных продуктов?
4. Состав газообразных продуктов разложения древесины в зависимости от температуры разложения.
5. Поведение полимеров при нагревании.
6. Как называется скорость выгорания твёрдых веществ по отношению к единице поверхности горения, т.е. поверхности горючего вещества, с которой в данный момент времени в зону горения поступают пары и газы?

7. Практическое определение удельной скорости выгорания твёрдых материалов.
8. Две линейные скорости распространения горения.
9. На каком приборе определяют температуру воспламенения древесины и других твёрдых материалов?
10. Назовите 2 фазы процесса горения древесины.
11. Зависимость горения металлов от температур.
12. Состав образующихся паров и газов при горении полимеров.

8 СВОЙСТВА И ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ УГЛЕВОДОРОДОВ

8.1 Предельные углеводороды

Предельными углеводородами называются соединения, молекулы которых состоят из углерода и водорода, причём атомы углерода связаны между собой простой (одинарной) связью, а их свободные связи насыщены атомами водорода. По сравнению с другими углеводородами предельные углеводороды наиболее богаты водородом; каждый углеродный атом в молекуле углеводорода соединён с максимально возможным числом водородных атомов, т.е. все его связи как бы «предельно насыщены» водородом. Отсюда и произошло название предельные или насыщенные углеводороды.

Простейшими представителями предельных углеводородов являются CH_4 метан, C_2H_6 этан, C_3H_8 пропан, C_4H_{10} бутан, C_5H_{12} пентан, C_6H_{14} гексан, C_7H_{16} гептан и т.д.

Но своему строению эти вещества сходны и отличаются по составу друг от друга на одну или несколько групп CH_2 . Такие вещества называются гомологами и составляют гомологический ряд. Состав гомологического ряда предельных углеводородов можно выразить общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, где n – число атомов углерода в молекуле, $2n + 2$ – число атомов водорода.

Физические свойства и некоторые показатели пожарной опасности предельных углеводородов приведены в таблице 8.1.

Таблица 8.1 – Физические свойства и некоторые показатели
пожарной опасности предельных углеводородов

Углеводород	Агрегатное состояние при нормальных условиях	Плотность, г/см ³	Температура, °С		Теплота сгорания ккал/кг	Концентрационные пределы воспламенения	
			кипения	самовоспламенения		низший	высший
1	2	3	4	5	6	7	8
Метан (CH_4)	Газ	0,415	-161,6	537	11800	5	15
Этан C_2H_6)	Газ	0,546	-88,6	472	11300	2,9	15

1	2	3	4	5	6	7	8
Пропан (C ₃ H ₈)	Газ	0,582	-42,1	466	11100	2,1	9,5
Бутан (C ₄ H ₁₀)	Газ	0,600	-0,5	405	10900	1,9	9,1
Пентан (C ₅ H ₁₂)	Жидкость	0,626	36,1	309	10800	1,4	7,8
Гексан (C ₆ H ₁₄)	Жидкость	0,659	68,7	247	10700	1,2	7,5
Гексадекан (C ₁₆ H ₃₄)	Твёрдый	0,775	287,0	-	-	-	-

Из таблицы 8.1 видно, что с увеличением числа атомов углерода в молекуле соединения плотность его возрастает, повышается температура кипения, понижается температура самовоспламенения, изменяется агрегатное состояние. Первые четыре углеводорода – газы, следующие – до C₁₅H₃₂ – жидкости, начиная с C₁₆H₃₄ – твёрдые вещества.

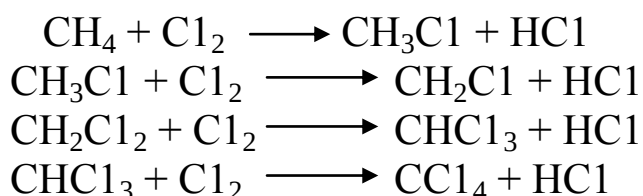
Предельные углеводороды при обычной температуре не окисляются и не вступают в реакцию с другими веществами. Малая химическая активность их объясняется тем, что атомы углерода полностью «насыщены» атомами водорода и поэтому не могут присоединять атомы других элементов.

Молекулы предельных углеводородов способны только к замещению атомов водорода на атомы других элементов (Cl, Br, F, I) или на группы атомов. Предельные углеводороды являются горючими веществами. В качестве примера рассмотрим свойства метана.

Метан

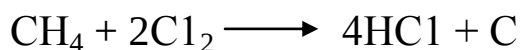
Метан – простейший представитель предельных углеводородов, основной компонент природного газа. Богатые месторождения газа имеются в Баку, Грозном, Дагестане, Западной Сибири и Красноярском крае. Его называют также рудничным газом, ибо при добыче угля он часто выделяется в шахтах, образуя с воздухом взрывоопасные смеси. Метан непрерывно образуется в природе вследствие разложения клетчатки (например, на дне болот – болотный газ) в результате так называемого метанного брожения. На основании этого его часто называют болотным газом. Он образуется также при сухой перегонке дерева и каменного угля.

Физические и химические свойства. Метан – газ без цвета и запаха, малорастворим в воде, легче воздуха (относительная плотность по воздуху равна 0,55). Он не способен к реакции присоединения, только атомы водорода могут в нём замещаться атомами хлора, брома, йода и фтора. Если, например, приготовить смесь метана с хлором в закрытом цилиндре, то жёлто-зелёная окраска хлора будет постепенно исчезать вследствие образования новых соединений. Хлор, реагируя с метаном, постепенно замещает в нём атомы водорода. Эту реакцию, идущую в несколько стадий, можно представить уравнениями



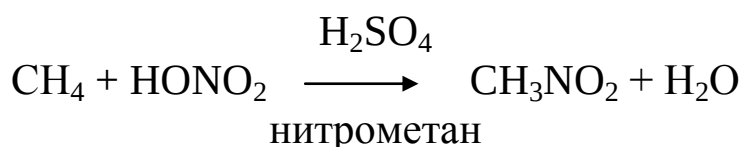
В результате получается смесь хлорпроизводных метана, из которой можно выделить индивидуальные вещества.

Аналогично протекает реакция метана с бромом, йодом и фтором. С хлором метан образует смесь, взрывающуюся при действии на неё солнечного света или другого сильного источника света (пламени горящего магния, пламени ацетилена и т.д.). Это объясняется тем, что молекулы хлора, поглощая энергию световых лучей, способны диссоциировать на атомы. Атомы хлора энергично вступают в реакцию с молекулами метана, происходит взрыв, в результате которого образуется углерод и хлористый водород

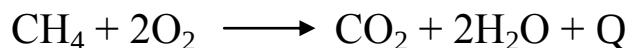


Взрыв смеси метана с хлором может произойти и при её нагревании до 150°C. Следовательно, недопустимо совместное хранение баллонов с хлором и метаном.

Взаимодействуя с азотной кислотой, метан образует нитрометан, который нашёл широкое применение в промышленности как растворитель:



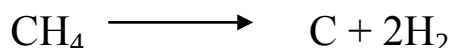
На воздухе метан горит слабосветящимся пламенем с выделением большого количества тепла:



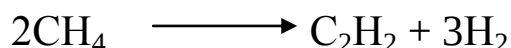
Максимальная температура пламени метана достигает приблизительно 200°C. Смесь метана с воздухом взрывоопасна. При взрыве метано-воздушных смесей развивается давление до 720 КПа. Поэтому очень важно в производствах, где возможно образование метана, или в рудниках, где может выделяться природный газ, следить за составом воздуха и в аварийных случаях принимать срочные меры.

Для предупреждения взрыва при аварийном выделении метана и для тушения факела в закрытых объёмах обычно используют двуокись углерода или азот. Минимальная концентрация двуокиси углерода как огнегасительного средства равна 26%, азота – 39%.

При сильном нагревании без доступа воздуха метан разлагается на углерод и водород:



Разложение метана может идти с образованием ацетилена



Получение и применение. Основным источником получения метана является природный газ, который известен человеку очень давно. Другими источниками получения метана являются газовые отходы крекинга нефти, газы, образующиеся в процессе гидрогенизации твёрдого топлива и коксования каменных углей.

В настоящее время в России широко развита добыча природного газа. На газовом топливе работают не только предприятия, расположенные вблизи газовых месторождений, но и удалённые от них за сотни километров. Метан – прекрасное моторное топливо с хорошими антидетонационными свойствами. Сгорает он в цилиндре в большинстве случаев до двуокиси углерода и воды. Метан является исходным сырьём для получения ацетилена, водорода, смеси газов $\text{CO} + \text{H}_2$, синильной кислоты, галоген- и нитропроизводных метана.

При окислении метана, в зависимости от условий, образуется формальдегид – метиловый спирт (метанол). Хлорированием метана

получают хлористый метил, дихлорметан (хлористый метилен), хлороформ, четырёххлористый углерод. В качестве побочного продукта получают хлористый водород. Действием брома на метан получают его бромпроизводные, например, бромистый метил (CH_3Br), дибромметан (CH_2Br_2) и др.

Галогенпроизводные метана нашли применение как растворители, например четырёххлористый углерод, хлористый метилен. Четырёххлористый углерод CCl_4 и бромхлорметан CH_2BrCl применяются как средства пожаротушения.

Широкое применение нашли продукты нитрования метана – нитрометан и тетранитрометан. Невысокая температура кипения, отсутствие сильного запаха и хорошее растворяющее действие обеспечили нитрометану (CH_3NO_2) применение в качестве растворителя нитро- и ацетилцеллюлозы, каучука и смазочных масел. Тетранитрометан $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ является взрывчатым веществом, его используют в смеси с некоторыми ароматическими углеводородами. Кроме того, метан применяют для получения высокосортной сажи, которую используют в резиновой промышленности в качестве наполнителя.

Гомологи метана. Гомологи метана широко распространены в природе – входят в состав природных газов и нефти. Большое применение из гомологов нашли сжиженные пропан, изобутан и н-бутан. Их используют как топливо в двигателях внутреннего сгорания, в стекольной промышленности, в холодильном деле, а также в производстве компонентов синтетического каучука и многих химикатов (спирта, стирола, нитросоединений и т.д.).

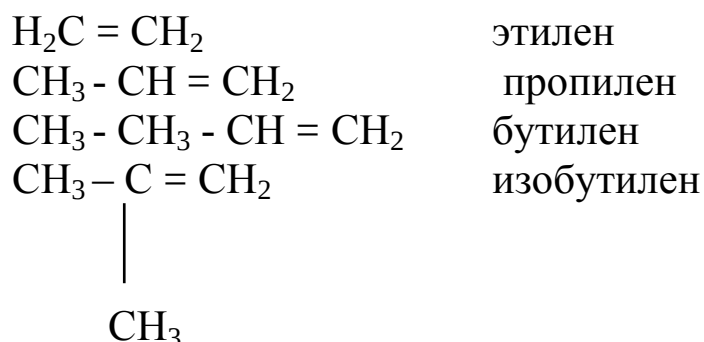
Жидкие и твёрдые гомологи метана входят в состав нефтепродуктов, например, в бензине содержатся углеводороды с числом углеродных атомов от 4 до 12, в керосине – от 9 до 16, в дизельном топливе – от 15 до 25, в смазочных маслах – от 20 до 70.

8.2 Непредельные углеводороды

Наряду с предельными углеводородами существуют непредельные, или ненасыщенные, углеводороды. Эти углеводороды отличаются от предельных строением молекул и свойствами. У непредельных углеводородов атомы углерода в их молекулах не полностью «насыщены» атомами водорода. Это приводит к тому, что между атомами углерода появляется двойная или тройная связь в зависимости от того, сколько атомов водорода не хватает до полного насыщения.

Непредельные углеводороды с двойной связью

К непредельным углеводородам с одной двойной связью относятся этилен и его гомологи (общая формула этих углеводородов C_n, H_{2n}):



Физические свойства и некоторые показатели пожарной опасности непредельных углеводородов с одной двойной связью приведены в таблице 8.2.

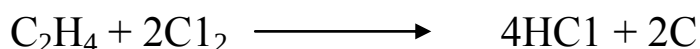
Таблица 8.2 – Физические свойства и некоторые показатели пожарной опасности непредельных углеводородов (газов)

Углеводород	Агрегатное состояние	Плотность, г/см ³	Температура, °С		Теплота сгорания ккал/кг	Концентрационные пределы воспламенения, об. %	
			кипения	самовоспламенения		низший	высший
Этилен (C ₂ H ₄)	Газ	1,259	-103,7	540	11250	3	32
Пропилен (C ₃ H ₆)	Газ	1,875	- 47,7	410	10900	2,2	10,3
Бутилен (C ₄ H ₈)	Газ	2,500	- 6,25	384	10800	1,6	9,4
Изобутилен (C ₄ H ₈)	Жидкость	6,294	0,88	324	10800	1,8	9,7

Из таблицы 8.2 видно, что с увеличением числа атомов углерода происходят закономерное понижение температуры самовоспламенения и теплоты сгорания и повышение температуры кипения. В качестве примера рассмотрим свойства этилена.

Этилен

Физические и химические свойства. Этилен C_2H_4 – бесцветный газ со слабым эфирным запахом, немного легче воздуха, плохо растворим в воде, ядовит. Этилен способен самовозгораться в атмосфере хлора:



Эта реакция, как правило, протекает со взрывом, особенно, если на приготовленную смесь попадает солнечный свет. Следовательно, совместное хранение баллонов с хлором и этиленом недопустимо.

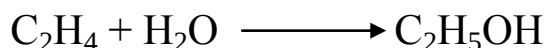
Этилен, как и все углеводороды, является горючим веществом. В отличие от метана он горит сильно светящимся пламенем, это обусловлено повышенным содержанием углерода (86% против 75% в метане).

Смеси этилена с воздухом при поджигании взрываются с большой силой. Давление при этом достигает 780 кПа. При нагревании этилена до температуры выше $350^{\circ}C$ начинается его разложение.

Для предупреждения взрыва при аварийном истечении этилена и тушения факела пламени в закрытых объёмах необходимая минимальная концентрация двуокиси углерода как огнегасительного средства составляет 42%, а азота 52% . Эти концентрации намного выше, чем минимальные концентрации этих газов, необходимые для тушения метана. Это, вероятно, можно объяснить более широким диапазоном пределов воспламенения этилена.

Характерными химическими реакциями для этилена являются реакции присоединения, окисления и полимеризации.

В присутствии катализаторов к этилену может присоединиться вода, в результате реакции образуется этиловый (винный) спирт:



Окисляясь водным раствором марганцовокислого калия, этилен превращается в этиленгликоль (реакция Вагнера).

Если этилен сжать приблизительно до 100 МПа и нагреть до $200^{\circ}C$, то молекулы его соединяются друг с другом. При этом образуется твёрдое вещество с более крупными молекулами, содержащими до тысячи групп CH_2 и не имеющими двойных связей – полиэтилен. Образование полиэтилена – пример реакции полимеризации.

Получение и применение. Этилен получают из продуктов сухой перегонки многих органических веществ. Он содержится в коксовом газе и газах крекинга нефти. Этилен можно получить из этилового спирта путём отщепления воды при помощи водоотнимающих средств (серной кислоты).

Этилен можно получить также в результате расщепления паров этилового спирта при высокой температуре в присутствии катализаторов (Al_2O_3 и др.).

Этилен имеет исключительно большое значение как исходное сырьё для получения разнообразных химических веществ. На основе этилена создано производство этилового спирта. Из этилена получают галогенорганические вещества: дихлорэтан, трихлорэтан, тетрахлорэтан, являющиеся хорошими растворителями жиров, масел, органического стекла. Путём полимеризации из этилена в одних условиях получают полимеры – полиэтилен, а в других – синтетические смазочные масла, являющиеся основным сырьём для получения незамерзающих при низкой температуре авиационных масел.

Помимо указанных продуктов, из этилена получают этиленгликоль, иприт, этиламин, дибромметан. Последний нашёл применение как средство пожаротушения.

Непредельные углеводороды с тройной связью химически активнее непредельных углеводородов с двойной связью. В качестве примера рассмотрим свойства ацетилена.

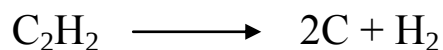
Ацетилен

Физические и химические свойства. Ацетилен – бесцветный газ, имеющий в чистом состоянии слабый эфирный запах. Технический ацетилен имеет неприятный запах, обусловленный примесями фосфористого водорода H_3P , сероводорода H_2S , аммиака NH_3 .

Ацетилен легче воздуха, растворяется в воде (при 20°C в объёме воды растворяется 1,03 объёма ацетилена). Вода, насыщенная ацетиленом, представляет пожарную опасность.

Ацетилен хорошо растворяется в ацетоне (при 15°C в 1 объёме ацетона растворяется 25 объёмов ацетилена). Растворимость ацетилена в ацетоне возрастает с увеличением давления. Так, при давлении 1,16 МПа в 1 объёме ацетона растворяется 300 объёмов ацетилена.

Газообразный чистый ацетилен под давлением неустойчив. Так, при давлении более 0,2 МПа ацетилен способен разлагаться со взрывом (под действием удара или местного нагрева):



Температура взрыва достигает 3000°C, давление увеличивается приблизительно в 11 раз. Вследствие этого ацетилен нельзя хранить в сжатом состоянии, подобно другим газам, в стальных баллонах обычного типа. Для его хранения и перевозки применяют баллоны, наполненные активным углем, пропитанным ацетоном, в котором и растворяют ацетилен под давлением. При таком способе хранения ацетилен не взрывается даже при давлении 3 МПа.

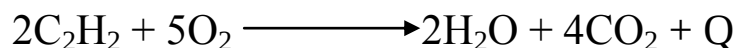
Ацетилен с воздухом образует взрывчатые смеси; пределы воспламенения НПВ – 2%, ВПВ – 81%. Температура самовоспламенения – 335°C. При сжигании ацетилена в кислороде развивается высокая температура, достигающая 4000°C. Теплотворная способность – 13800 ккал/м³.

Ацетилено-воздушные смеси взрывают с большой силой. Давление при этом достигает 0,95 МПа. Для предупреждения взрыва при аварийном истечении ацетилена, а также для тушения факела в закрытых помещениях требуются большие концентрации двуокиси углерода как огнегасительного средства (57%) и азота (70%).

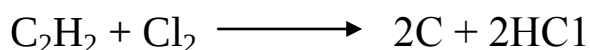
Ацетилен способен в присутствии катализаторов (солей ртути) присоединять воду с образованием уксусного альдегида.

Ацетилен с хлористым водородом в присутствии силикагеля (гель H_2SiO_3) или при 200°C в присутствии активированного угля образует хлористый винил.

При поджигании ацетилен горит коптящим пламенем вследствие большого содержания углерода (92,3%). Процесс горения ацетилена можно представить следующим уравнением



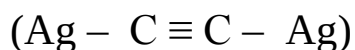
От контакта с бромом, хлором и фтором ацетилен самовозгорается, что можно продемонстрировать следующим опытом. Возьмём цилиндр, заполненный хлором, и осторожно внесём в него стеклянную трубку, по которой поступает ацетилен. Как только трубка окажется в атмосфере хлора, ацетилен, выходящий из неё, загорается. Образуется сильно коптящее пламя. Реакцию горения ацетилена в хлоре можно представить уравнением



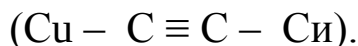
Если в смесь хлора с ацетиленом попадает воздух, происходит взрыв.

Ацетилен способен к полимеризации. При полимеризации ацетилена получается весьма ценный продукт – винилацетилен ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{CH}$). Винилацетилен является промежуточным продуктом для синтеза хлоропрена, из которого получают хлоропреновый каучук. Реакция полимеризации ацетилена может начаться при 60°C , но более энергично протекает при $150\text{--}180^\circ\text{C}$. Если при этом процессе тепло полностью не будет отводиться в окружающую среду, температура может подняться до $500\text{--}525^\circ\text{C}$ и произойдет его взрывчатый распад.

Особенностью ацетилена является то, что водород в его молекуле способен замещаться металлом. Например, при пропускании ацетилена через аммиачный раствор нитрата серебра или хлорида меди (I) образуется ацетиленистое серебро



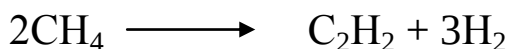
или ацетиленистая медь



Эти вещества в сухом виде являются взрывчатыми и очень чувствительны к удару, искре и температуре. Учитывая, что в производственных условиях возможно образование ацетиленистой меди, медь не применяют для изготовления арматуры, баллонов, газовых горелок и т.п. Для этой цели используются только сплавы, в которых количество меди не должно превышать 70%.

Получение и применение. Часто на практике ацетилен получают действием воды на карбид кальция (CaC_2). Реакция сопровождается выделением большого количества тепла. Если на карбид кальция воздействовать небольшим количеством воды, то выделяющийся при этом ацетилен может нагреться до температуры самовоспламенения и загореться.

В промышленности ацетилен получают путём термического разложения метана



Образование ацетилена начинается при 180°C, а наиболее полное превращение метана в ацетилен происходит при 1500°C. Побочными продуктами при этом процессе являются этилен, углерод и водород.

Ацетилен вступает в самые сложные реакции, и это даёт возможность получать из него разнообразные синтетические материалы: жидкие и твёрдые, упругие и высокопрочные, устойчивые к действию кислот, прекрасные диэлектрики и т.п.

Ацетилен – исходный продукт для получения многих видов пластических масс, синтетических каучуков, волокон (хлорина и нитрона). Ацетилен применяют для получения уксусного альдегида, хлорвинила и винилацетилена (последний используют для получения хлоропренового каучука), а также в качестве горючего при газовой сварке.

8.3 Ароматические углеводороды

Ароматические углеводороды – соединения, в молекулах которых содержится шесть атомов углерода, образующих замкнутый шестичленный цикл, связи которого насыщены только наполовину. Это кольцо называют бензольным ядром или бензольным кольцом.

Главным сырьём для получения ароматических соединений является каменноугольная смола, или деготь – продукты сухой перегонки каменного угля на коксохимических и газовых заводах. В качестве сырья используют также некоторые виды нефти, содержащие ароматические углеводороды. Для получения ароматических углеводородов может служить и нефть, не содержащая их. Если пропускать нагретые пары такой нефти над катализатором, то они обогащаются ароматическими углеводородами. Этот метод, разработанный академиком Н.Д. Зелинским, называется ароматизацией нефти.

Физические свойства и некоторые показатели пожарной опасности ароматических углеводородов приведены в таблице 8.3. Рассмотрим свойства ароматических углеводородов на примере бензола.

**Таблица 8.3 – Физические свойства и некоторые показатели
пожарной опасности ароматических углеводородов**

Углеводород	Плотность, г/см ³	Температура, °С				Предел воспламенения			
		кипения	плавления	вспышки	самовос- пламенения	температурный, °С		концентраци- онный, об. %	
						ниж- ний	верхний	ниж- ний	верхний
Бензол [C ₆ H ₆]	0,88	80,2	5,5	-14	540	-14	12	1,4	8
Толуол [C ₆ H ₅ CH ₃]	0,862	110,6	- 95,1	5	536		30	1,27	7
о-Ксилол [C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂]	0,881	144,4	- 25,2	-	590	24	50	0,93	4,5
м-Ксилол [C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂]	0,864	139,0	- 47,9	29	-	-	-	-	-
п-Ксилол [C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂]	0,861	138,4	13,2	26	595	24	55	1,15	5,53
Этилбензол [C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₃]	0,862	136,0	*,0	20	420	18	45	0,7	–
Винилбензол [C ₆ H ₅ CH=CH ₂] (стирол)	0,907	146,0	- 33,0	30				1,1	6,1

Бензол

Физические и химические свойства. Бензол (C₆H₆) – легковоспламеняющаяся, подвижная, бесцветная, не растворимая в воде жидкость со своеобразным запахом. Эта жидкость относится к диэлектрикам. Пары бензола ядовиты. Бензол является хорошим растворителем масел и жиров.

Особенности строения бензола обуславливают его специфические химические свойства. В бензоле до известной степени сочетаются свойства предельных и непредельных углеводородов. Наиболее характерными реакциями для бензола являются реакции

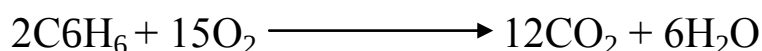
замещения. Так, бензол легко реагирует с жидким бромом в присутствии катализатора (железа), образуя бромбензол.

Если на смесь паров бензола с хлором подействовать ультрафиолетовыми лучами, образуется гексахлорциклогексан (гексахлоран)



Это вещество является одним из сильнейших средств уничтожения насекомых и вредителей сельскохозяйственных культур.

Смесь, состоящая из бензола и бертолетовой соли (KClO_3), загорается от действия капли серной кислоты. При поджигании бензол горит сильно коптящим пламенем вследствие большого содержания углерода (92,3%):



Линейная скорость выгорания бензола со свободной поверхности составляет 30 см/ч. Пары бензола с воздухом взрывоопасны. При взрыве паровоздушных смесей бензола развивается давление до 0,8 МПа.

Применение. Бензол применяют для получения нитробензола, который в свою очередь является сырьём для получения анилина. Бензол применяют также для получения фармацевтических продуктов (аспирина, пирамидона), взрывчатых веществ (динитробензола), фенола и др.

Стирол

Физические и химические свойства. Стирол ($\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH}_2$) – бесцветная, легковоспламеняющаяся, сильно преломляющая свет жидкость с характерным запахом, не растворимая в воде, но хорошо растворимая в эфире, спирте и бензоле. Стирол иначе называют винилбензолом.

Основным химическим свойством стирола является его способность к реакции полимеризации, в результате которой образуется высокомолекулярное соединение – полистирол.

Применение. Применение полистирола в промышленности весьма разнообразно. Вследствие его легкой растворимости в дешё-

вых органических растворителях (углеводородах) его успешно применяют для изготовления пленок. В промышленности синтетического каучука стирол применяют для совместной полимеризации (сополимеризации) его с изопреном и бутадиеном. Высокие диэлектрические свойства полистирола определяют его широкое применение в качестве электроизоляционного материала. Как любое непредельное соединение, стирол легко гидрируется по двойной связи. Процесс гидрирования происходит при 20°C и давлении 0,2-0,5 МПа в присутствии никелевого катализатора; при этом стирол превращается в этилбензол, а при дальнейшем гидрировании – в этилциклогексан. При поджигании стирол легко загорается, образуя коптящее пламя вследствие большого процентного содержания углерода.

Все рассмотренные ароматические углеводороды тушатся тонкораспыленной водой и пеной.

8.4 Нефть и нефтепродукты

Нефть

Нефтяные месторождения встречаются во всех странах. По природным запасам нефти Россия занимает первое место в мире.

Физические свойства. Нефть – маслянистая, обычно тёмная, реже жёлтая или светлая жидкость, легче воды. Плотность большинства нефтей колеблется от 0,77 до 0,96 г/см³. Лишь очень немногие нефти имеют плотность, равную 1,0 или даже немного больше. Чем меньше плотность нефти, тем лучше её качество, т.е. тем больше содержится в ней бензиновых и керосиновых фракций. По химическому составу нефть представляет собой смесь различных органических соединений, главным образом углеводородов.

Нефти разных нефтяных месторождений и даже разных пластов одного месторождения различаются по составу. Однако соотношение углерода и водорода во всех видах нефти на земном шаре приблизительно одинаково. Очень заметно колеблется в нефти содержание серы, входящей в её состав как в свободном состоянии, так и в виде сложных соединений. Углерода в нефти содержится от 84 до 87%, а водорода – 12-14%, остальное приходится на серу и азот.

Показатели пожарной опасности нефтей приведены в таблице 8.4.

Таблица 8.4 – Показатели пожарной опасности нефтей

Нефть	Плотность, г/см ³	Температура, °С		Температурный предел воспламенения, °С	
		вспышки	самовоспламенения	нижний	верхний
Карадагская	0,831	- 21	320	– 21	19
Кара-Чухурская	0,874	34	290	31	80
Шубаинская	0,916	26	375	22	53
Сураханская					
Масляная	0,888	22	300	18	43
обыкновенная	0,864	13	270	13	56
Отборная	0,851	12	300	12	60

Нефть является легко воспламеняющейся жидкостью, так как температура вспышки её лежит в пределах от -34 до +34 °С. Нефть имеет сравнительно низкую температуру самовоспламенения, лежащую в пределах от 260 до 375°С. Кроме того, она имеет высокую теплоту сгорания (выше 10 000 ккал/кг).

Из нефти путём перегонки получают высокосортные бензины, смазочные масла и керосин. Более сложной переработкой нефтепродуктов получают красители, лекарственные вещества, взрывчатые вещества и т.д. Из газообразных продуктов нефтепереработки, которые богаты непредельными углеводородами, получают самые разнообразные органические вещества: спирты, жидкое горючее, различные полимеры и материалы на их основе (резины, пластмассы и т.д.).

Нефтепродукты

Основными продуктами переработки нефти являются бензин, керосин, соляровое и смазочные масла. Свойства некоторых нефтепродуктов приведены в таблице 8.5.

Бензин составляет самую лёгкую фракцию нефти (начальная температура кипения 65-75°С). Его применяют в основном как моторное топливо для двигателей внутреннего сгорания. Кроме того, бензин используют в качестве растворителя масел, жиров и каучука.

Таблица 8.5 – Свойства некоторых нефтепродуктов

Нефте- про- дукт	Плот- ность г/см ³	Температура, °С		Предел воспламенения			
		Вспы- шки	само- воспла- менения	температурный °С		концентрацион- ный, об. %	
				нижний	верхний	нижний	верхний
<i>Бензи- ны</i> БР-1 («Ка- лоша») авиа- цион- ный	0,722	- 17	350	- 17	10	1,1	5,4
	0,732	-37	440	-37	-17	1,27	8,04
<i>Керо- сины</i> трак- торный освети- тель- ный	0,810	28	260	26	65	1,4	7,5
	0,840	58	250	57	87	1,4	7,5
<i>Масла</i> машин- ное вере- тенное соля- ровое	0,903	200	380	146	191	-	-
	0,892	164	280	125	175	-	-
	0,892	142	360	116	147	-	-

Керосин применяют главным образом как моторное топливо для тракторов и реактивных двигателей, а также для бытовых нужд. В настоящее время всё больше и больше керосин начинают применять в качестве сырья в химической промышленности.

Соляровые масла применяют в качестве топлива для дизельных двигателей, а в смеси с другими продуктами используют как сырьё в процессе крекинга.

Смазочные масла являются вторым по важности нефтепродуктом после бензина. Их применяют для смазки машин и механизмов (двигателей внутреннего сгорания, турбин, станков, электромоторов, динамомашин), при обработке металлов резанием, в

электропромышленности (для электрических масляных выключателей), для обогащения руд методом флотации и многих других целей. Смазочные масла подразделяются на три основные группы: веретенные, машинные и цилиндровые.

Большие пожары в резервуарах с нефтепродуктами тушат химической и воздушно-механической пеной, распылённой водой. При тушении небольших пожаров можно использовать и подручные средства (кошму, песок, землю и др.).

Вопросы для самопроверки

1. Предельными углеводородами называются соединения, молекулы которых состоят из

2. Представители предельных углеводородов: CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_6H_{12} , C_6H_{14} , C_7H_{16} . Написать их названия.

3. Окисляются ли при обычной температуре предельные углеводороды?

4. Где в России находятся месторождения газа?

5. Как иначе называют метан?

6. При какой температуре взрывается смесь метана с хлором? Почему?

7. Что обычно используют для предупреждения взрыва при аварийном выделении метана и для тушения факела в закрытых объёмах?

8. Как применяются четырёххлористый углерод CCl_4 и бромхлорметан CH_2BrCl ?

9. Если этилен сжать приблизительно до 100 МПа и нагреть до 200°C , то образуется твёрдое вещество с более крупными молекулами, содержащими до тысячи групп CH_2 и не имеющими двойных связей. Назвать это вещество.

10. Чем наполняют баллоны, применяемые для хранения и перевозки ацетилена? При таком способе хранения ацетилен не взрывается даже при давлении 3 МПа.

11. Для предупреждения взрыва при аварийном истечении ацетилена, а также для тушения факела в закрытых помещениях требуются большие концентрации каких веществ как огнегасительных средств (57% и 70%)?

12. Почему медь не применяют для изготовления арматуры, баллонов, газовых горелок при работе с ацетиленом?

13. Как на практике и в промышленности получают ацетилен?
14. Что такое ароматические углеводороды?
15. Если на смесь паров бензола с хлором подействовать ультрафиолетовыми лучами, образуется гексахлорцикло-гексан. Как он называется в сельском хозяйстве, для чего применяется?
16. Основное химическое свойство стирола.
17. Как тушатся ароматические углеводороды?
18. Чем тушат большие пожары в резервуарах с нефтепродуктами?

9 ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

9.1 Спирты и простые эфиры

Спирты

Спиртами называют органические вещества, молекулы которых содержат одну или несколько гидроксильных групп, соединённых с углеводородными радикалами. Например, CH_3OH – метиловый спирт; молекула его содержит радикал метил – CH_3 и гидроксил – OH . В зависимости от того, при каком атоме углерода находится гидроксил, различают первичные, вторичные и третичные спирты. В молекулах первичных спиртов гидроксильная группа находится при первичном атоме углерода, в молекулах вторичных спиртов – у вторичного атома углерода, в молекулах третичных спиртов – у третичного атома углерода.

$\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ – первичный амиловый спирт (нормальный)

$\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2$ – вторичный амиловый спирт



OH



$\text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$ – третичный амиловый спирт



CH_3

По числу гидроксильных групп, находящихся в молекуле, определяют атомность спирта. Спирты бывают одно-, двух-, трёх- и многоатомными:

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$ – одноатомный спирт

$\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH}$ – двухатомный спирт

$\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$ – трёхатомный спирт

Предельные одноатомные спирты

Предельные одноатомные спирты можно рассматривать как продукты замещения водородного атома в молекуле предельного углеводорода гидроксильной группой.

Углеводороды

CH_4 – метан

C_2H_6 – этан

C_3H_8 – пропан

C_4H_{10} – бутан

C_5H_{12} – пентан

Спирты

CH_3OH – метиловый спирт

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – этиловый спирт

$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ – пропиловый спирт

$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ – бутиловый спирт

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ – амиловый спирт

Следует помнить, что водород гидроксильной группы резко отличается по характеру от водородных атомов, непосредственно связанных с атомами углерода.

Физические свойства спиртов и показатели их пожарной опасности приведены в таблице 9.1.

Таблица 9.1 – Свойства спиртов и показатели их пожарной опасности

Спирт	Плотность, г/см^3	Температура, $^{\circ}\text{C}$			Температурный предел воспламенения, $^{\circ}\text{C}$	
		кипения	вспышки	самовоспламенения	нижний	верхний
Метиловый (CH_3OH)	0,791	64,7	8	464	7	39
Этиловый ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	0,793	78,37	13	404	11	41
Пропиловый ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$)	0,804	97,8	23	370	20	53
Бутиловый ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$)	0,809	117,4	34	345	31	60
Амиловый ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$)	0,814	138	40	300	38	80

Из таблицы видно, что в гомологическом ряду проявляется общая закономерность – при переходе от низшего члена к высшему возрастает плотность, повышается температура кипения и понижается температура самовоспламенения.

Общими свойствами спиртов являются:

а) замещение атома водорода в гидроксильной группе на атом металла;

- б) замещение атома водорода в гидроксильной группе на радикал с образованием эфиров;
- в) отщепление воды при определённых условиях;
- г) отщепление водорода (дегидрирование) с превращением в альдегид или кетон;
- д) способность к реакции окисления.

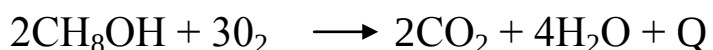
В качестве примера рассмотрим свойства метилового спирта.

Метиловый спирт (метанол)

Физические и химические свойства. Метиловый спирт – легковоспламеняющаяся бесцветная жидкость, смешивающаяся с водой в любом соотношении, а также со многими органическими веществами. Температура замерзания – 97,1°C. Метиловый спирт очень ядовит, отравление им приводит к потере зрения, а часто даже к смерти. Пары спирта с воздухом образуют взрывчатые смеси. Концентрационные пределы воспламенения: НПВ – 6%, ВПВ – 34,5%. При взрыве паровоздушных смесей спирта развивается давление до 0,74 МПа. Метиловый спирт энергично реагирует с металлическим натрием, выделяя водород и образуя метилат натрия:



Процесс горения метилового спирта идет по уравнению:



Определённую пожарную опасность представляют водные растворы спирта (табл. 9.2).

Таблица 9.2 – Показатели пожарной опасности водных растворов метилового спирта

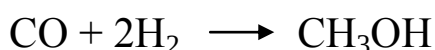
Концентрация, %	Температура, °С		Температурный предел воспламенения, °С	
	вспышки	самовоспламенения	нижний	верхний
85	11	510	10	44
70	18	525	15	49
55	23	545	22	52
40	31	565	30	55
25	46	580	41	62
15	53	600	51	71
10	63	610	60	76
5	Нет	Нет	Нет	Нет

Из данных, приведённых в таблице, видно, что водные растворы, содержащие 25% спирта и более, являются легковоспламеняющимися жидкостями. Это необходимо учитывать при использовании в технологическом процессе водных растворов спирта, а также при его тушении. Аналогичную пожарную опасность представляют водные растворы этилового спирта.

От контакта с сильными окислителями спирт самовозгорается. Это можно наблюдать на опыте. В фарфоровую чашку, опущенную на дно стакана, нальём дымящей азотной кислоты и добавим осторожно из пипетки 5 мл метилового спирта. Происходит энергичное окисление с воспламенением спирта и выделением бурых окислов азота.

Метиловый спирт самовозгорается при контакте с хромовым ангидридом и перекисью натрия. При обычной температуре метиловый спирт не окисляется кислородом воздуха, но при повышенной температуре в присутствии катализатора образуется муравьиный альдегид. При нагревании с серной кислотой метиловый спирт образует диметиловый эфир (температура кипения 23,6°C).

Получение и применение. Получают метиловый спирт в промышленности преимущественно синтезом из окиси углерода и водорода, при нагревании газов до 300-400°C в присутствии катализатора (окиси цинка, окиси хрома и др.) и под давлением 20-30 МПа:



Побочными продуктами синтеза являются метан, диметиловый эфир, муравьиный альдегид и высшие спирты.

Метиловый спирт является сырьём для получения формальдегида (муравьиного альдегида), необходимого в производстве пластических масс – бакелита, карболита и др. Спирт широко применяют как растворитель и как полупродукт для различных синтезов: диметилсульфида, хлористого метила и др.

Многоатомные спирты

Наибольшее применение из многоатомных спиртов нашли этиленгликоль и глицерин. Их некоторые физические свойства и показатели пожарной опасности приведены в таблице 9.3.

Таблица 9.3 – Физические свойства и показатели пожарной опасности спиртов

Спирт	Плотность, г/см ³	Температура, °С				Температурный предел воспламенения, °С	
		Плавления	кипения	вспышки	самовоспламенения	нижний	верхний
Этиленгликоль (CH ₂ OH–CH ₂ OH)	1,114	-15,4	197,8	120	380	112	124
Глицерин (CH ₂ OH–CHОН-CH ₂ OH)	1,261	17,9	290	200	400	158	240

В качестве примера рассмотрим свойства глицерина.

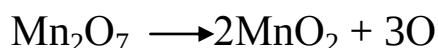
Глицерин

Физические и химические свойства. Глицерин – представитель трёхатомных спиртов. Это бесцветная, густая, сладкая на вкус жидкость, растворяется в воде. Растворы глицерина в воде имеют низкую температуру замерзания. При реакции с окислителями – перманганатом калия (KMnO₄), перекисью натрия (Na₂O₂), хлорной известью [Ca(OC1)₂] – глицерин самовозгорается. Если капнуть несколько капель глицерина на перманганат калия, то через 1 мин глицерин воспламенится.

То, что самовозгорание происходит не сразу, объясняется сложностью процесса взаимодействия. На его первой стадии в результате реакции глицерина с перманганатом образуется марганцовая кислота, которая тут же распадается:



Марганцовый ангидрид – неустойчивое вещество. Он разлагается с выделением атомного кислорода:



Атомный кислород является сильным окислителем и немедленно реагирует с глицерином, вызывая его самовозгорание.

Хранение глицерина с сильными окислителями недопустимо, так как в случае контакта этих веществ может возникнуть пожар.

Аналогично ведёт себя с окислителями и этиленгликоль.

Глицерин реагирует со щелочными металлами, образуя глицераты. С кислотами глицерин образует сложные эфиры (жиры).

При взаимодействии с азотной кислотой в присутствии серной глицерин образует тринитроглицерин, который также является сложным эфиром.

Тринитроглицерин – одно из сильнейших взрывчатых веществ, взрывается от удара, сотрясения, взрыва запала гремучей ртути, в результате саморазложения. Его применяют для приготовления нитроглицериновых порохов и динамитов.

Получение и применение. Глицерин получают в качестве побочного продукта в мыловаренной промышленности, при переработке растительных и животных жиров, являющихся глицеридами высших жирных кислот.

Освоен промышленный способ получения синтетического глицерина из пропилена, который содержится в газах крекинга нефти.

Глицерин в основном используют для производства тринитроглицерина и глифталевых смол (глифталей). Глифтали характеризуются высокой теплостойкостью, неплавкостью и хорошими диэлектрическими свойствами, их широко применяют в производстве слюдяной изоляции – так называемых миканитов. Ввиду большой вязкости, маслянистой консистенции и устойчивости к холоду глицерин используют при изготовлении мазей и паст, жидкостей для гидравлических прессов, антифризов – незамерзающих жидкостей, применяемых для охлаждения двигателей внутреннего сгорания.

Глицерин нашёл широкое применение в парфюмерной промышленности, а благодаря сладковатому вкусу и большой вязкости и в ликероводочной промышленности.

Простые эфиры

Простыми эфирами называют органические вещества, молекулы которых состоят из двух углеводородных радикалов, соединённых посредством атома кислорода.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{--O--C}_2\text{H}_5$ – диэтиловый эфир

$\text{CH}_3\text{--O--C}_3\text{H}_7$ – метилпропиловый эфир

$\text{C}_2\text{H}_5\text{--O--C}_3\text{H}_7$ – этилпропиловый эфир.

Если радикалы различны, простые эфиры называются смешанными.

Простые эфиры – нереакционноспособные вещества. Они не изменяются при нагревании с водой, щелочами и разбавленными кислотами. В отличие от спиртов, не вступают во взаимодействие со щелочными металлами.

В качестве примера рассмотрим свойства диэтилового эфира.

Диэтиловый эфир

Физические и химические свойства. Диэтиловый эфир (называемый также серным и медицинским) представляет собой бесцветную подвижную жидкость с температурой кипения 35,6°C, замерзания -117°C. Эфир плохо растворим в воде (1 объём эфира растворяется в 10 объёмах воды), легче воды (плотность по отношению к воде составляет 0,714) и имеет специфический запах. Диэтиловый эфир чрезвычайно склонен к электризации. Разряды статического электричества могут возникнуть особенно в момент переливания или слива эфира и послужить причиной его воспламенения. Устройство надежного заземления аппаратов или ёмкостей с находящимся в них эфиром может исключить накопление зарядов статического электричества.

Пары эфира почти в 2,5 раза тяжелее воздуха и образуют с ним взрывчатые смеси. Концентрационные пределы воспламенения: НПВ – 1,7%, ВПВ – 49,0%. При работе с эфиром надо всегда помнить, что его пары могут распространяться на значительные расстояния, сохраняя при этом способность к горению. Поэтому основной мерой предосторожности при обращении с эфиром является удаление его от открытого огня или других каких бы то ни было источников воспламенения.

Температура вспышки диэтилового эфира 45°C, а температура самовоспламенения – 164°C. При поджигании эфир горит синеватым пламенем с выделением большого количества тепла:



При воспламенении эфира пламя его быстро увеличивается, так как верхний слой его быстро нагревается до температуры кипения.

При горении эфир прогревается вглубину. Скорость роста прогретого слоя составляет 45 см/ч, а скорость выгорания его со свободной поверхности – 30 см/ч.

Эфир самовозгорается при контакте с сильными окислителями: хлором, озоном, перекисью натрия, азотной кислотой, со смесью перманганата калия и серной кислоты, хлората калия и серной кислоты.

При продолжительном хранении эфир постепенно окисляется за счёт кислорода воздуха, образуя перекисные соединения, весьма неустойчивые. Они часто служат причиной сильных взрывов при неосторожной работе с эфиром.

Примером этих соединений может служить перекись диэтила $\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—O—C}_2\text{H}_5$.

Образование перекисных соединений активизируется под действием света. Поэтому хранят диэтиловый эфир в стальных цистернах или бочках либо в стеклянных бутылках оранжевого цвета. Для удаления перекисей в эфир добавляют сульфат железа (II) FeSO_4 , который окисляется образующимися перекисями до $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, а затем эфир отгоняют.

Получение и применение. Диэтиловый эфир получают из этилового спирта путём его нагревания в смеси с концентрированной серной кислотой. Эфир является хорошим растворителем органических веществ, его применяют для извлечения масла из семян, для чистки тканей, как растворитель нитроцеллюлозы, при изготовлении порохов, коллодия. При вдыхании паров эфира происходит полная анестезия, вследствие чего эфир применяют для наркоза при хирургических операциях.

9.2 Альдегиды и кетоны

Альдегиды

Альдегидами называют органические вещества, в молекулах которых содержится альдегидная группа. Альдегиды образуются при окислении первичных спиртов. Некоторые физические свойства и показатели пожарной опасности наиболее распространённых альдегидов приведены в таблице 9.4.

В качестве примера рассмотрим свойства уксусного альдегида.

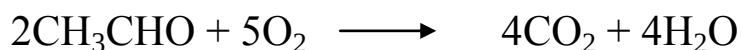
Уксусный альдегид (ацетальдегид)

Физические и химические свойства. Уксусный альдегид — чрезвычайно летучая, легковоспламеняющаяся жидкость с резким запахом, хорошо растворимая в воде, спирте и многих других органических растворителях. Вдыхание паров уксусного альдегида вызывает учащенное сердцебиение и раздражение слизистой оболочки глаз, носа и дыхательных путей. Острое отравление ацетальдегидом может привести к воспалению лёгких и плевры.

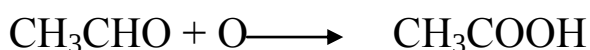
Предельно допустимая концентрация паров уксусного альдегида в воздухе производственных помещений — 5 мг/м^3 .

Ацетальдегид легко полимеризуется, образуя при этом паральдегид – жидкость с температурой кипения, равной 124°C и температурой плавления – 12°C. Этим свойством альдегида (свойством превращаться в паральдегид) пользуются для его перевозки и хранения. На месте потребления паральдегид деполимеризуют нагреванием, получая уксусный альдегид.

При поджигании ацетальдегид горит светящимся пламенем:



Хранят уксусный альдегид в ледниках, а транспортируют в термопосуде. Уксусный альдегид легко окисляется, превращаясь в уксусную кислоту CH_3COOH :



Присоединяя водород, ацетальдегид превращается в этиловый спирт:



Таблица 9.4 – Физические свойства и показатели пожарной опасности альдегидов

Альдегид	Плотность, г/см ³	Температура, °C			Предел воспламенения, объёмных процентов	
		Кипения	Само- воспла- менения	вспыш- ки	нижний	верхний
Муравьиный (CH_2O)	0,815 (в жидком состоянии)	-21	430		7	73
Уксусный (CH_3CHO)	0,780	20,2	185	- 38	4	55
Пропионовый ($\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$)	0,807	48,8		- 9	2,9	17
Масляный ($\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$)	0,817	75,7	230	-7	-	-

Получение и применение. Уксусный альдегид получают из ацетиленов, присоединяя к нему воду. Для этого смесь ацетиленов с парами воды пропускают над катализаторами (окислы металлов, ванадиевоокислый цинк) при 400°С.

Уксусный альдегид имеет большое значение как сырьё для производства многих химических продуктов: уксусной кислоты, этилового спирта, эфира и т.д. Кроме того, ацетальдегид применяют как полупродукт в производстве красителей, лекарственных и душистых веществ.

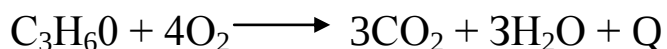
Ацетальдегид образует с фенолом и белковыми веществами синтетические смолы, перерабатываемые в различные пластические массы. В такие же реакции вступает и формальдегид.

Кетоны

При окислении вторичных спиртов образуются кетоны. Например, при окислении вторичного пропилового спирта получается диметилкетон (ацетон). В качестве примера рассмотрим свойства ацетона.

Ацетон

Физические и химические свойства. Ацетон – бесцветная, легко воспламеняющаяся жидкость с характерным эфирным запахом. Температура кипения его равна 56,1°С, температура плавления – 94,3°С, плотность – 0,79 г/см³. Ацетон хорошо растворяется в воде, спиртах, эфирах, минеральных и растительных маслах, скипидаре и других веществах, является хорошим растворителем ацетилцеллюлозы, смол и жиров. Пары ацетона ядовиты, в два раза тяжелее воздуха и образуют с ним взрывчатые смеси. Концентрационные пределы воспламенения: НПВ – 22%, ВПВ – 13%. Температурные пределы воспламенения ацетона: НПВ – 20°С, ВПВ – 6°С. При наличии источника воспламенения ацетон легко воспламеняется и горит светящимся пламенем:



При горении ацетон прогревается вглубину, образуя гомотермический слой; скорость роста прогретого слоя – 60 см/ч. Температура прогретого слоя достигает 56°С, скорость выгорания ацетона со свободной поверхности – 20 см/ч.

Определённую пожарную опасность представляют водные растворы ацетона, так как при наличии только 10 весовых процентов ацетона в водном растворе последний является легковоспламеняющейся жидкостью с температурой вспышки 11°C. Это свойство ацетона необходимо учитывать при использовании его водных растворов в технологическом процессе, а также при тушении горящего ацетона в резервуарах.

Ацетон самовозгорается при контакте с сильными окислителями: перекисью натрия, хромовым ангидридом, смесью серной кислоты с перманганатом калия или с бертолетовой солью (KClO_3) и др. Температура самовоспламенения ацетона равна 465°C, теплота сгорания – 7384 ккал/кг. В присутствии щелочи он реагирует с йодом, хлором и бромом с образованием соответственно йодоформа, хлороформа и бромформа.

При действии ультрафиолетовых лучей ацетон разлагается на этан и окись углерода.

Ацетон – один из самых широко используемых растворителей. Его применяют в производстве лаков, бездымного пороха, хлороформа, йодоформа, искусственных красок, при изготовлении органического стекла, в производстве киноплёнок, целлулоида и др. Он служит сырьём для получения синтетического каучука, индиго, сульфанола, находит применение в производстве кожи, для обезжиривания шерсти и меха. Чистый ацетон используют при экстрагировании пищевых продуктов, витаминов и лекарственных веществ, а также в качестве растворителя для хранения ацетилен. Его можно применять как добавку к моторному топливу для повышения октанового числа.

9.3 Сложные эфиры

Сложными эфирами называют органические вещества, молекулы которых состоят из углеводородных радикалов (остатков спиртов) и кислотных остатков, соединённых посредством атома кислорода.

Сложные эфиры можно рассматривать как продукт взаимодействия спиртов и карбоновых кислот. Например, при взаимодействии уксусной кислоты с этиловым спиртом получается сложный уксусно-этиловый эфир (этилацетат).

Физические свойства и показатели пожарной опасности некоторых сложных эфиров приведены в таблице 9.5. Сложные эфиры широко применяют в парфюмерной и пищевой промышленности (для

придания запаха при приготовлении мыла, духов, эссенций, лимонадов и т.д.) и как растворители жиров, смол и нитроклетчатки. В качестве примера рассмотрим свойства этилацетата.

Этилацетат

Физические и химические свойства. Этилацетат – жидкость с приятным ароматным запахом, легко испаряется, плохо растворяется в воде. С воздухом этилацетат образует взрывчатые смеси. Концентрационные пределы воспламенения: НПВ – 3,55%, ВПВ – 16,8%. Эфир способен к электризации. Этилацетат самовозгорается в контакте с хромовым ангидридом (CrO_3), с перекисью натрия (Na_2O_2) в присутствии воды, с перманганатом калия (KMnO_4), хлоратом калия (KClO_3) в присутствии серной кислоты. На воздухе горит светящимся пламенем с выделением значительного количества тепла. Важнейшим химическим свойством сложных эфиров является разложение их водой на кислоту и спирт. Эта реакция сложного эфира с водой называется гидролизом, или омылением. Если этилацетат нагревать с водой в присутствии минеральной кислоты или щёлочи, то образуются уксусная кислота и этиловый спирт.

Таблица 9.5 – Физические свойства и показатели пожарной опасности сложных эфиров

Эфир	Плотность, г/см ³	Температура, °С			Температурный предел воспламенения, °С	
		кипения	вспышки	самовоспл.	нижний	верхний
Метилацетат ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$)	0,927	57,3	-15	470	-15	10
Этилацетат ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$)	0,884	77,1	2	400	1	31
Пропилацетат ($\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7$)	0,887	101,3	-	450	-	-
Бутилацетат ($\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$)	0,870	126,1	29	421	25	57
Амилацетат ($\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$)	0,877	148,4	25	360	20	58

Получение и применение. Этилацетат получают при нагревании смеси этилового спирта с уксусной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты (реакция этерификации):

Эфиры уксусной кислоты хранят в стеклянных сосудах емкостью 15-20 кг, установленных в корзины с древесной стружкой, бочках, цистернах.

Жиры

Жиры (глицериды) представляют собой сложные эфиры трёхатомного спирта – глицерина и карбоновых кислот.

Жиры бывают животного и растительного происхождения. Растительные жиры называются маслами. Большая часть глицеридов в природных жирах представляет собой эфиры:

трипальмитинат $(C_{15}H_{31}COO)_3C_3H_5$ – глицерид пальмитиновой кислоты;

тристеарат $(C_{17}H_{35}COO)_3C_3H_5$ – глицерид стеариновой кислоты;

триолеинат $(C_{17}H_{33}COO)_3C_3H_5$ – глицерид олеиновой кислоты и т.д.

Жиры играют важную роль как питательные вещества, а также имеют большое техническое значение.

Физические и химические свойства. Все жиры – легче воды (их плотность – 0,90-0,95 г/см³) и нерастворимы в ней. Жиры растворяются во многих органических растворителях (бензине, эфире, сероуглероде, четыреххлористом углероде и др.). Растворимость их в органических веществах используют, например, при извлечении масел из семян.

Все жиры являются горючими веществами. При горении их выделяется большое количество тепла: 1 г жира при горении даёт 9300 кал.

Масла и некоторые животные жиры склонны к самовозгоранию при определенных условиях. Для оценки способности масел к самовозгоранию необходимо знать количество ненасыщенных связей, что оценивают йодным числом. Чем больше йодное число, тем больше в масле непредельных соединений, а, следовательно, оно будет более склонно к самовозгоранию.

Практика показывает, что способны самовозгораться масла с йодным числом выше 50. Ниже приведены йодные числа масел и жиров.

Масла		Жиры	
Льняное	175-192	Рыбий	165-185
Подсолнечное	122-142	Тюлений	122-162

Конопляное	150-170	Моржовый	168
Хлопковое	100-120	Дельфиновый	130-140
Соевое	114-139		
Касторовое	82-86		
Коровье	25-47		

При нагревании с водой жиры разлагаются на глицерин и соответствующие кислоты. Жидкие жиры (масла) на воздухе способны окисляться, превращаясь при этом в твердые вещества.

9.4 Нитросоединения

Нитросоединениями называют органические вещества, молекулы которых содержат одну или несколько групп $-\text{NO}_2$, причём атом азота непосредственно связан с атомом углерода.

Нитросоединения получают реакцией нитрования углеводородов. Например, в результате нитрования метана в присутствии серной кислоты получают нитрометан. Нитрованием ароматических соединений получают нитросоединения ароматического ряда, которые являются важными техническими продуктами (нитробензол, тринитротолуол и др.).

В качестве примера рассмотрим свойства нитробензола и тринитротолуола.

Нитробензол

Физические и химические свойства. Нитробензол представляет собой желтоватую жидкость плотностью $1,2 \text{ г/см}^3$, имеет запах горького миндаля, в воде не растворяется, хорошо растворяется в серной кислоте с выделением тепла, ядовит. Температура кипения нитробензола $210,9^\circ\text{C}$, температура плавления $5,7^\circ\text{C}$, температура вспышки 90°C , температура самовоспламенения 495°C .

Нитробензол не обладает взрывчатым свойством. При поджигании нитробензол горит, при этом выделяется большое количество тепла. Нитробензол получают из бензола, действуя смесью азотной и серной кислот. Реакция протекает с выделением значительного количества тепла, поэтому реакционный сосуд постоянно охлаждают. В промышленности реакцию нитрования проводят в специальных аппаратах-нитраторах. В значительных количествах нитробензол применяют для получения анилина, который является исходным сырьём для получения красителей. Нитробензол применяют также

для получения авиационных масел и взрывчатого вещества динитробензола.

Тринитротолуол

Физические и химические свойства. Тринитротолуол $[C_6H_2(NO_2)_3CH_3]$, или тол) представляет собой твёрдое кристаллическое вещество желтого цвета, плотностью $1,66 \text{ г/см}^3$, с температурой плавления 81°C , температурой самовоспламенения $290\text{-}295^\circ\text{C}$. В холодной воде тринитротолуол не растворяется, хорошо растворяется в спирте, бензоле, толуоле, ацетоне и др. Тринитротолуол является сильным взрывчатым веществом.

При длительном нагревании тринитротолуол окисляется азотной кислотой. С металлами тринитротолуол не взаимодействует, но со щелочами образует взрывчатые соединения, более реакционноспособные, чем он сам. Химическая стойкость его высокая, даже при длительном нагревании при температурах до 130°C . Заметное разложение происходит лишь при температурах выше 150°C . При поджигании на воздухе тринитротолуол горит сильно коптящим пламенем, при определённых условиях горение тринитротолуола может перейти в детонацию (взрыв).

Получение и применение. Тринитротолуол получают нитрованием толуола $C_6H_5CH_3$. Эту реакцию проводят в три стадии, при которых в молекулу толуола вводят последовательно сначала первую, затем вторую и третью нитрогруппы.

Сочетание таких свойств, как большая стойкость, малая чувствительность к внешним воздействиям, отсутствие взаимодействия с металлами, нерастворимость в воде, достаточная мощность взрыва (т.е. образование большого количества газообразных веществ при разложении), сделало тринитротолуол основным бризантным взрывчатым веществом. В настоящее время тротил широко применяют для наполнения артиллерийских снарядов, мин, торпед, авиабомб, ручных и противотанковых гранат. Температура взрыва тринитротолуола составляет 2800°C . Для снаряжения боеприпасов тротил применяют как самостоятельно, так и в виде сплавов и смесей с другими взрывчатыми веществами. Наиболее широко в военное время применяют смеси аммонийной селитры с толем – аммотолы с содержанием тола от 10 до 60%. Для строительных и горнорудных подрывных работ тротил применяют в виде шашек (толовые шашки).

Продуктами неполного нитрования толуола являются мононитротолуол и динитротолуол. Мононитротолуол – жидкость красно-коричневого цвета, не растворимая в воде, хорошо растворимая в горячих щелочах и большинстве органических растворителей, хорошо растворяет ди- и тринитротолуол.

Динитротолуол – твёрдое вещество желтоватого цвета с температурой плавления около 70°C , плохо растворяется в воде и тяжелее её, очень хорошо растворяется в мононитротолуоле и других органических растворителях. Его можно применять как составную часть различных взрывчатых веществ. Самостоятельно как взрывчатое вещество динитротолуол не используют.

9.5 Сложные эфиры азотной кислоты

Азотная кислота образует с многоатомными спиртами (этиленгликолем, глицерином, клетчаткой и др.) сложные эфиры.

Нитроглицерин

Физические и химические свойства. Нитроглицерин – густая, бесцветная, маслянистая жидкость плотностью $1,6\text{ г/см}^3$, вязкость его в 2,5 раза больше вязкости воды, но меньше вязкости глицерина. Он отличается высокой растворимостью в большинстве органических растворителей: метиловом спирте, ацетоне, эфире, амилацетате, бензоле, толуоле, ксилоле, нитробензоле и т.д. В воде нитроглицерин растворяется плохо.

Нитроглицерин сам является хорошим растворителем нитросоединений и нитроклетчатки. Совершенно чистый, свободный от малейших следов кислоты нитроглицерин в обычных условиях является довольно устойчивым соединением. В присутствии кислот медленно разлагается даже при комнатной температуре. Водные растворы щелочей легко разлагают нитроглицерин с образованием нитратов и нитритов. При быстром нагревании до 180°C нитроглицерин взрывается.

При атмосферном давлении устойчивого горения нитроглицерина при поджигании не происходит. При поджигании он даёт только местную вспышку, сопровождающуюся расплескиванием нитроглицерина. Однако нитроглицерин при ударе и трении способен взорваться, поэтому в свободном виде его перевозить не разрешается.

Нитроглицерин способен к переохлаждению при понижении температуры. Во время затвердевания возможно образование двух форм нитроглицерина: одна форма затвердевает при $2,1^{\circ}\text{C}$, а другая – при $13,2^{\circ}\text{C}$.

Нитроглицерин получается при взаимодействии глицерина со смесью азотной и серной кислот. Реакцию этерификации проводят при температуре не выше 25°C. Полученный нитроглицерин промывают в свинцовых баках теплой водой и 2%-м содовым раствором. Промытый нитроглицерин фильтруют через фланель и по специальному трубопроводу переводят в свинцовые баки для хранения.

Ввиду большой чувствительности к различным механическим воздействиям нитроглицерин как самостоятельное взрывчатое вещество в технике не используют. Из нитроглицерина готовят нитроглицериновые пороха и динамиты. В очень малых дозах нитроглицерин применяют как лекарственное вещество.

Нитроклетчатка

Физические и химические свойства. Нитроклетчатка (нитрат целлюлозы) – сложный эфир клетчатки и азотной кислоты. Клетчатка (целлюлоза) является основой всякого вида растений, а потому чрезвычайно распространена в природе. Древесина различных пород деревьев содержит около 50-60% целлюлозы, волокна хлопчатника – около 92-93% клетчатки. Лён, пенька также в основном состоят из целлюлозы. Целлюлоза по химической природе относится к классу углеводов и является высокомолекулярным соединением – молекулярный вес – до 500000. Молекула целлюлозы состоит из остатков глюкозы $C_6H_{10}O_5$. Формула целлюлозы имеет вид $(C_6H_{10}O_5)_n$ (где n – число глюкозных остатков).

По внешнему виду нитроклетчатка почти не отличается от обычной целлюлозы, она имеет белый или слегка желтоватый цвет и волокнистое строение, плотность нитроклетчатки в среднем равна 1,6 г/см³. Нитроцеллюлоза не растворима ни в холодной, ни в горячей воде, поэтому её можно продолжительное время промывать водой в процессе производства.

Получение и применение. Получают нитроклетчатку действием на целлюлозу смеси азотной и серной кислот. В результате этой реакции образуются нитраты целлюлозы. Степень замещения гидроксильных групп целлюлозы остатками азотной кислоты определяется по содержанию азота в нитроклетчатке. Предельное содержание азота в нитроклетчатке может достигать 14,14%. Для производства высококачественной нитроклетчатки применяют чистую целлюлозу, полученную из растительного сырья путём специальной химической обработки.

Практически различают следующие виды нитроклетчатки:

- коллоксилин, содержащий 11,5-12% азота, полностью растворимый в смеси спирта с эфиром;
- пироксилин № 2, содержащий 12,05-12,4% азота, растворимый в смеси спирта и эфира не менее чем на 90%;
- пироколлодий Менделеева, содержащий 12,45% азота, растворимый в смеси спирта с эфиром не менее чем на 95%;
- пироксилин № 1, содержащий 13,0-13,5% азота, растворимый в смеси спирта с эфиром на 5-10%.

Широкое применение в промышленности нашёл пироксилин, на основе которого получают порох.

Способ получения бездымного пороха в России был изобретен Менделеевым.

Пироксилин является взрывчатым веществом (бризантным), в сухом состоянии может взрываться от удара и трения. В небольших количествах сгорает спокойно, в количестве выше 200 кг горение заканчивается взрывом. Во влажном состоянии (20-30% влажности) пироксилин представляет собой совершенно безопасное вещество плотностью около $1,65 \text{ г/см}^3$, с температурой самовоспламенения $160-180^\circ\text{C}$. Пироксилин способен при длительном хранении разлагаться с выделением тепла. Механизм разложения сводится в основном к отщеплению азотной кислоты, сопровождающемуся разогревом. Разложение ускоряется в присутствии примесей сульфозэфиров, нитратов целлюлозы и нитратов продуктов гидролиза целлюлозы. При действии света, особенно ультрафиолетовых лучей, пироксилин разлагается.

При взрыве пироксилин разлагается с выделением газов другого состава. Сухой пироксилин электризуется при трении, но теряет это свойство уже при незначительном содержании воды.

Целлулоид

Физические и химические свойства. Целлулоид представляет собой твёрдый раствор нитроклетчатки и камфоры в соотношении 2:1. Это прозрачная масса, твёрдая при обычной температуре и размягчающаяся при нагревании. Целлулоид нерастворим в холодной и в горячей воде. В тонких пластинах он гибок и эластичен. Плотность целлулоида $1,34-1,4 \text{ г/см}^3$. На морозе целлулоид становится хрупким и ломким, но при нагревании хрупкость и ломкость исчезают.

Целлулоид в горячем состоянии хорошо штампуются и вальцуются, а в холодном состоянии хорошо обрабатывается на различных станках. Целлулоид не проводит электричество, поэтому при трении он сильно электризуется. На целлулоид не действуют слабые растворы кислот и щелочей, однако концентрированные кислоты вызывают немедленную реакцию.

Целлулоид хорошо растворяется в ацетоне, бутиловом спирте, амилацетате и других органических растворителях.

Целлулоид является огнеопасным материалом. Температура самовоспламенения целлулоида не превышает 200°C , она может снижаться после длительного хранения из-за улетучивания камфоры. Целлулоид сгорает с большой скоростью. При горении образуется большое пламя. Так, 70 г целлулоида дают факел высотой 1 м, 100 г – 2 м. При горении большого количества целлулоида высота факела может достигать 25 м (температура пламени – до 1700°C). При сгорании целлулоида выделяется большое количество газообразных продуктов. Так, при сгорании 1 кг целлулоида при 1100°C и нормальном давлении (760 мм рт. ст.) выделяется около 4 м^3 газообразных продуктов.

Большое содержание кислорода в целлулоиде способствует его горению при малом доступе воздуха.

Разогретый целлулоид разлагается без доступа воздуха. При неполном сгорании выделяются газообразные продукты разложения, способные образовывать с воздухом взрывчатые смеси; в состав продуктов разложения входят такие отравляющие и горючие вещества, как окись азота (NO), двуокись азота (NO_2), окись углерода (CO), синильная кислота (HCN). Объём газа, выделяющегося при разложении целлулоида, зависит от температуры. С повышением температуры увеличиваются объём и давление газов.

Огнегасительными средствами для целлулоида являются вода, четырёххлористый углерод, двуокись углерода, песок. Вода может быть применена в виде сильных компактных струй (под давлением 5 атм и более), в сильно распыленном состоянии или в виде пара.

Получение и применение. Целлулоид получают из коллоксилина, к которому добавляют пластификаторы (дибутилфталат, камфору, касторовое масло и т.д.), пигменты и красители в присутствии растворителей.

Целлулоид применяют для остекления измерительных приборов, изготовления планшетов, угольников, линеек, клавиатуры, музы-

кальных инструментов и пишущих машинок, игрушек и различных галантерейных товаров.

Вопросы для самопроверки

1. Какие органические вещества называют спиртами?
2. Как называется спирт с формулой CH_3OH ?
3. Перечислить названия спиртов: CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$.
4. Общие свойства спиртов.
5. Что образует метиловый спирт при нагревании с серной кислотой?
6. Из чего получают метиловый спирт в промышленности?
7. Почему самовозгорание глицерина происходит не сразу?
8. Что образуется из глицерина при взаимодействии с азотной кислотой в присутствии серной?
9. Для чего применяют тринитроглицерин?
10. Что представляет собой диэтиловый эфир, где применяется?
11. Что происходит при продолжительном хранении диэтилового эфира?
12. Какого происхождения бывают жиры?
13. Критерии самовозгораний масел.
14. Нитросоединениями называют органические вещества, молекулы которых содержат одну или несколько групп – чего?
15. Обладает ли нитробензол взрывчатым свойством?
16. Что представляет собой тринитротолуол $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{CH}_3]$?
17. Что происходит с тринитротолуолом при поджигании на воздухе?
18. При быстром нагревании до 180°C нитроглицерин загорается или взрывается?
19. При атмосферном давлении устойчивое горение нитроглицерина при поджигании (происходит или не происходит)?
20. От чего взрывается нитроглицерин?
21. Что готовят из нитроглицерина?
22. Как получают нитроклетчатку?
23. Виды нитроклетчатки.

10 ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС

10.1 Пластические массы на основе полимеризационных смол

Пластическими массами называют материалы, полученные на основе полимеров, содержащие различные добавки и способные под влиянием температуры и давления формоваться, становиться пластичными. В состав пластических масс, кроме полимера, входят наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, красители, отвердители, смазывающие вещества и др.

В качестве наполнителей применяют порошкообразные, волокнистые и листообразные горючие и негорючие вещества. Содержание наполнителя в пластмассах – 30-70%.

К порошкообразным наполнителям относятся вещества минерального происхождения – кварцевая мука, мел, тальк и другие измельчённые материалы. Эти наполнители придают пластмассе теплостойкость, кислотостойкость, увеличивают твёрдость, а также удешевляют пластмассу и повышают её долговечность, что особенно важно для пластмасс, применяемых в строительстве.

Волокнистые наполнители – асбестовое волокно, хлопковые очёсы, древесное волокно, стеклянное волокно – также увеличивают прочность пластмасс и снижают их хрупкость, повышают теплостойкость (например, асбестовое волокно, короткое стеклянное волокно).

Листообразными наполнителями для пластических масс являются бумага, хлопчатобумажная и стеклянная ткани, асбестовый картон и древесный шпон.

Пластификаторы вводят в пластические массы для увеличения их эластичности. Кроме того, пластификаторы улучшают другие свойства полимеров – морозостойкость, огнестойкость, стойкость к действию ультрафиолетового света, а также облегчают условия переработки. Пластификаторы должны совмещаться с полимером, быть химически инертными и малолетучими. В качестве пластификаторов в пластических массах применяют главным образом сложные эфиры различных кислот, а также низкомолекулярные полиэфиры.

Стабилизаторы – вещества, которые вводят в пластмассы для повышения их стойкости к действию тепла, света, кислорода воздуха и т.д., т.е. для замедления старения полимера, протекающего при переработке и эксплуатации. В качестве стабилизаторов применяют большое число органических и металлоорганических соединений.

Красители и пигменты придают пластическим массам определённый цвет. Они должны иметь живые тона, не давать грязноватого оттенка, обладать химической стабильностью. В качестве красителей применяют такие органические красители, как нитрозин, пигмент жёлтый, хризондин, в качестве пигментов – охра, мумию, сурик, умбру, ультрамарин, окись хрома, белила.

Отвердители вводят в некоторые полимеры для перевода их в неплавкое и нерастворимое состояние. В качестве отвердителей применяют различные перекиси и гидроперекиси, третичные амины, ангидриды различных кислот и др. В ряде случаев для сокращения времени отверждения применяют ускорители отверждения.

Смазывающие вещества вводят в пластические массы для предотвращения прилипания к прессформам (олеиновая кислота, стеарин и др.).

Полимерами называются высокомолекулярные вещества с молекулярным весом от 10 000 до нескольких миллионов, молекулы которых состоят из многократно повторяющихся одинаковых звеньев. Такие молекулы обычно называют макромолекулами. Длина макромолекул может достигать 10 000-40 000 Å (ангстрем).

Полимеры получают тремя методами: полимеризацией, поликонденсацией и полимераналогичными превращениями. Последний метод позволяет получать новые высокомолекулярные соединения из готовых полимеров.

Полимеризацией называется реакция последовательного присоединения молекул мономера к активному центру растущей макромолекулы. Полимеризация молекулы не сопровождается выделением побочных продуктов, и макромолекулы имеют тот же элементный состав, что и исходный мономер.

Скорость полимеризации зависит от температуры, давления, количества инициаторов (а в случае ионной полимеризации – от химической природы катализатора). Пространственные полимеры характеризуются следующими особенностями.

1. В органических растворителях, как правило, не растворяются.
2. При нагревании плавятся, с трудом могут формоваться. При повторном нагревании не переходят в расплавленное состояние.

3. Под действием постороннего источника зажигания разлагаются, обугливаются. Продукты разложения образуют с воздухом горючие смеси, которые воспламеняются и способны гореть в основном в присутствии постороннего источника зажигания. Некоторые полимеры пространственного строения являются трудно воспламеняющимися.

Полимеры, макромолекулы которых состоят из звеньев одного и того же состава, называются гомополимерами. Полимеры, макромолекулы которых состоят из разнотипных звеньев, носят название сополимеров.

В основном все полимеры под действием источника зажигания плавятся, разлагаются, продукты разложения в смеси с воздухом образуют горючие смеси, которые воспламеняются и горят. Температура воспламенения полимеров – выше 200°C , температура самовоспламенения – выше 400°C . Теплота сгорания полимеров составляет более 7500 ккал/кг. В условиях пожара температура горения полимеров может достигать 1300°C . Смеси пыли полимеров с воздухом – взрывоопасны.

Сополимеры, в основном, более пожароопасны, чем полимеры, особенно, если компоненты их представляют большую пожарную опасность, чем основной полимер.

Продукты разложения полимеров токсичны. В состав продуктов разложения входят синильная кислота (HCN), окись углерода (CO), окислы азота (NO , NO_2), хлористый водород (HCl) и др.

4. Полимеры плохо смачиваются водой, поэтому при их тушении желательно применять смачиватели.

Свойства наиболее часто встречающихся полимеров и сополимеров приведены в таблицах 10.1 и 10.2.

Если в состав пластических масс входят негорючие компоненты (асбест, стеклянное волокно, тальк), то пожарная опасность таких пластических масс снижается. Добавление в состав пластических масс горючих веществ (бумаги, ткани, древесной муки и др.) повышает их пожарную опасность. В условиях пожара пластические массы на основе полимеризационных смол размягчаются, плавятся, воспламеняются и горят.

**Таблица 10.1 – Физические свойства и показатели
пожарной опасности полимеров**

Полимер	Агрегатное состояние	Плотность, кг/м ³	Температура, °С			Теплота сгорания, ккал/кг
			плавления	воспламенения	самовоспламенения	
Полистирол	Твёрдое прозрачное кристаллическое вещество	1040-1070	200-300			9960
Поликапролактam (полиамид 6)	Твёрдое роговидное вещество	1113	215-220	395	440	7337
Полиэтилен (низкого давления)	Твёрдое вещество матового цвета	940-960	300	306	417	11135
Полиметил-метакрилат (органическое стекло)	Твёрдое прозрачное кристаллическое вещество	1180	200	214	439	6621

Рассмотрим свойства, характеризующие пожарную опасность пластических масс, полученных на основе полиэтилена, полистирола и поливинилхлорида.

Пластические массы на основе полиэтилена представляют собой твёрдые, белые, роговидные вещества, устойчивые к действию растворителей и концентрированных кислот; они являются хорошими диэлектриками.

Температура плавления – около 300°С. При температуре, выше 100°С, происходят их окисление и изменение физико-химических свойств. Для замедления процессов старения добавляют от 1 до 10% стабилизаторов (фенолы, ароматические диамины). Пластические массы на основе полиэтилена горят светящимся пламенем. Температура воспламенения – выше 300°С, температура самовоспламенения – выше 400°С.

Таблица 10.2 – Физические свойства и показатели пожарной опасности сополимеров

Сополи- мер	Пло- тость кг/м ³	Раз- мер час- тиц, мк	Температура, °С			НКПВ	Минимальное взрывоопасное содержание кислорода, %
			плавления	воспламенения	самовоспламенения		
Стирол, акрило- нитрил и бутадиен- нитриль- ный каучук	1020	250	260- 280	290	465	28	9
Стирол, акрило- нитрил и метилме- такрилат	1100	250	220	296	465	25	10
Стирол с метилме- такрила- том (МС)	1140	250	240	285	442	25	13
Этилен и пропилен (СЭП)	930– 940	250	300– 400	316	403	37,5	8

В условиях пожара выделяется большое количество тепла. Теплота сгорания – выше 11135 ккал/кг. При нагревании они деполимеризуются с выделением горючих газообразных продуктов, которые с воздухом могут образовывать взрывоопасные смеси. Продукты деполимеризации – токсичны. Пыль полимера образует с воздухом взрывоопасные смеси с НКПВ = 12,6 г/м³. Температура самовоспламенения аэровзвеси 800°С, максимальное давление при взрыве пылевоздушных смесей равно 560 МПа. Полиэтилен применяют при изготовлении труб, плёнок, электроизоляционных и других материалов.

Пластические массы на основе полистирола представляют собой твёрдые, прозрачные и хрупкие вещества, растворимые в бензоле, толуоле и других ароматических углеводородах, являются хорошими диэлектриками.

С целью уменьшения хрупкости проводят сополимеризацию полистирола с каучуком. В этом случае получают ударопрочное вещество. Температура плавления и воспламенения – выше 200°C, температура самовоспламенения – выше 400°C. Горят сильно коптящим пламенем. В условиях пожара выделяется большое количество тепла. Теплота сгорания – выше 9000 ккал/кг. Пыль полистирола с воздухом взрывоопасна (НКПВ = 15 г/м³). Температура самовоспламенения аэрозвеси равна 488°C. Максимальное давление при взрыве пылевоздушных смесей равно 650 кПа. Осевшая пыль – пожароопасна. Температура тления равна 200°C. Полистирол применяют в строительстве для изготовления ванн, раковин, деталей холодильников, облицовочных плиток, теплоизоляционных материалов (пенопласты), в электротехнической промышленности, широко применяют в быту.

Пластические массы на основе поливинилхлорида представляют собой твёрдые, прозрачные вещества. Плотность их – 1400 кг/м³, они не растворяются в щелочах, кислотах и большинстве органических растворителей, хорошие диэлектрики. Температура размягчения 80-100°C. При температуре 120-150°C разлагаются. При нагревании вспучиваются, обугливаются с выделением хлористого водорода (НС1). Температура воспламенения 1100°C. Пыли поливинилхлорида с воздухом – взрывоопасны (НКПВ = 100 г/м³). Температура самовоспламенения аэрозвеси – 500°C. Максимальное давление при взрыве пылевоздушных смесей равно 280 кПа. Пластические массы на основе поливинилхлорида выпускают без пластификатора (винипласт) и с пластификатором (пластикат). В качестве пластификатора чаще всего добавляют дибутилфталат и трикрезилфосфат. На основе поливинилхлоридных пластмасс изготавливают линолеум, искусственную кожу, клеёнку, трубы, травильные ванны, баки аккумуляторов и др.

10.2 Пластические массы на основе поликонденсационных смол

Поликонденсацией называется процесс соединения нескольких молекул би-, три- или полифункциональных мономеров, сопровож-

дающийся выделением продуктов: воды, аммиака, хлористого водорода и др. В отличие от продуктов полимеризации элементарный состав поликонденсационного полимера не совпадает с элементарным составом исходных веществ.

Процесс поликонденсации, в котором участвуют однородные молекулы, называется гомополиконденсацией, разнородные – гетерополиконденсацией.

При взаимодействии бифункциональных мономеров, как правило, образуются линейные полимеры. При поликонденсации мономеров с тремя и более функциональными группами образуются разветвленные и сетчатые полимеры.

Рассмотрим свойства некоторых поликонденсационных полимеров и пластмасс на их основе.

Феноло-формальдегидные смолы получают путём поликонденсации фенолов с альдегидами в присутствии кислых и щелочных катализаторов. Приостановив процесс на промежуточной стадии, можно получить полимер, называемый резолом. Это твёрдая, очень хрупкая, прозрачная аморфная масса янтарного цвета, которая легко растворяется в спирте, ацетоне, бензоле и при 60-90°C переходит в жидкое состояние. При дальнейшем нагревании резола образуются неплавкие и нерастворимые продукты – резиты.

Пластические массы на основе резольных смол устойчивы к действию химических реактивов, воды, являются хорошими диэлектриками. Если в состав пластмассы на основе резольных смол входит несгораемый наполнитель (стеклянное волокно, стеклянная ткань, асбест), то такие пластические массы являются трудносгораемыми и горят только в присутствии постороннего источника зажигания. Пыль пластмасс, взвешенная в воздухе, взрывоопасна. Нижний концентрационный предел воспламенения – 22,7 г/м³. Температура самовоспламенения аэрозвеси 500°C. Осевшая пыль пожароопасна. При тепловой обработке пластических масс, например, при вальцевании и сушке прессматериалов, выделяются пары фенола, анилина, формальдегида, которые при попадании в организм в значительных количествах могут вызвать отравление.

Пластические массы на основе феноло-формальдегидных полимеров применяют в строительстве для производства древесноволокнистых, древесностружечных плит, древеснослоистых пластиков, бумажнослоистых пластиков и др.

Пластические массы на основе меламина-формальдегидных полимеров – продукта поликонденсации меламина с формальдегидом

представляют собой твёрдые прозрачные или жёлтые материалы с хорошей теплостойкостью и водостойкостью. Для растворения в органических растворителях и совмещения с различными наполнителями их модифицируют, т.е. изменяют свойства, вводя различные добавки. Пластические массы на основе меламина-формальдегидных смол относятся к трудновоспламеняемым, т.е. способны гореть при длительном воздействии пламени. На основе меламина-формальдегидных полимеров с добавкой наполнителей (древесного шпона, целлюлозы, ткани, бумаги, стеклянного волокна) прессованием под давлением на прессах получают облицовочные плиты, стеклопластики и другие пластические утесы.

При горении пластических масс на основе поликонденсационных полимеров выделяется большое количество токсичных продуктов разложения (окись углерода, окислы азота). Тушить их следует водой, воздушно-механической и химической пенами, применяя изолирующие противогазы.

10.3 Синтетические волокна

К концу XIX столетия значительно увеличилась потребность в текстильных материалах, которые можно было бы использовать не только как ширпотреб, но и в различных отраслях промышленности. Качество натуральных волокон и объём их производства не удовлетворяли возросшим требованиям развивающейся промышленности. Поэтому уже на рубеже XIX и XX вв. возникло производство искусственных волокон (нитрошёлка, вискозного и медноаммиачного), а позднее быстрыми темпами начало развиваться производство синтетических волокон. Синтетические волокна заняли прочное место промышленности и в быту. По некоторым свойствам они превосходят натуральные волокна.

Синтетические волокна не гниют, их не поедает моль, они стойки к действию агрессивных химических сред, обладают большей прочностью и более высокими электроизоляционными свойствами, чем натуральные. Во многих отраслях промышленности они стали незаменимы. Кроме того, производство синтетических волокон более экономично, чем натуральных. Так, на получение 1 т хлопкового волокна надо затратить 238 человеко-дней, а на получение 1 т волокна нитрона – 37 человеко-дней, волокна лавсан – 48 человеко-дней.

Все волокна, в настоящее время выпускаемые промышленностью, можно классифицировать как натуральные и химические. Натуральные волокна могут быть органическими и неорганическими (асбестовое волокно). Органические волокна могут быть растительного происхождения (хлопок, лён, пенька и др.) и животного происхождения (шерсть, натуральный шёлк).

Химические волокна – волокна, полученные химическим путём. Они подразделяются на искусственные, которые получают химической обработкой природных материалов, например, целлюлозы (вискозное, медноаммиачное, ацетатное), и синтетические, которые производят из синтетических полимеров. К синтетическим волокнам относятся полиамидные волокна (капрон, анид), полиэфирные волокна (лавсан), карбоцепные волокна (полиакрилонитрильные, полипропиленовые).

Строение волокон характеризуется упорядоченным, ориентированным вдоль оси волокна, расположением линейных молекул. При таком расположении молекул между ними в волокне возникают большие силы притяжения, что обеспечивает высокую прочность его. Чем больше молекулы, тем больше силы, удерживающие их друг возле друга. Для того чтобы молекулы могли перемещаться, необходимо ослабить межмолекулярное взаимодействие. Это достигается либо растворением полимера, либо плавлением его, либо переводом в пластическое состояние путём нагревания. В связи с этим существует два способа формования волокон из полимеров – прядение из раствора и прядение из расплава (или из пластического состояния).

При прядении из раствора полимер растворяют в растворителе и полученный вязкий раствор продавливают через фильеры, образующиеся тонкие нити коагулируют в осадительной ванне и превращаются в тонкие волокна.

При прядении из расплава полимер путём нагревания переводят в плавкое состояние, и полученный расплав продавливается через фильеры, образующиеся нити затвердевают на воздухе или в атмосфере инертного газа. Полученный тем или иным способом прядения пучок волокон образует некрученую нить, которая проходит через направляющие ролики и подвергается вытягиванию для увеличения прочности волокна. Затем волокно подвергают специальной обработке для придания ему определённых физико-механических свойств, улучшающих его качество (кручение, термофиксация и т.д.).

Рассмотрим характеристику и показатели пожарной опасности наиболее распространенных синтетических волокон: капрона, лавсана, нитрона и хлорина.

Волокно «капрон»

Волокно является наиболее распространённым из всех видов синтетических волокон. Его получают путём прядения из расплава поликапролактама. Поликапролактама получают полимеризацией капролактама при 250-260°C. В качестве стабилизатора молекулярного веса полимера применяют уксуснокислый бутиламин. Для предотвращения окисления полимера процесс полимеризации ведут в атмосфере азота. Полученный полиамид (капрон) перерабатывают в крошку, которая затем поступает в плавильные головки, где плавится, затем продавливается через фильеры. Полученные тонкие капроновые нити обдуваются воздухом и застывают. Затем нити скручивают в нить и вытягивают.

В химическом отношении капроновые волокна нестойки. Под действием кислот и щелочей, даже малой концентрации, они растворяются. Плотность их 140 кг/м³. Температура плавления – 208-215°C, при 300°C волокно начинает разлагаться с выделением различных продуктов разложения. Температура воспламенения 395°C, теплота сгорания 7430 ккал/кг. Волокно легко воспламеняется, в расплавленном состоянии интенсивно горит с выделением большого количества дыма, в котором содержится много продуктов разложения. К тепловому самовозгоранию волокно не склонно.

Капроновое штапельное волокно используют в смеси с шерстью для изготовления различных шерстяных изделий, а из чистого капронового штапельного волокна изготавливают искусственные меха.

Основным потребителем технических капроновых нитей является шинная промышленность. Капроновый корд очень прочен, поэтому он нашёл применение в производстве авиашин и шин для большегрузных автомобилей. Кроме того, капроновую техническую нить используют для изготовления тяжёлых транспортерных лент, приводных ремней, выкидных рукавов, спасательных верёвок, рыболовных снастей и т.д.

Волокно «лавсан»

Процесс производства синтетического волокна «лавсан» состоит из двух стадий: получения полиэтилентерефталата и получения волокна. Процесс – весьма пожароопасен в связи с большим выделением паров метанола и высокой температурой реакционной массы (200°C).

Лавсан по своим свойствам близок к натуральной шерсти. Он имеет самую высокую прочность (модуль упругости 500-1500 кг/мм²), изделия из него не сминаются. Из всех видов синтетических волокон

лавсановое волокно – наиболее термически стойкое. Только при 180°C оно теряет 50% первоначальной прочности. Оно может работать в диапазоне температур от -70 до +175°C. Изделия из лавсана имеют высокую светостойкость. Лавсановое волокно можно применять как хороший диэлектрик: удельное объемное сопротивление его 10^{19} Ом·см, а электрическая прочность составляет 180 кВ/мм.

Лавсан относится к химически устойчивым волокнам. Он стоек к действию органических и минеральных кислот. В пламени волокно плавится и воспламеняется. Температура воспламенения – 390°C. В расплавленном состоянии интенсивно горит ярким, сильно коптящим пламенем. Теплота сгорания – 5390 ккал/кг. Температура его самовоспламенения – 440°C. К тепловому самовозгоранию волокно не склонно.

Лавсановое волокно применяется для изготовления гибких шлангов, используемых для перекачки нефтепродуктов, и пожарных рукавов, в производстве корда, транспортёрных лент, приводных ремней. В большом количестве оно используется как заменитель шерстяного волокна и в смеси с ним в текстильной промышленности.

Волокно «нитрон»

Волокно «нитрон» относится к группе карбоцепных волокон. Его вырабатывают из полиакрилонитрила и его сополимеров. Полученное волокно почти негигроскопично, очень прочно, упруго и эластично. Плотность его – 1130-1160 кг/м³. Термостойкость волокон удовлетворительна: при 120-130°C его можно эксплуатировать в течение нескольких недель, снижения прочности при этом не происходит. Нитрон – более светостоек, чем отдельные натуральные и другие синтетические волокна. Устойчивость к истиранию у волокна нитрон ниже, чем у полиамидных волокон.

Волокно легко воспламеняется под действием пламени (температура воспламенения – 200°C). При 220-230°C оно размягчается и одновременно разлагается. Температура самовоспламенения – 505°C. Горит ярким, коптящим пламенем. Теплота сгорания – 7340 ккал/кг. К тепловому самовозгоранию волокно не склонно.

В химическом отношении нитрон менее стоек, чем лавсан, но более стоек, чем капрон. По внешнему виду волокно напоминает шерсть. Нитрон – дешевле капрона и лавсана.

Нитрон получил широкое применение для изготовления верхнего трикотажа и различных тканей, а также технических изделий. Благодаря высокой масло- и жиростойкости нитрон используется для пошива спецодежды, изготовления шлангов и т.п.

Волокно «хлорин»

Исходным продуктом для получения волокна «хлорин» является поливинилхлорид. Волокно получают методом прядения из растворов. Наиболее распространённым растворителем является безводный ацетон, хотя при его использовании процесс представляет большую пожарную опасность. В последнее время в качестве растворителя применяют диметилформамид, который менее токсичен, менее пожароопасен и обладает лучшей растворяющей способностью. Для повышения растворимости поливинилхлорид хлорируют, в результате получают перхлорвинил с содержанием хлора 63-65% (в поливинилхлориде – 56% хлора). После получения прядильного раствора формование и последующая обработка волокна осуществляются описанным выше способом.

Волокно хлорин при -20°C становится хрупким, при 70°C размягчается, а при 180°C разлагается с выделением хлористого водорода и хлора. Волокно стойко к действию кислот и щелочей, а также к большинству растворителей (кроме ацетона, альдегидов и кетонов). Волокно хлорин относится к трудносгораемому материалу. Температура самовоспламенения составляет 540°C , а теплота сгорания – 4078 ккал/кг. К самовозгоранию волокно не склонно.

Хлориновые ткани находят применение для изготовления фильтровальных материалов, для пошива спецодежды, лечебного белья, для сальниковых набивок к насосам по перекачке кислот и щелочей.

10.4 Натуральный и синтетические каучуки

Развитие техники и промышленности в настоящее время невозможно представить без каучука. Сейчас каучук является одним из наиболее важных полимеров в народном хозяйстве. По мере развития техники его роль всё больше возрастает. В 1962 г. мировой промышленностью было использовано 5 млн г каучука. В настоящее время ассортимент резиновых изделий составляет свыше 40 тыс. наименований.

Натуральный каучук

Натуральный каучук содержится в млечном соке некоторых тропических деревьев-каучуконосов. В настоящее время практически весь натуральный каучук добывают из деревьев гевеи. Наибольшее его количество поставляет на мировой рынок Бразилия, где весь товарный каучук добывают на высокоорганизованных планта-

циях. Добываемый из деревьев-каучуконосов млечный сок (латекс) содержит в среднем 55-60% воды и 35-40% каучука в виде мелких глобул. Для выделения каучука латекс обрабатывают уксусной или муравьиной кислотой, в результате чего происходит коагуляция (слипание) глобул каучука.

По химическому составу натуральный каучук представляет собой смесь высокомолекулярных непредельных углеводородов. Исследования показали, что главной составной частью натурального каучука являются звенья изопрена. Длинные молекулы натурального каучука беспорядочно свернуты в клубки и непрерывно меняют форму. Этим и объясняется его высокая эластичность, но при -60°C прекращается беспорядочное движение молекул, каучук теряет свою эластичность и становится хрупким.

По внешнему виду натуральный каучук представляет собой упругое смолоподобное вещество светло-коричневого цвета. Он хорошо растворяется во многих органических растворителях: углеводородах (предельных и ароматических), в простых и сложных эфирах. В спиртах и минеральных маслах набухает. Плотность его составляет $910-914 \text{ кг/м}^3$. При 120°C он размягчается, а при дальнейшем нагревании переходит в коричневую смолоподобную жидкость. При 250°C разлагается с выделением газообразных и жидких продуктов. Каучук не проводит электрического тока, газонепроницаем, что даёт возможность применять материалы, приготовленные на его основе, в электрической и радиотехнической аппаратуре.

Так как натуральный каучук является непредельным углеводородом, то химические свойства его аналогичны химическим свойствам непредельных углеводородов. Однако большой молекулярный вес каучука, специфическое строение молекулы обуславливают некоторые особенности его химических свойств.

В связи с огромными размерами молекул каучука и наличием большого числа двойных связей в молекуле продукты реакций каучука с различными реагентами весьма неоднородны, так как степень насыщения отдельных молекул каучука очень различна.

Каучук является реакционноспособным веществом. Он взаимодействует с водородом, галогенами, галогенводородами, нитро- и нитрозосоединениями. Особенно активно воздействует на каучук кислород и другие окислители.

При взаимодействии каучука с хлором наряду с реакцией присоединения протекает реакция замещения.

Образующийся хлоркаучук химически устойчив и растворим в бензине, но при нагревании до 70°C размягчается, а при 180-200°C разлагается с выделением хлористого водорода. Хлоркаучук широко используют для производства химически стойких лаков и красок, стойких клеев.

Озоном каучук окисляется более энергично, чем кислородом воздуха, при этом образуются озонид каучука $(C_5H_8O_3)_n$ и оксиозонид каучука $(C_5H_8O_4)_n$.

Из всех видов каучуков натуральный каучук наиболее пожароопасен, он имеет сравнительно низкую температуру воспламенения (129°C). Разложение каучука при температурах выше 250°C, сопровождающееся выделением различных газообразных продуктов, способствует образованию взрывоопасных концентраций продуктов разложения и при определённых условиях может повлечь за собой взрыв.

При горении каучук плавится и растекается, образуя подвижную среду, способствующую распространению пожара и затрудняющую процесс тушения пожара. Температура горения каучука зависит от условий протекания горения и может достигать 1500-1700°C. Пламя – яркое, коптящее, характеризуется большим тепловым излучением.

Натуральный каучук широко применяют в автомобилестроении, авиастроении, в военной технике. Большое количество натурального каучука используют в производстве шин для самолетов, больших грузовых автомобилей, скоростных тракторов и других изделий, работающих с большими нагрузками.

Синтетические каучуки

Быстрое развитие техники во второй половине XIX столетия потребовало больше каучука. Это заставило исследователей заняться изысканием методов получения синтетического каучука. Синтетические каучуки имеют следующие преимущества по сравнению с натуральными.

1. Производство синтетического каучука может быть организовано в любых масштабах; оно не зависит от климатических условий.

2. Синтетический каучук можно получать с заранее заданными свойствами.

3. Производство синтетического каучука – более экономично, чем натурального. Для получения 1 т натурального каучука требуется затра-

та труда одного человека в течение 5,5 лет. За это же время в расчете на одного рабочего можно произвести 360 т синтетического каучука.

К недостаткам синтетического каучука относятся малая клейкость, пониженная эластичность и низкая прочность по сравнению с натуральными каучуками.

Основным сырьём для получения синтетических каучуков являются нефтяные газы, гидролизный и синтетический этиловый спирт, ацетилен. Процесс получения синтетических каучуков сводится к получению каучукогенов (низкомолекулярных непредельных соединений) и их полимеризации.

Из каучукогенов наибольшее применение имеют: бутадиен (дивинил), получаемый из бутана, этанола, ацетилена; изопрен, получаемый из крекинг-газов; диметилбутадиен, получаемый из ацетона; хлоропрен, получаемый из ацетилена и хлора; изобутилен, получаемый из продуктов каталитического крекинга нефти.

Физические свойства и некоторые показатели пожарной опасности каучукогенов приведены в таблице 10.3.

Таблица 10.3 – Физические свойства и показатели пожарной опасности каучукогенов

Каучукоген	Плотность, кг/м ³	Температура, °С				Концентрационный предел воспламенения, объёмн. %
		кипения	плавления	вспышки	самовоспламенения	
Бутадиен	621,2	-4,5	-108,9	-40	420	2-11,5
Изопрен	679	34,076	-146	-48	400	1,66-11,5
Диметилбутадиен	730,4	69	-	-	-	-
Хлоропрен	958,3	59,4	-	15	-	1,6-8,6
Изобутилен	594,8	-6,93	- 140,8	-	456	1,8-9,6
Стирол	903	146	-33	31	-	1,05-7,5
Нитрил акриловой кислоты	811	-78,5	-83	0	-	3,05-17,0

Натрий-бутадиеновый каучук (СКБ) является пластичным продуктом с плотностью 890-920 кг/м³, диэлектрической проницаемостью 2,8, температурой стеклования от -48 до -73 °С.

Химические свойства натрий-бутадиенового каучука аналогичны свойствам натурального. Растворим в бензоле и углеводородах жирного ряда и их галогенпроизводных. Растворы каучука носят характер коллоидных. Каучук – горюч, горит ярким коптящим пламенем. Теплота сгорания 10 800 ккал/кг, температура горения 1560-1550°C, температура воспламенения 220°C, температура самовоспламенения – 352°C. Склонен при определённых условиях к химическому самовозгоранию. СКБ являются каучуками общего назначения и применяются в резиновой, кабельной, обувной и других отраслях промышленности. Из них изготавливают мягкие и эбонитовые изделия, резиновую обувь, наружные оболочки различных кабелей и т.д.

Резины из СКБ при содержании сажи до 60% имеют предел прочности 130-160 кг/см², относительное удлинение до 600%, хорошо сопротивляются тепловому старению и многократным деформациям.

В кабельной промышленности в производстве защитных оболочек для морских кабелей 1 г наирита заменяет 6 г свинца.

Каучук СКС уступает натуральному по эластичности, теплоустойчивости и клейкости. Резины из СКС по морозостойкости в большинстве случаев уступают натуральным, но по износостойкости, сопротивлению тепловому, озонному и естественному старению, пароводонепроницаемости каучуки СКС превосходят натуральные.

Комплекс всех этих свойств делает каучуки СКС основными синтетическими каучуками общего назначения, и в какой-то степени они являются заменителями натурального каучука. Работоспособность шин из них на 10% больше, чем из других эмульсионных каучуков общего назначения. Однако шины средних, больших и сверхбольших размеров требуют более высокопластичных каучуков типа натурального, поэтому каучуки СКС не могут рассматриваться как полноценные заменители натурального каучука.

Вопросы для самопроверки

1. Какие материалы называют пластическими массами, на основе чего их получают?
2. Что кроме полимера входит в состав пластических масс?
3. Содержание наполнителя в пластмассах.
4. Виды наполнителей пластмасс.
5. Для чего в пластические массы вводят пластификаторы?
6. Для чего в пластические массы вводят стабилизаторы?

7. Температура воспламенения полимеров.
8. Температура самовоспламенения полимеров.
9. Теплота сгорания полимеров, ккал/кг.
10. Температура горения полимеров в условиях пожара.
11. Что входит в состав продуктов разложения полимеров?
12. Как влияют свойства наполнителя на пожарную опасность пластических масс?
13. Как следует тушить горящие пластические массы на основе поликонденсационных полимеров? Какие защитные средства применяют?
14. Какой вид каучуков наиболее пожароопасен?
15. Температура горения каучука.

11 СВОЙСТВА И ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В АПК

11.1 Пестициды

Защита растений от вредителей, болезней и сорняков осуществляется в сельском хозяйстве агрохимическими, биологическими и химическими методами. Решающее значение в настоящее время имеет химический метод, основанный на применении ядовитых химических веществ (пестицидов), ассортимент и объём, производства которых непрерывно увеличиваются. Этот метод отличается быстротой действия и высокой эффективностью. Каждый рубль, затраченный на химические средства защиты растений, в среднем сохраняет урожай на 10-12 рублей, в садах, виноградниках и на посевах технических культур – на 15-30, а на плантациях цитрусовых – до 70 рублей.

По своему назначению пестициды делятся на следующие основные группы:

- инсектициды – вещества для уничтожения вредных насекомых;
- акарициды – вещества для уничтожения клещей;
- фунгициды – вещества для борьбы с болезнями растений;
- протравители – вещества для протравливания семян;
- гербициды – вещества для борьбы с сорняками;
- зооциды – вещества для борьбы с грызунами;
- дефолианты – вещества для удаления листьев растений;
- десиканты – вещества для подсушивания растений.

Некоторые препараты имеют широкий спектр действия, что даёт возможность применять их в качестве инсектицидов и фунгицидов, такие препараты носят название инсектофунгицидов. Например, препарат динок может быть использован как инсектицид, фунгицид и гербицид. Ортокрезол используют как инсектицид, контактный гербицид, а также для получения селективных регуляторов роста растений.

По химическому составу различают следующие виды пестицидов: фосфорорганические, хлорорганические, мышьяксодержащие соединения, препараты, содержащие органические соединения ртути, нитрофенольные соединения, производные синильной кислоты (цианиды), карбаматы (производные карбаминовой кислоты), препараты меди, серы, фтора (фториды), алкалоидные препараты и др.

Пестициды поступают в сельское хозяйство в различном агрегатном состоянии: газообразном (например, бромметил); жидком или растворенном (сероуглерод, дихлорэтан, хлор ИФК); твёрдом (гранулированном или порошкообразном).

Большинство пестицидов является веществами токсичными. Яд в человеческий организм может проникать через дыхательные пути, желудочно-кишечный тракт, кожу, даже неповрежденную. Всасывание через кожу усиливается при интенсивном потоотделении.

Подавляющее большинство пестицидов является горючими веществами, загорающимися от кратковременно или длительно действующего источника зажигания.

Процесс горения пестицидов сопровождается выделением большого количества ядовитых продуктов горения: хлористого водорода (HCl), цианистого водорода (HCN), окиси углерода (CO), окислов азота (NO , NO_2) и др. При неполном горении количество выделяющихся ядовитых газов и паров увеличивается. Горение пестицидов сопровождается значительным выделением тепла. Теплота сгорания их в среднем составляет 3000-3500 ккал/кг. Температура горения в условиях пожара может достигать 1500°C . Температура воспламенения многих горючих пестицидов выше 300°C ; исключение составляют сероуглерод и дихлорэтан, температура воспламенения которых значительно ниже. Температура самовоспламенения пестицидов в среднем выше 450°C .

Некоторые пестициды, например, динитроортокрезол ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2$) и его соли в условиях пожара и при наличии детонатора могут взрываться. Многие из них склонны к самовозгоранию при контакте с другими химическими веществами.

Обычно пестициды применяют в виде различных смесей (яд и наполнитель). Чем больше в них действующего вещества и меньше наполнителя, тем они представляют большую пожарную опасность. Например, действующее вещество препарата севин (нафтилкарбамат) представляет собой белое кристаллическое вещество; при наличии источника зажигания горит слегка зеленоватым пламенем. На его основе приготавливают смачивающиеся порошки (дусты), содержащие 50-85% действующего вещества. Наполнителями дустов могут быть тальк, фосфоритная мука, графит и др. Дусты являются горючими веществами, но они с трудом воспламеняются, горят медленно, выгорает только горючее вещество – севин. Поэтому дусты представляют меньшую пожарную опасность по сравнению с действующими веществами в чистом виде.

На основе метафоса и других препаратов приготавливают минерально-масляные эмульсии, которые также горят. Интенсивность горения и выделяющееся при горении количество тепла зависят от вида и пожарной опасности минерального масла и количества действующего вещества в эмульсии.

Пожарная опасность растворов пестицидов в горючих растворителях зависит главным образом от вида и количества горючего растворителя. Пожарная опасность горючих пестицидов в воде или в водных эмульсиях значительно понижается. Эмульсии вспыхивают и горят только в условиях длительно действующего на них открытого пламени или других высокотемпературных источников зажигания.

Минеральные негорючие наполнители уменьшают горючесть и пожарную опасность веществ.

Для приготовления эмульсий и растворов пестицидов широко используют минеральные масла, дизельное топливо и другие лёгкие и тяжёлые нефтепродукты. Например, дизельное топливо применяют для получения раствора гербицида 2,4-Д, веретенное масло – для приготовления минерально-масляной эмульсии хлориндана, концентрата полихлорпропилена (ПХП) и т.д.

Основными средствами тушения многих ядохимикатов является вода, высокократная воздушно-механическая и химическая пены, порошковые составы, песок и др.

Ниже даётся краткая характеристика наиболее пожароопасных пестицидов.

Динитроортокрезол – кристаллическое вещество жёлтого цвета. Температура плавления – 85-86°C. Плохо растворим в воде. Хорошо растворяется в этиловом спирте. Легко воспламеняется и горит коптящим пламенем с большой скоростью. Динитроортокрезол и его соли взрывоопасны.

Для уменьшения взрывоопасности при приготовлении инсектицидных и гербицидных препаратов на основе динитроортокрезола в них вводят воду и различные добавки, удерживающие воду: сульфат натрия, сульфат аммония, мочевины.

На основе динитроортокрезола можно приготовить пастообразный препарат типа динок. Паста содержит около 50% динитроортокрезола (в виде аммонийной соли), 20-25% воды, а также добавки (сульфат натрия, смачиватели). Пастообразные препараты динок после высыхания становятся взрывоопасными, поэтому следует предотвращать высыхание динитроортокрезольных паст подачей значитель-

ного количества воды. Динитроортокрезол и препараты на его основе ядовиты.

Аналогичными свойствами обладает препарат динитроорто-торбутилфенол.

Дихлорэтан (этилен хлористый) – бесцветная, легковоспламеняющаяся жидкость с сильным запахом хлороформа, в воде трудно-растворим, ядовит. Плотность – 1253 кг/м^3 , температура кипения $73,7^\circ\text{C}$, температура плавления – $96,7^\circ\text{C}$. Пары в 3,5 раза тяжелее воздуха, коэффициент диффузии пара в воздухе – $0,077 \text{ см}^2/\text{с}$. Температура вспышки 9°C , температура самовоспламенения – 413°C , область воспламенения паров в воздухе 6,2-16 объёмных процентов ($250\text{-}640 \text{ г/м}^3$), температурные пределы воспламенения насыщенных паров в воздухе: нижний – 8, верхний – 31°C ; теплота сгорания – 2645 ккал/кг . В воздухе горит коптящим пламенем, дымовые газы содержат токсичные пары. Тушить дихлорэтан следует тонкораспылённой водой или пеной, избегая при этом попадания дихлорэтана на резинотехнические изделия (пожарные рукава, резиновые перчатки, обувь и т. п.), так как эти изделия быстро портятся.

Сероуглерод (CS_2) – бесцветная, легковоспламеняющаяся, сильно ядовитая жидкость с неприятным запахом тухлой редьки. Молекулярный вес – 76,14, температура плавления – $112,1^\circ\text{C}$. При температуре 0°C коэффициент диффузии пара в воздухе – $0,0883 \text{ см}^2/\text{сек}$, диэлектрическая электропроницаемость – 2,625. Технический сероуглерод – жёлтая, непрозрачная жидкость, в воде почти не растворяется. Плотность – 1263 кг/м^3 , температура кипения – 46°C ; плотность паров по воздуху – 2,6; является диэлектриком, склонен к электризации. Температура вспышки – 43°C , температура самовоспламенения – 90°C , область воспламенения паров в воздухе 1-50 объёмных процентов ($31\text{-}1560 \text{ г/дм}^3$), температурные пределы воспламенения насыщенных паров в воздухе: нижний – 5, верхний 26°C , теплота сгорания – 3350 ккал/кг .

Добавление к сероуглероду четырёххлористого углерода несколько уменьшает пожарную опасность, но даже смесь 20 весовых процентов сероуглерода и 80 весовых процентов четырёххлористого углерода (хлоросмесь) имеет температурные пределы воспламенения: нижний – 15, верхний 7°C . Температура самовоспламенения – 151°C .

Ортокрезол ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$) – бесцветная жидкость или кристаллы с сильным запахом фенола, растворяется в воде, плотность $1046,5 \text{ кг/м}^3$. Температура кипения – $90,6^\circ\text{C}$, температура плавления –

30,3°C. Температура вспышки – 91°C, температура самовоспламенения – 480°C, теплота сгорания – 8143 ккал/кг.

Препарат 2,4-Д (натриевая соль 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты) – горючий кристаллический порошок серого цвета, хорошо растворяется в воде. Молекулярный вес – 261,05. Температура плавления 215-218°C, температура вспышки – 273°C, температура воспламенения – 362°C, температура самовоспламенения – 651°C. Взвешенная в воздухе пыль не взрывоопасна до концентрации 500 г/м³.

11.2 Удобрения

В сельском хозяйстве применяют несколько десятков различных видов минеральных и других удобрений. Все минеральные удобрения делятся на азотные – аммиачная селитра NH_4NO_3 , аммиачная вода NH_4OH , мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и др.; фосфорные – суперфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, трикальцийфосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, фосфоритная мука и др.; калийные – калий хлористый KCl , калиевая селитра KNO_3 и др. Применяют также комбинированные удобрения – тукосмеси, аммиачная селитра + суперфосфат, сульфат аммония + суперфосфат, биоминеральные удобрения и др.

Из перечисленных видов минеральных удобрений рассмотрим лишь те, которые представляют пожарную опасность: селитры, аммиачную воду, мочевины.

Аммиачная селитра (NH_4NO_3) – бесцветное кристаллическое вещество, содержащее 60% кислорода, 5% водорода и 35% азота, причем половина азота находится в виде азота аммиака, а половина – в виде азота азотной кислоты. Селитра хорошо растворяется в воде, является сильным окислителем. В интервале температур 145-166°C аммиачная селитра плавится, при нагревании выше 300°C взрывается.

Взрывчатые свойства селитры увеличиваются при смешивании её с органическими веществами и материалами (соломой, древесными опилками, стружкой, щепками, жмыхом подсолнечника и т.п.). При повышении температуры селитра разлагается с выделением кислорода, который увеличивает интенсивность и распространённость пламени. Но даже без добавки горючих примесей аммиачная селитра способна к детонации. Это подтверждается примерами взрывов, происшедших в разных странах мира при попытке разрыхления селитры.

Скорость детонации селитры колеблется от 1500 до 3000 м/с. Объём выделяющихся газов при взрыве составляет 976 дм³/кг, теплота взрыва – 350 ккал/кг, температура взрыва – 1230°C. При влажности выше 2,5% детонационные свойства селитры пропадают. К удару аммиачная селитра нечувствительна, взрывается только при достижении так называемой критической массы, методы определения которой ещё не разработаны.

При обычных температурах хранения и транспортировки внутри массы чистой аммиачной селитры не происходит саморазогревания и, следовательно, термическое разложение её исключается. В присутствии некоторых веществ как органического, так и неорганического происхождения температура разложения аммиачной селитры значительно снижается. Так, температура разложения аммиачной селитры при добавлении древесной муки составляет 170°C, серного колчедана 120°C, а при смешении её с измельченным цементом (в соотношении 1:1) температура разложения аммиачной селитры понижается до 40°C вследствие химической реакции между селитрой и гидроокисью кальция.

Органические вещества при контакте с аммиачной селитрой также изменяют свои пожароопасные свойства. Температура воспламенения горючих материалов, пропитанных раствором аммиачной селитры, значительно снижается. Ниже приведены температуры воспламенения некоторых материалов до и после пропитки селитрой.

	До пропитки	После пропитки
Бумага		
Прорезиненная	270	200
Битуминированная	250	200
обыкновенная	290	130

Смеси аммиачной селитры с горючими материалами (дерево, солома, торф, лён, мешкотара и др.) склонны к тепловому самовозгоранию вследствие экзотермической реакции нитрования. За счёт теплоты реакции нитрования при температуре около 100°C начинается автокаталитическое разложение аммиачной селитры, в результате которого органические продукты разогреваются до температуры их самовоспламенения. Автокатализ вызывается главным образом выделяющимися при разложении аммиачной селитры двуокисью азота и в меньшей степени водяным паром. Особенно повышают пожаровзры-

воопасность. аммиачной селитры примеси порошкообразных металлов, которые могут служить сильнейшими катализаторами её экзотермического разложения.

Калиевая селитра (KNO_3) в чистом виде – бесцветное кристаллическое вещество. Температура плавления – 337°C . При нагревании калиевая селитра разлагается. При разложении селитры выделяется атомный кислород, вследствие чего она и является сильным окислителем.

Калиевая селитра более чувствительна к удару и трению, чем аммиачная. Пожарная опасность калиевой селитры может быть оценена хотя бы по тому показателю, что она применяется для изготовления порохов и других быстрогорящих пиротехнических составов. Способность к взрыву калиевой селитры увеличивается при смешении её с органическими веществами. Поэтому запрещено хранение селитры с другими органическими веществами.

На складах селитр возникший пожар распространяется с большой скоростью в результате выделения кислорода при разложении солей.

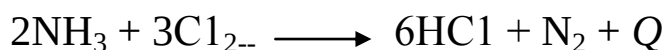
Не рекомендуется приближаться вплотную к очагу горения, так как в результате выгорания селитры в массе её могут образовываться пустоты, заполняемые водой. При нагревании вода превращается в пар, извержение которого аналогично взрыву.

Аммиачная вода (NH_4OH) – водный раствор газообразного аммиака (содержание NH_3 20-25%). Это бесцветная или желтоватая жидкость с резким характерным запахом. Температура замерзания $31-50^\circ\text{C}$ (в зависимости от содержания аммиака). Водный раствор аммиака трудногорюч, для него не могут быть определены температуры вспышки и самовоспламенения. Аммиачная вода очень нестойкая, аммиак легко испаряется из водного раствора при обычной температуре и особенно интенсивно при нагревании.

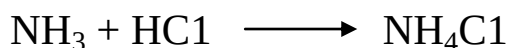
В связи с тем, что аммиак является горючим газом, над поверхностью при повышенных температурах могут образовываться его взрывоопасные концентрации. Концентрационные пределы воспламенения следующие: в воздухе 15-28%, в кислороде 13,5-79%, в закиси азота 2,3-72%.

В летнее время происходит сильное испарение аммиака, поэтому всякий источник огня, появившийся вблизи него, может послужить причиной воспламенения или взрыва смеси его с воздухом.

Хлор (в газообразном состоянии) реагирует с аммиаком с большой скоростью, при этом выделяется большое количество тепла, что может явиться причиной самовоспламенения аммиака:



Далее соляная кислота соединяется с аммиаком



При действии хлора на насыщенный раствор хлорида аммония образуется хлористый азот NCl_3 – тяжёлая маслянистая жидкость, взрывающаяся с большой силой.

Мочевина. Мочевину или карбамид (NH_2CONH_2) выпускают в виде кристаллов или гранул белого или розового цвета. В синтетической или технической мочеvine содержится до 0,015% свободного аммиака, до 1% биурета и других примесей. Биурет ($\text{H}_2\text{NCONHCONH}_2$) – хлорид аллофановой кислоты, или уреидоформамид; при нагревании его до 160°C выделяется аммиак и получается циануровая кислота, оба вещества пожароопасны.

Пожарная опасность мочевины характеризуется следующими показателями: температура вспышки – 182°C , температура воспламенения – 233°C , температура самовоспламенения – 610°C . Дым при горении карбамида содержит токсичные вещества.

Взвешенная в воздухе пыль карбамида не взрывоопасна; осевшая пыль значительной пожарной опасности не представляет. При взаимодействии карбамида с азотной кислотой может образоваться взрывчатый нитрат мочевины. При длительном хранении в жаркое время карбамид слеживается и частично разлагается с образованием биурета и аммиака.

Вопросы для самопроверки

1. На какие основные группы делятся по своему назначению пестициды?
2. Как используют ортокрезол?
3. Виды пестицидов по химическому составу.
4. Чем сопровождается процесс горения пестицидов?
5. Какие пестициды в условиях пожара и при наличии детонатора могут взрываться?
6. От чего зависит пожарная опасность растворов пестицидов в горючих растворителях?
7. Основные средства тушения ядохимикатов.

8. Что следует делать для уменьшения пожароопасности при приготовлении инсектицидных и гербицидных препаратов на основе динитроортокрезола?

9. В каком интервале температур аммиачная селитра плавится, при нагревании до какой температуры взрывается?

10. От чего увеличиваются взрывчатые свойства аммиачной селитры?

11. Для каких целей в военном деле применяется калиевая селитра?

12. Пожароопасна или взрывоопасна аммиачная вода и почему?

13. Какими показателями характеризуется пожарная опасность мочевины?

12 ТЕОРИЯ ВЗРЫВА

12.1 Основы теории взрыва

М.В. Ломоносов в своей статье о происхождении и свойствах селитры дал классическое определение взрыва как явления, при котором происходит весьма быстрое выделение большого количества энергии и большого объема газов. Взрыв имеет огромное значение в различных областях знания. Астрофизики, занимающиеся изучением вселенной, считают, что весь окружающий нас звездный мир произошёл в результате необычайно грандиозного первичного взрыва. Образовавшиеся при этом скопления звёзд – галактики, брошенные в разные стороны силой этого взрыва, разлетаются и сейчас с огромными скоростями в беспредельном космическом пространстве. Если на точильном камне точить стальной нож, то во все стороны разлетаются маленькие яркие искры и каждая такая искра – это тоже взрыв, взрыв микроскопического масштаба. Люди начали применять взрыв очень давно. Например, когда московский царь Иван Грозный в 1552 г. брал город Казань, стены этого города были разрушены мощным подземным взрывом, который был осуществлён без каких-либо предварительных опытов и дал точно тот результат, на который рассчитывали проводившие его умельцы.

Но несмотря на многовековой опыт применения взрыва для дробления горной породы и разрушений в условиях войны, свойства взрыва оставались изученными только в малой степени в течение ряда столетий.

Только теперь, когда стала развиваться физика высоких температур и значительных скоростей, когда были созданы математические основы расчета действия взрыва и экспериментальные средства его изучения, появились огромные возможности применения взрыва в разнообразных сферах.

Трудно представить себе человека, который не мог бы ответить на вопрос, что такое взрыв. Обычно запоминаются яркий огонь, бурно клубящийся дым, хаотически летящие в воздухе комья земли.

Но бывают и такие случаи, когда взрыв оказывается едва заметным, но приводит к роковым последствиям. Американский физик Вуд так описывает случай, происшедший в 1936 г.

Как-то раз одна американка подошла к камину и стала ворошить кочергой горевший в нем уголь. Вдруг раздался еле слышный щел-

чок, и девушка беззвучно упала на пол. Её пытались привести в чувство, но безуспешно. Прибывший врач констатировал смерть. Вскрытие показало, что сердце девушки пробито микроскопическим кусочком металла насквозь. Этот кусочек был так мал, что в том месте, где он вошел в тело, осталось только маленькое пятнышко и не выступило даже капли крови.

Были подняты на ноги все средства уголовного розыска, многие учёные бились над разгадкой этой тайны. Долгое время никто не мог понять, в чем дело.

А между тем ... В угле случайно остался детонатор, применяемый при взрывных работах по добыче угля. Детонатор имел металлическую оболочку с небольшой выемкой в торцевой части. При взрыве детонатора выемка даёт эффект кумуляции. Кумулятивная струя, образовавшаяся при взрыве, и поразила сердце девушки. Найденная в сердце частичка металла была остатком этой страшной кумулятивной струи. А слабый звук при взрыве детонатора объясняется тем, что взрывная волна проходила сквозь пламя в камине.

Чтобы правильно оценить значение взрыва в промышленности и науке, точно определить, где целесообразно применить взрыв, как обеспечить безопасность при проведении взрывных работ, и для решения многих других практических и теоретических задач широко распространенного житейского представления о взрыве совершенно недостаточно.

Что же нужно, чтобы в достаточной мере понять явление взрыва?

Во взрывной технике существуют специальные инструкции, наставления и другие документы, без изучения которых нельзя не только вести взрывные работы, но даже иметь какое-либо соприкосновение со взрывчатыми веществами и устройствами для их взрывания.

Для глубокого понимания официальных документов необходима серьёзная подготовка, так как в настоящее время невозможно решить ни одной технической задачи без понимания физической сущности тех явлений, которые при этом используются, без количественного расчета, который может строиться только на основе объективных законов природы и в первую очередь на основе законов физики.

Итак, ответ на вопрос, что такое взрыв, необходимо давать, исходя из тех законов физики, которые определяют возникновение, развитие и действие взрыва.

Впервые такая задача была поставлена в середине XVIII в. М.В. Ломоносовым. В работе «О природе и рождении селитры», на-

писанной в 1748 г., он даёт определение взрыва, которое на современном языке звучит так:

Взрыв – это очень быстрое выделение большого количества энергии и большого объёма газов.

С первого взгляда определение настолько просто и понятно, что кажется даже малосодержательным. Однако при более внимательном подходе оказывается, что в нём простота и ясность сочетаются с глубоким анализом явления взрыва.

Прежде всего выясним, что значит «очень быстрое» выделение энергии. Быстрота тех или иных явлений – понятие относительное. Следовательно, очень быстрое выделение энергии взрыва должно сравниваться с другими видами выделения или преобразования энергии.

Таким образом, выделение энергии при взрыве является существенно более быстрым, чем другие формы выделения энергии в сходных условиях. Например, выделение энергии при взрыве значительно быстрее, чем выделение энергии при горении. Наиболее важным при взрыве является то, что энергия выделяется в пределах заряда взрывчатого вещества быстрее, чем она потом передаётся окружающей среде.

Что такое большое количество энергии? Это определение надо рассматривать, сравнивая энергию взрыва с той энергией, которая, так или иначе, содержится в среде, окружающей место взрыва. В этом определении важно то, что выделяющаяся при взрыве энергия намного больше энергии, содержащейся в окружающей среде.

Необходимо также уточнить понятие «выделение энергии». Как известно, энергия не может возникать из ничего или исчезать бесследно. Поэтому под выделением энергии понимают превращение в энергию взрыва соответствующего запаса энергии, которая накоплена и находится в скрытой, потенциальной форме в том или ином месте.

До момента взрыва обычного взрывчатого вещества энергия взрыва содержится в скрытой, потенциальной форме в его молекулах, точнее, в электронных оболочках этих молекул. Однако простое выделение энергии ещё не означает, что произошёл взрыв. Понятие «взрыв» связано с сильным механическим действием, т.е. с появлением механических сил, приложенных к среде и отдельным телам, окружающим место взрыва. Если этого нет, то нет и взрыва.

Чтобы выделившаяся энергия могла осуществить механическое действие, нужно рабочее тело, т.е. вещество, которое могло бы произвести достаточно большое давление на окружающую среду. С этой

точки зрения, взрыв может рассматриваться как результат работы очень мощного теплового двигателя, действующего в течение весьма малого времени. При этом газы, будучи вначале сильно нагретыми и сжатыми, расширяются и производят механическую работу, перемещая среду, окружающую место взрыва.

Чтобы обеспечить сильное нагревание выделившихся при взрыве газов и создать в них высокое давление, необходимо, чтобы энергия выделилась либо в этих газах, либо была передана им до того пока еще не произошло заметных потерь энергии и заметного увеличения их объёма. Это значит, что процесс выделения или передачи энергии должен распространяться со скоростью, заметно превосходящей скорость расширения взрывных газов.

Обычно при взрыве начальная скорость расширения газов достигает около одного километра в секунду. Скорость распространения процесса взрыва, называемого детонацией, у взрывчатых веществ несколько больше и находится в пределах от двух до восьми километров в секунду.

При взрыве какого-либо взрывчатого вещества, например, тротила, происходит его преобразование в раскалённые взрывные газы, имеющие высокое давление. При этом энергия выделяется первоначально в виде теплоты, заключённой в сильно сжатых газах. Газы действуют на окружающую среду с такой силой, что эта среда начинает сжиматься и перемещаться. Поэтому газы получают возможность расширяться, производя работу подобно газам, движущим поршень в двигателе внутреннего сгорания, но с тем отличием, что взрывные газы раздвигают окружающую среду по всем возможным направлениям, а газы в двигателе внутреннего сгорания двигают поршень только по оси цилиндра. При расширении газы интенсивно охлаждаются, их давление быстро падает, и энергия передается окружающей среде с очень большим коэффициентом полезного действия.

Однако в отличие от действия газов в тепловых двигателях действие газов взрыва ВВ отличается тем, что при этом взрыве энергия газов передаётся непосредственно окружающей среде, которую можно рассматривать как материал, обрабатываемый действием взрыва. Таким образом, при взрыве как бы совмещаются машина – двигатель и машина – орудие, причём и тем и другим являются взрывные газы.

Взрывы могут осуществляться при помощи самых различных источников энергии. Прежде всего следует указать на ядерные взрывы, при которых быстрое выделение энергии обусловлено ядерными реакциями, т.е. превращениями атомных ядер.

Эти реакции могут быть двух видов. Во-первых, деление тяжёлых ядер (урана, плутония, калифорния). При этом на единицу массы взрывающегося вещества выделяется в 20 млн раз больше энергии, чем при взрыве тротила. Во-вторых, источником энергии ядерного взрыва является соединение атомных ядер лёгких элементов (тяжёлый водород – дейтерий, сверхтяжёлый водород – тритий, литий). В этих реакциях энергия взрыва, выделяемая единицей массы, превосходит энергию тротила примерно в 100 млн раз.

Взрывы могут быть и иного рода, когда энергия, выделяемая при взрыве, приносится в зону взрыва извне. Примером этого может служить мощная электрическая искра. Особенно сильное механическое действие может вызвать электрическая искра в жидкости или внутри твёрдого тела: разрушить сосуд, содержащий жидкость, или разбросать в разные стороны осколки твёрдого тела. Эти явления в последнее время стали широко применяться в промышленности для обработки различных материалов, их дробления, штамповки металлов и т.п.

Другим примером взрыва, получаемого за счёт энергии, приносимой извне, можно считать микроскопические по размерам, но очень сильные по концентрации энергии световые взрывы. Эти взрывы возникают при освещении некоторых материалов очень мощными световыми импульсами. Необходимые для этого световые импульсы получаются в лазерах.

Менее мощные взрывы могут происходить и без выделения энергии в результате каких-либо реакций или её привнесения извне. Причиной этого вида взрывов может быть внезапное разрушение сосуда, содержащего сильно сжатый газ или пар. Примером таких взрывов являются взрывы баллонов со сжатым воздухом или другими газами, взрывы паровых котлов.

Взрывообразный характер имеет разрушение сильно сжатых хрупких тел, сопровождающееся интенсивным разлётом их кусков. Так разрушаются, например, массивные стеклянные шары, сжимаемые гидравлическим прессом.

Взрывом обычно заканчиваются очень сильные удары быстро движущихся тел о прочные преграды. Такие взрывы происходят при ударе метеоритов о поверхность земли.

Метеориты могут также взрываться от неравномерного разогревания их массы при движении в воздухе. Таким был, по-видимому, грандиозный взрыв тунгусского метеорита.

Уже в глубокой древности человек был знаком с взрывами, но эти взрывы были особого рода. Они осуществлялись природой, а не человеком, и освобождалась при этом не химическая, а электрическая энергия. Это были молнии.

История практического применения взрыва начинается в X в., когда впервые был изготовлен чёрный порох. Взрыв этого пороха обусловлен очень быстрым сгоранием угля в кислороде, выделяющемся из селитры при её нагревании. В зависимости от плотности заряда чёрного пороха, а также от того, насколько мелко раздроблены уголь и селитра, и герметичности сосуда, в котором он находится, скорость горения пороха может быть самой различной. Если чёрный порох находится в стволе пушки, он сгорает очень быстро и это горение напоминает взрыв. То же самое происходит, если порох помещён внутри грунта в камере, не имеющей сообщения с наружным воздухом.

Если же в сосуде, где находится порох, имеется достаточно большое отверстие, то порох горит сравнительно долго, а образующиеся при горении пороховые газы вырываются из отверстия в виде мощной струи. Такой сосуд с горящим порохом является простейшим вариантом реактивного двигателя. Он начинает стремительно двигаться в сторону, противоположную направлению струи пороховых газов.

Это явление было замечено уже в X в. нашей эры создателями первых пороховых ракет.

Разными путями проникали в XIV в. в Европу и Россию сведения о порохе. Историческая обстановка Средневековья не располагала к быстрому развитию техники. Поэтому в течение нескольких столетий порох применялся только для военных целей, притом нередко со значительным искусством. Техника взрывного дела уже в то время позволяла достаточно точно определить вес заряда для разрушения крупных зданий, обеспечить взрыв заряда в заданный момент времени.

В этом отношении выдающихся успехов достигли русские артиллеристы в XVI в. При осаде Казани в 1552 г. войска Ивана Грозного подкопали одну из наиболее крупных башен Казанского Кремля и в подземную камеру заложили заряд чёрного пороха массой примерно в одну тонну. Этот заряд был подорван с помощью фитиля. При этом был обеспечен довольно точный расчёт момента взрыва. Это облегчило штурм и взятие Казани русскими войсками.

Сохранился «Устав дел ратных», составленный в Пушкарском приказе по указанию царя Василия Шуйского в Москве дьяком Ми-

хайловым за период 1606-1620 гг. Устав представляет собой своеобразную энциклопедию военной техники того времени и содержит много любопытного, в частности конкретные рекомендации по устройству фугасных, осколочных и даже химических боеприпасов.

К сожалению, значительная часть засекреченных в свое время архивов Московского Пушечного Двора погибла при пожаре 1699 г. и наиболее интересные достижения русских взрывников остались неизвестными.

Развитие взрывного дела имело преимущественно практическое направление. В XVII в. в Венгрии и Германии стали применять порох в шахтах для дробления крепких скальных пород. Ещё раньше – в 1548-1572 гг. – в Литве (входившей в то время в состав Польши) были проведены большие по тому времени работы по разрушению крупных камней, мешавших судоходству на реке Немане. Здесь было проявлено большое искусство при проведении взрывов под водой – чёрный порох должен быть совершенно сухим для получения полноценного взрыва.

Дальнейшее развитие пороховая промышленность получила в России во время царствования Петра I. К этому времени относится создание первых приборов, предназначенных для определения удельной энергии взрыва чёрного пороха. Образцы таких приборов, изготовленных из золоченой бронзы, находятся в Эрмитаже. Они настолько хорошо сохранились, что могут быть и сейчас применены для экспериментов.

Сущность устройства этих приборов состоит в следующем. Определённое количество пороха помещается внутри небольшой мортирки, в которую плотно входит снаряд-поршень. Порох поджигается через очень узкое отверстие в стенке цилиндрика. Получаемые при горении пороха пороховые газы поднимают снаряд-поршень на определённую высоту вверх. Двигается поршень по соответствующим направляющим и автоматически удерживается в момент наибольшего подъёма. Это даёт возможность определить высоту подъёма цилиндрика. Умножая массу снаряда на высоту его подскока при взрыве и деля это произведение на массу пороха, заложенного в мортирку, можно получить достаточно точно значение удельной энергии взрыва пороха.

Такие приборы были, по-видимому, весьма нужны для контроля качества продукции многочисленных пороховых заводов, поставлявших порох для нужд армии и флота. Впрочем, в начале XVIII в.

в России интересовались использованием взрывов не только для военных целей. Царь Пётр I, используя старые традиции русских умельцев-взрывников, предложил оригинальный способ автоматически тушить пожары. С этой целью внутри помещения, охраняемого от пожара, устанавливалась деревянная бочка с водой. Внутри неё располагался изолированный от воды заряд чёрного пороха. От этого заряда в различные части помещения были проведены огнепроводящие шнуры, снаряжённые порохом. При возникновении пожара огонь попадал на один из шнуров и достигал по нему порохового заряда. Заряд взрывался и с большой силой разбрасывал воду по всему помещению, в результате чего пожар прекращался.

Сохранились сведения, что были проведены испытания этого способа в присутствии царя и всего царского двора. Были одновременно подожжены две избы, одна из которых имела описанную защиту от пожара, а другая – нет. В результате незащищённая изба сгорела, а в защищённой пожар потух.

В XVIII в. уровень артиллерийской и взрывной науки в России был высоким. В эти годы в Россию приехал молодой швейцарец Леонард Эйлер, впоследствии ставший всемирно известным академиком. Он подтвердил, что своими успехами и знаниями многим обязан тем опытам в области артиллерии, которые он проводил, приехав в молодости в Россию.

Дальнейшее развитие взрывного дела в течение этого столетия имело преимущественно практическое направление, причем главным достижением этого времени было создание многочисленных новых взрывчатых веществ, весьма мощных, со значительной удельной энергией взрыва.

Далее теория взрыва стала развиваться только во второй половине XIX в. В это время немецкий учёный Риман ввёл понятие об ударных волнах, имеющих в теории взрыва решающее значение. Французский учёный Гюгонио разработал теорию связи давления и объёма в газах при быстром изменении их состояния.

В России многое для развития теории взрыва было сделано знаменитым химиком Д.И. Менделеевым, который впервые отметил огромное значение взрыва для изучения вещества при весьма высоких давлениях и температурах, в частности для целей астрофизики и геофизики.

В Советском Союзе появился ряд оригинальных теоретических и экспериментальных работ, касающихся взрыва. Советскими учёны-

ми освоены способы проведения очень крупных взрывов на выброс. Самым крупным является взрыв, проведённый под руководством советских учёных в Китае в районе Ланьчжоу в 1956 г., при котором масса заряда составила 9200 т. Самым крупным взрывом, осуществленным в капиталистических странах, является взрыв скалы Рипл-Рок на Тихоокеанском побережье Канады. Масса заряда была при этом равна 1200 т.

12.2 Характеристики взрывчатых веществ

Взрыв представляет собой выделение того или иного количества энергии (под понятием «выделение энергии» следует понимать переход потенциальной энергии в кинетическую). До взрыва энергия находится в скрытой, потенциальной форме. Чем больше выделяется энергии, тем сильнее взрыв. Взрывчатые вещества хранят в своих молекулах запасы энергии, которые при определённых условиях вырываются наружу. Способность производить работу при взрыве можно применить для оценки того, какой запас энергии был скрыт внутри взрывчатого вещества. Количество такой энергии, находящейся в каждом килограмме взрывчатого вещества, является очень важным показателем как для практических выводов, так и для теоретических расчётов. Такая энергия называется удельной энергией взрывчатого вещества.

Обычные взрывчатые вещества называют нередко химическими взрывчатыми веществами. Это определяется тем, что энергия при взрыве обычных взрывчатых веществ выделяется в результате химических реакций. Взрываться могут вещества, находящиеся в твёрдом, жидком и газообразном состоянии, поэтому химические реакции могут быть весьма разнообразными.

Значительная часть применяемых на практике взрывчатых веществ – твёрдые тела, находящиеся в состоянии массивных тел (тротил, гексоген и т.д.), сухих порошков или порошков, пропитанных жидкостью. Жидкие взрывчатые вещества применяются редко; взрывающиеся газы или взвеси в воздухе быстро сгорающих мелко раздробленных частиц как взрывчатые промышленные вещества пока не нашли практического применения. Однако такие взрывающиеся газы или взрывающаяся пыль, взвешенная в воздухе, часто встречаются на практике.

Непредусмотренные взрывы таких веществ в замкнутом пространстве могут возникать при распылении в воздухе угольной пыли, муки, сахарной пудры и т.д. и быть чрезвычайно опасными.

Взрывчатые вещества разделяются на несколько основных групп. Прежде всего можно выделить взрывчатые вещества, у которых каждая молекула содержит в себе все необходимое для взрыва. Молекулы таких взрывчатых веществ можно представить в виде двух активных групп атомов, разделённых малоактивной преградой. Такой преградой являются обычно атомы азота, который сам малоактивен в химическом отношении (рис. 12.1).

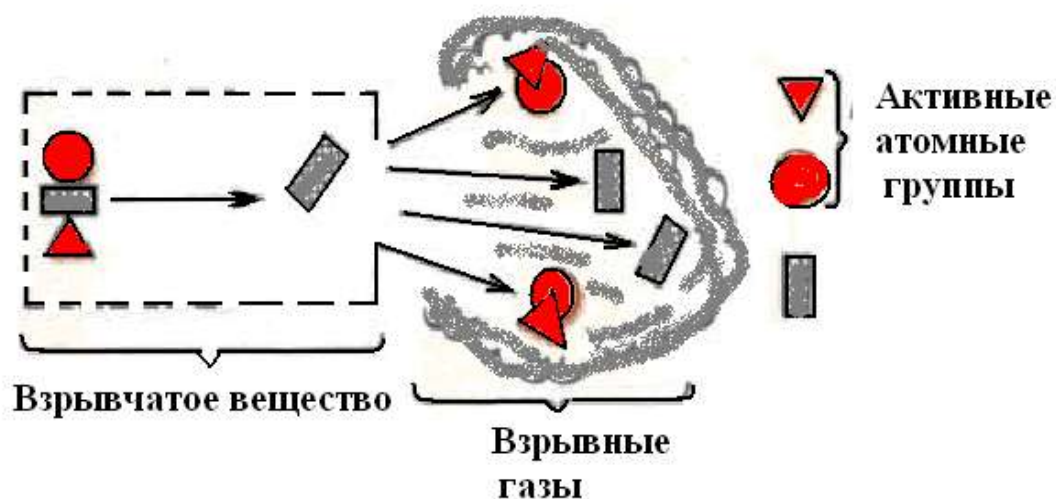


Рисунок 12.1 – Схемы выделения энергии из молекул взрывчатого вещества при взрыве

При повышении температуры взрывчатого вещества соответственно увеличивается скорость движения его молекул. Это приводит к увеличению силы молекулярных соударений. В результате достаточно сильных соударений молекулы взрывчатого вещества разрушаются. Активные атомные группы освобождаются, неактивные преграды, имевшиеся между ними, выбиваются и удаляются. Активные атомные группы приходят во взаимодействие друг с другом и из них образуются достаточно подвижные, имеющие большую скорость и несущие на себе значительную энергию взрывные газы. Эти газы быстро расширяются и передают среде, окружающей место взрыва, энергию своих молекул.

Другая группа взрывчатых веществ – смеси частиц, состоящих из различных молекул. Частицы представляют собой горючее вещество, способное сгорать, соединяясь с кислородом. Необходимый для достаточно быстрого сгорания кислород не может быть получен в та-

ких условиях из окружающей атмосферы. Это обусловлено слишком малой концентрацией атмосферного кислорода. Поэтому при взрыве необходимо обеспечить обильное выделение кислорода внутри взрывчатого вещества. С этой целью в состав взрывчатого вещества вводят частицы, молекулы которых разлагаются при нагревании и выделяют кислород, который быстро соединяется с горючим материалом, температура при этом резко повышается. В результате горения образуются продукты сгорания (газы), которые быстро расширяются. Это и обуславливает действие взрыва на окружающую среду (рис. 12.2).



Рисунок 12.2 – Схема выделения энергии при взрыве взрывчатого вещества, представляющего собой смесь горючего и окислителя

Примером взрывчатых веществ, являющихся смесями, можно считать оксиликвиты. Эти взрывчатые вещества представляют собой смесь твёрдого горючего вещества (например, древесных опилок) с жидким кислородом. Жидкий кислород может быть введён в смесь в достаточном количестве, чтобы обеспечить полное сгорание горючей части смеси. Однако для получения жидкого кислорода необходимо сильное охлаждение до температуры 180°C . Такое охлаждение связано со значительными трудностями. Кроме того, сильно охлаждённый кислород быстро нагревается от окружающей среды, испаряется и рассеивается в окружающем пространстве.

Поэтому оксиликвиты должны применяться сразу же после их приготовления, в противном случае они теряют способность взрываться. Использование оксиликвитов на практике вызывает много трудностей, поэтому они не получили широкого распространения.

Особую группу взрывчатых веществ представляют смеси двух жидкостей. Одна из этих жидкостей является горючим веществом,

другая содержит в составе своих молекул кислород, который выделяется при нагревании и обеспечивает сгорание горючей жидкости. В жидкости молекулы находятся в очень тесном контакте друг с другом. Поэтому химические реакции при взрыве таких жидкостей протекают чрезвычайно быстро и более интенсивно, чем во взрывчатых веществах, находящихся в смеси частиц твёрдых тел.

Несмотря на это, жидкие взрывчатые вещества пока еще не получили широкого применения на практике.

12.3 Удельная энергия взрывчатого вещества

Всякий взрыв производит действие на окружающую среду. Это действие будет тем значительнее, чем больше энергия, выделившаяся при взрыве. Исходя из этого обстоятельства можно разработать тот или иной способ определения энергии взрывчатого вещества. Простейшие приборы для определения энергии взрыва пороха, применявшиеся в прошлом, непригодны для испытания современных мощных взрывчатых веществ. Дело в том, что некоторые современные взрывчатые вещества отличаются не только значительной энергией взрыва, но и способностью выделять её в течение очень небольшого промежутка времени. При этом возникает очень большое давление во взрывных газах: оно может достигать до 10 тысяч МПа и более. Такое давление во много раз превосходит пределы прочности самых прочных металлов. Под действием такого давления любой материал переходит в текучее состояние и испытывает значительные деформации даже при очень кратковременном действии его. А это значит, что создать прибор, который мог быть применён для определения энергии взрыва и не выходил бы из строя при первом же применении, невозможно.

Однако можно поставить задачу иначе, если деформации материала рассматривать как средство измерения силы взрыва. Именно этот способ и применяется в современных условиях.

Заряд определённой массы помещают в массивный свинцовый сосуд стандартной формы и, закрыв его достаточно плотной и массивной пробкой (забойкой) из песка, производят взрыв. Такой сосуд принято называть свинцовой бомбой или бомбой Трауцля по имени учёного, впервые применившего описываемый способ. При взрыве свинцовый сосуд деформируется, и его внутренний объём увеличивается (рис. 12.3). Это увеличение легко измерить, заполняя сосуд водой до и после взрыва.

Многочисленные опыты показали, что увеличение объёма свинцового сосуда при взрыве является пропорциональным энергии, выделенной при взрыве. Этот вывод может быть получен также и теоретически.

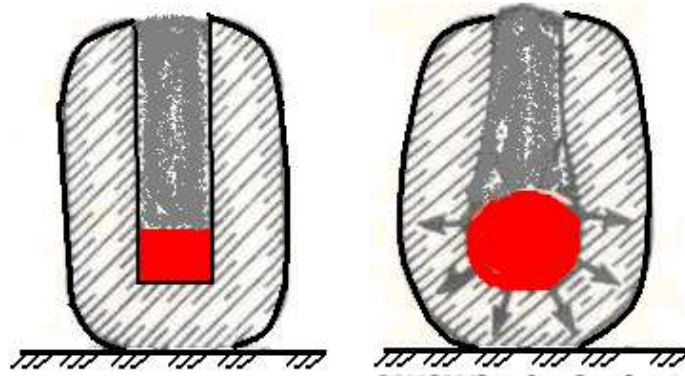


Рисунок 12.3 – Схема взрыва заряда в свинцовой бомбе

Рассмотрим сначала случай очень небольшого увеличения объёма шарообразного сосуда. Сила F будет равна произведению давления P взрывных газов на общую внутреннюю поверхность сферического сосуда:

$$F = P \cdot S.$$

Под действием этой силы радиус шара R увеличится на небольшую величину ΔR .

Работа расширяющегося газа A равна, как и всякая механическая работа, произведению силы на путь:

$$A = F \cdot \Delta R. \quad (12.1)$$

Заменяя F его значением, установленным ранее, получаем

$$A = P \cdot S \cdot \Delta R. \quad (12.2)$$

Нетрудно видеть, что произведение

$$S \cdot \Delta R = \Delta V$$

является увеличением объёма сосуда. Отсюда можно сделать заключение, что $A = P \cdot \Delta V$

Увеличение объёма сосуда будет продолжаться до тех пор пока величина давления P не снизится до определённого предела, зависящего от прочности материала сосуда и его формы. Следовательно, при стандартных сосудах величину P можно считать постоянной. При таких условиях работа расширения сосуда будет пропорциональна увеличению его объёма ΔV .

Работа, произведённая взрывными газами, будет тем больше, чем больше масса заряда. Можно считать, что эта работа пропорциональна удельной энергии взрывчатого вещества, т.е. той энергии U_1 , которая содержится в единице массы этого вещества, а также пропорциональна общей массе заряда q .

Следовательно,

$$U_1 \cdot q = A = P \cdot \Delta V. \quad (12.3)$$

Сравним два различных взрывчатых вещества, равных по размерам, и взорвём их в двух одинаковых сосудах. Пусть удельные энергии этих ВВ равны соответственно U_{11} и U_{12} , а увеличение объёмов составило ΔV_1 и ΔV_2 .

Тогда можно написать:

$$U_{11} \cdot q_1 = P \cdot \Delta V_1;$$

$$U_{12} \cdot q_2 = P \cdot \Delta V_2.$$

Заряды обоих взрывчатых веществ следует брать одинакового размера и взрывать в одинаковых сосудах. Поэтому величина P в обоих равенствах будет одинакова. Деля первое равенство на второе, можно сократить P и получить

$$U_{11} = U_{12} \cdot \frac{\Delta V_1 \cdot q_2}{\Delta V_2 \cdot q_1}. \quad (12.4)$$

Можно считать, что масса обоих зарядов, имеющих одинаковые размеры и, следовательно, одинаковый объём, относятся друг к другу как плотность соответствующих взрывчатых веществ γ_1 и γ_2 . Поэтому

$$U_{11} = U_{12} \cdot \frac{\Delta V_1 \cdot \gamma_2}{\Delta V_2 \cdot \gamma_1}. \quad (12.5)$$

Таким способом очень просто сравнить значения удельной энергии различных взрывчатых веществ друг с другом.

При подобных опытах необходимо иметь в виду, что не все взрывчатые вещества взрываются полностью, если они взяты в очень малом количестве. Поэтому в тех случаях, когда масса заряда недостаточна, можно производить взрывы нескольких зарядов с возрастающей массой.

Если при этом будет достигнута такая масса, которая обеспечивает необходимую полноценность реакции взрыва, то всякое дальнейшее увеличение заряда будет давать приращение объема при взрыве пропорционально массе заряда, а слишком малые заряды будут отступать от этой закономерности.

Иными словами, можно определять удельную энергию взрыва для зарядов различной массы и считать правильным такое значение удельной энергии, которое является максимальным и постоянным при дальнейшем увеличении массы зарядов.

12.4 Возбуждение взрыва

Многие взрывчатые вещества взрываются только при определенных и достаточно сильных воздействиях. Если такого воздействия нет, можно усомниться, действительно ли является это вещество взрывчатым.

Вот, например, шашки тротила. Тротил прессуется в виде небольших цилиндров и кирпичиков, внешний вид которых ничем не напоминает о том, какая огромная разрушительная сила таится в них. Случалось, что печь растапливали тротилowymi шашками они спокойно сгорали, не производя никаких разрушений и давая такое количество теплоты, которое заметно превышало энергию взрыва.

Это объясняется постепенной отдачей энергии при горении в противоположность очень быстрому выделению энергии при взрыве.

Но такое использование тротилowych шашек может привести и к роковым последствиям. Если газы при расширении встретят препятствие (горящая шашка тротила окажется прижатой к какой-либо преграде), давление и температура станут быстро расти и горение может перейти в сильный взрыв.

Следовательно, взрыв возникает только при каком-либо определённом воздействии. В чём же состоит такое воздействие и как его обеспечить?

Чтобы вызвать взрыв какого-либо заряда, т.е. произвести инициирование взрыва химического взрывчатого вещества, необходимо вызвать реакцию взрывного разложения сначала в небольшой части этого заряда.

Всякая химическая реакция осуществляется при помощи соударения молекул. Но не всякое соударение вызывает перестройку молекулы в соответствии с той химической реакцией, которую мы хотим осуществить. Поэтому требуется некоторое время, чтобы все молекулы успели должным образом столкнуться друг с другом и изменить свое строение.

Если взорвётся какая-нибудь очень малая часть заряда, то в ней выделится соответствующая энергия. Температура продуктов взрыва достигнет достаточно большой величины, и они начнут воздействовать на взрывчатое вещество, окружающее место взрыва, разогревая его. В этом веществе начнётся взрывная реакция.

Однако если взрыв первоначально захватил очень малый объём заряда, то передаваемая им энергия будет быстро рассеиваться и начальная очень высокая температура будет быстро снижаться. В результате этого не все молекулы, окружающие место первоначального взрыва, успеют перестроиться и отдать продуктам взрыва свою энергию. Поэтому при распространении взрывного процесса в заряде разложение взрывчатого вещества будет становиться все слабее и слабее и в конце концов совсем заглухнет.

Взрыв заряда химического взрывчатого вещества можно вызвать только тогда, когда взрывная реакция с самого начала захватывает определенную массу. Эта минимальная масса у взрывчатых веществ может быть весьма различной. Например, у азида свинца достаточно взорвать массу примерно в один миллиграмм и взрыв охватит весь заряд. У тротила минимальная масса составляет несколько долей грамма.

Есть малочувствительные взрывчатые вещества. Например, аммонийную (другое название – аммиачная) селитру в чистом виде обычно не считают взрывчатым веществом. Однако если в плотном массиве слежавшейся аммонийной селитры взорвать массу в несколько десятков килограммов, то это повлечёт взрыв остальной части селитры.

Это и случилось в одной из стран Европы, где хранилось в виде огромного сплошного штабеля около 11 000 т такой селитры. Селитра находилась под открытым небом и от воздействия дождей слежалась в плотный массив. При выдаче со склада того или иного количества селитры её приходилось дробить взрывами небольших зарядов обычных взрывчатых веществ. Пока эти заряды оставались небольшими, их применение не приводило к каким-либо осложнениям. Но однажды было необходимо раздробить сразу сравнительно большой объём селитры и для этой цели взорвали увеличенный заряд, заложенный в массив селитры. Этот заряд оказался больше той минимальной массы, которая была нужна для возбуждения взрыва в слежавшемся массиве. В результате этого взорвались все 11 000 т аммонийной селитры. Разрушения достигли такого размера, которые можно сравнить с разрушениями после взрыва атомной бомбы малого калибра.

Каким же путём можно вызвать взрыв достаточно большой массы взрывчатого вещества внутри заряда?

Для этой цели применяют так называемые средства инициирования, оформленные обычно в виде детонаторов. Простейшими детонаторами являются такие, которые сами взрываются от огня, передаваемого при помощи огнепроводного шнура.

Когда огонь попадает внутрь детонатора, он нагревает маленький заряд. Если его пламя достаточно интенсивно, оно очень быстро прогревает крупинку взрывчатого вещества и вызывает её взрыв. Энергия взрыва воздействует на крупный заряд менее чувствительного взрывчатого вещества, например, тетрила. Тетрил взрывается и уже своим действием может вызвать взрыв крупного тротилового заряда, внутри которого вставлен детонатор.

Импульс к взрыву детонатора можно осуществить также с помощью тока, который пропускается через тонкую проволочку, помещённую внутри детонатора, называемого в этом случае электродетонатором (рис. 12.4, А, Б). Ток нагревает проволочку и поджигает горючее вещество, которым покрыта проволочка. Вещество вспыхивает, и вспышка возбуждает взрыв в цепочке зарядов так же, как и при действии огнепроводного шнура.

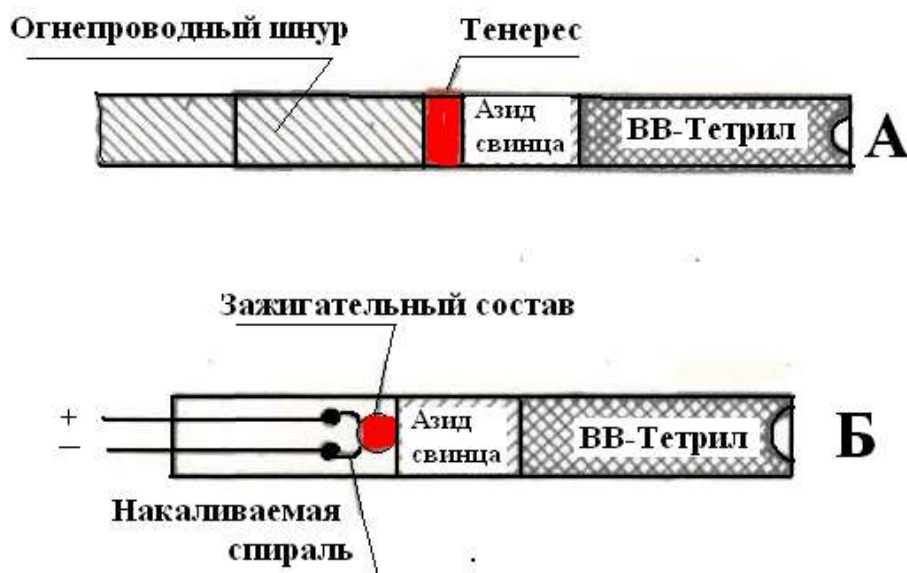


Рисунок 12.4 – Схема детонатора: А – капсуль-детонатор;
Б – электродетонатор

Существуют также электроискровые детонаторы, где начало взрыва осуществляется электрической искрой. Наконец, применяются детонаторы, где начало взрыву даёт интенсивный удар бойка при помощи достаточно сильной пружины (как воспламеняются пистоны в патронах).

12.5 Чувствительность взрывчатых веществ

Инициирование взрыва ударом представляет интерес не только потому, что это явление может быть применено в каком-либо взрывательном устройстве. Взрыватели, т.е. приспособления, вызывающие взрыв, действующие при помощи механического удара, применяются во взрывном деле сравнительно редко. Удобнее производить взрывы при помощи огнепроводящего шнура или электрического тока.

Однако инициирование взрыва ударом можно рассматривать как простой и удобный способ для определения чувствительности взрывчатых веществ к различным механическим воздействиям.

Такое жидкое взрывчатое вещество, как нитроглицерин, невозможно перевозить в сосудах на автомашинах даже по лучшим дорогам. Малейший толчок, резкое торможение и нитроглицерин взрывается.

Зная чувствительность, можно судить о том, насколько то или иное взрывчатое вещество опасно при обращении с ним, например, при транспортировании, зарядании шпуров, взрывных скважин и в других случаях.

Например, бронебойные снаряды имеют иногда разрывной заряд, необходимый для поражения техники и людей после пробивания снарядом брони. При ударе о броню снаряд наносит и, в свою очередь, испытывает удар чудовищной силы. И, тем не менее, находящееся в нём взрывчатое вещество не взрывается. Однако через очень небольшой промежуток времени под действием детонатора обеспечивается полноценный взрыв без всяких затруднений. Таким образом, маленький детонатор может оказаться сильнее, чем мощный удар тяжёлого снаряда о первоклассную броню.

Для испытания взрывчатых веществ ударом существуют специальные установки. Они представляют собой так называемые копры, т.е. вертикальные стойки, вдоль которых может падать груз. Груз ударяет при помощи бойка стандартной формы по небольшому образцу взрывчатого вещества. Пока высота падения груза не превосходит некоторой определённой величины, образец взрывчатого вещества не взрывается ни при одном из многократных ударов. При дальнейшем увеличении высоты падения груза некоторая часть опытов заканчивается взрывом. По мере увеличения высоты падения груза взрывы возникают все чаще и чаще. Наконец, достигается такая высота, при падении с которой груз своим ударом вызывает взрывы при всех опытах.

Таким образом, чувствительность ВВ к взрыву при ударе выражается статистической закономерностью, т.е. такой закономерностью, которая выводится на основе массовых наблюдений. Эта закономерность не может быть выражена каким-либо определённым числом. Необходимо выражать результаты опытов таблицей или графиком, показывающим, как изменяется число взрывов от высоты при условии, что при каждой высоте производится определённое, достаточно большое число опытов.

Результаты таких исследований удобнее всего выражать относительным числом взрывов, т.е. частным от деления числа взрывов на число опытов при определённой высоте падения груза. Это частное может изменяться, если число опытов увеличивается. Однако при очень большом числе опытов случайные отклонения становятся незначительными, и относительное число взрывов по отношению ко

всему числу опытов будет достаточно постоянным. Это предельное значение называется вероятностью взрыва. Вероятность взрыва является величиной, которая зависит от высоты падения груза, имеющего определённую массу. Эта зависимость, записанная в таблице или изображённая в виде графика, и является характеристикой чувствительности взрывчатого вещества к удару при определённых условиях – массе падающего груза, форме и размерах образцов, подвергающихся испытанию.

Ознакомившись с техническими средствами определения и математическими способами выражения чувствительности взрывчатых веществ, следует глубже вникнуть в то, что происходит внутри массы взрывчатого вещества при ударе.

Ударяющее тело производит очень сильное давление на взрывчатое вещество. Если, например, груз, массой 1 кг, падает с высоты 1 м и, производя удар, сжимает образец взрывчатого вещества на 1 мм, то средняя сила при ударе оказывается во столько раз больше массы груза, во сколько раз высота падения превосходит деформацию образца. В рассматриваемом примере мы получим силу удара, равную 1000 кг. Допустим, что площадь, воспринимающая силу удара, равна $0,25 \text{ см}^2$. В этом случае среднее давление при ударе составит 4000 кг/см^2 или 40 МПа.

При такой нагрузке взрывчатое вещество уплотняется, а при уплотнении и сдвиге нагревается. Повышение температуры может в отдельных точках быть очень значительным; в этих точках и может произойти инициирование взрыва. Если таких точек достаточно много и они расположены близко друг к другу, то микроскопические зоны взрыва сливаются друг с другом и взрывной процесс распространяется на весь образец взрывчатого вещества.

Взрыв может произойти также и при нагревании. Если пламя прикоснется к взрывчатому веществу, то оно загорается и горит более или менее спокойно, не вызывая взрыва. Объясняется это тем, что прогревается только поверхностный слой взрывчатого вещества, который немедленно разлагается, превращаясь в продукты взрыва, а высокое давление и высокая температура не передаются внутрь заряда.

Рассмотренные примеры показывают, что возникновение и распространение взрыва связаны с передачей через заряд мощного сжатия, приводящего к быстрому и сильному нагреванию взрывчатого вещества. Такое сжатие и нагрев могут быть вызваны газами, возникающими при взрыве какой-либо части заряда, например, под действием детонатора. Именно такой механизм передачи взрыва следует

считать основным процессом, обеспечивающим полноценный взрыв применяемых на практике зарядов взрывчатых веществ.

Процесс передачи взрыва волной сжатия называется детонацией, а волна сжатия, вызывающая и передающая эту детонацию – детонационной волной или волной детонации.

12.6 Гидродинамическая теория детонации

Взрывчатые вещества могут иметь самый различный химический состав и строение. При взрыве выделяются газы, химический состав которых может быть разнообразным. Однако на практике и в теории взрывного дела приходится сравнительно редко учитывать особенности химических реакций или особенности физического строения заряда. В основном все явления при взрыве можно рассматривать с единой точки зрения исходя из определённых физических законов.

Это возможно потому, что определяющее значение при взрыве имеет волна детонации, распространяющаяся через заряд. Эта волна движется во взрывчатом веществе так, как если бы это вещество было сжимаемой жидкостью. Поэтому в основе теории взрыва всех взрывчатых веществ лежит гидродинамическая теория детонации.

Исходным условием гидродинамической теории детонации является то, что реакция взрывного разложения осуществляется в зоне, непосредственно примыкающей к фронту детонационной волны. Фронт детонационной волны представляет собой поверхность, отделяющую зону, где происходит реакция взрыва, от ещё не захваченного взрывом взрывчатого вещества. Фронт волны детонации движется с очень большой скоростью в направлении, перпендикулярном к поверхности этого фронта.

Непосредственно за фронтом волны температура и давление резко повышаются. Именно этим объясняется, что реакция взрыва очень быстро протекает за фронтом волны детонации и полностью осуществляется в очень небольшом по толщине слое. Этот слой перемещается за фронтом волны детонации со скоростью этой волны и оставляет за собой раскалённые и имеющие высокое давление газы, стремящиеся расшириться и производящие механическое действие взрыва.

Таким образом, можно с некоторым приближением считать, что фронт волны детонации является границей между взрывчатым веществом, находящимся в первоначальном спокойном состоянии, и сильно сжатыми раскалёнными взрывными газами.

Волна детонации распространяется с постоянной скоростью, зависящей от удельной энергии взрывчатого вещества. Если при инициировании взрыва происходит недостаточно полное разложение взрывчатого вещества, то скорость распространения волны детонации оказывается соответственно меньше своего нормального значения. Однако если взрыв не затухает, а развивается, полнота разложения взрывчатого вещества быстро возрастает и скорость детонации, увеличиваясь, приближается к своему постоянному значению.

Чтобы выразить в определённых числах особенности процесса детонации, необходимо учесть, что распространение волны детонации зависит, во-первых, от того, в какой мере изменяется давление при расширении объёма взрывных газов и от удельной энергии детонирующего взрывчатого вещества.

Изменение давления взрывных газов при изменении их объёма выражается законом состояния

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^k, \quad (12.6)$$

где P_1 и P_2 – давления, соответствующие объёмам V_1 и V_2 . Величина k характеризует степень жёсткости взрывных газов. Чем больше эта величина, тем сильнее сопротивляется газ сжатию, тем быстрее растёт его давление при уменьшении объёма. Для газов, сжимаемых сравнительно медленно при небольших давлениях, можно принять, что $k = 1$. Тогда давление оказывается обратно пропорциональным объёму газа. Это не что иное, как общеизвестный закон Бойля-Мариотта. При очень быстром сжатии взрывных газов, имеющих высокое давление, их сопротивление уменьшению объёма оказывается весьма значительным. В соответствии с этим величина k возрастает. Приблизительно для всех химических взрывчатых веществ $k = 3$. Это значит, что при изменении объёма в 2 раза давление изменяется в 8 раз.

Скорость волны детонации должна быть тем больше, чем больше удельная энергия взрыва U и чем более «жёсткими» являются взрывные газы, т.е. чем больше величина k .

Более детальные расчеты приводят к тому, что скорость волны оказывается равной

$$D = \sqrt{2(k^2 - 1) \cdot U_1 \cdot g}, \quad (12.7)$$

где g – ускорение свободного падения тела, равное $\sim 10 \text{ м/с}^2$.

Оно введено, чтобы удельную энергию, обычно относимую к единице массы заряда, отнести к технической единице массы.

Если учесть, что $k = 3$, то

$$D = 4 \cdot \sqrt{10U_1} = 12,6\sqrt{U_1}. \quad (12.8)$$

Для тротила удельная энергия взрыва равна $400\,000 \text{ кгм/кг}$, или условно $400\,000 \text{ м}$. Эта величина, выраженная в метрах, означает следующее. Если бы энергию взрыва полностью использовать для подбрасывания вверх взрывных газов, то этой энергии хватило бы, чтобы поднять их на высоту $400\,000 \text{ м}$ в однородном поле силы тяжести (поле силы тяжести Земли неоднородно и при подъёме на каждые 32 км масса любого тела уменьшается на 1%).

При удельной энергии, равной $400\,000 \text{ кгм/кг}$, скорость волны детонации будет равна

$$D = 12,6 \cdot \sqrt{400000} \approx 8000 \text{ м/с}.$$

Давление взрывных газов P_D за фронтом волны детонации, так же как и скорость детонации, тем больше, чем значительнее величины k и U_1 . Кроме того, это давление должно быть прямо пропорционально плотности взрывчатого вещества ρ , выраженной в технических единицах массы, отнесённых к 1 м^3 .

Подробные расчеты выражены формулой

$$P_D = 2(k-1)\rho \cdot g \cdot U_1 = 4 \cdot \rho \cdot U_1 \cdot g. \quad (12.9)$$

Величина $\rho \cdot g = \gamma$ является плотностью ВВ кг/м^3 .

Поэтому

$$P_D = 4 \cdot \gamma \cdot U_1. \quad (12.10)$$

Для тротила можно принять $\gamma = 1600 \text{ кг/м}^3$.

$$P_D = 2 \cdot 1600 \cdot 400000 = 256000000 \text{ кгс/м}^2.$$

Наиболее сильное давление при взрыве ВВ во много раз превосходит сопротивление материалов. Этим и обосновано разрушающее действие взрыва.

Вопросы для самопроверки

1. Кто в России первым применил мощный подземный взрыв и где?
2. Кто дал первое определение взрыва?
3. Какова начальная скорость расширения газов при взрыве?
4. Какова скорость распространения процесса взрыва, называемого детонацией, у взрывчатых веществ?
5. Во что происходит преобразование, например, тротила при взрыве какого-либо взрывчатого вещества?
6. Когда впервые был изготовлен чёрный порох?
7. Чем обусловлен взрыв чёрного пороха?
8. Способ проверки качества пороха с помощью «мортирки».
9. Оригинальный способ автоматического тушения пожаров, испытанный царём Петром I.
10. В результате каких реакций выделяется энергия при взрыве обычных взрывчатых веществ?
11. На какие основные группы разделяются взрывчатые вещества?
12. Взрывчатые вещества-оксиликвиты.
13. Давление во взрывных газах.
14. Минимальная масса инициирования у взрывчатых веществ.
15. Малочувствительные взрывчатые вещества.
16. Причины взрывов селитры.
17. Средства инициирования ВВ.
18. Действие детонаторов.
19. Простейшие детонаторы.
20. Электроискровые детонаторы.
21. Механические детонаторы.
22. Испытания взрывчатых веществ ударом.
23. Как определяется чувствительность ВВ к взрыву при ударе?

13 ВЗРЫВ В ВОЗДУХЕ

13.1 Расширение взрывчатых веществ

В каких бы условиях ни происходил взрыв, он слышен обычно на далекие расстояния: доносится или четкий удар, или глухой гул, или неопределенный рокот. Внимательный практик взрывного дела мог бы назвать и охарактеризовать множество звуков, порождаемых взрывом. Однако дело здесь не только в субъективных ощущениях. По звуку взрыва можно судить о том, в какой мере полноценно детонировал заряд, как распределилась энергия взрыва между породой и воздухом, как произошёл выброс породы.

Звук взрыва – это первый сигнал, позволяющий контролировать качество взрывных работ.

Каким образом доносится до нас звук взрыва? Что приносит этот звук, какие происходят при этом физические явления? Почему иногда вместе со звуком взрыва воспринимается сильный удар? В какой мере связаны разрушения, производимые взрывом, со звуком этого взрыва?

Такие вопросы возникают неизбежно при анализе действия любого взрыва, и чтобы разобраться в этих вопросах, необходимо прежде всего выяснить, как энергия взрыва передаётся воздуху и как она распространяется через воздух.

Начинается этот процесс с расширения взрывных газов. При взрыве в воздухе взрывные газы, не встречая заметного сопротивления со стороны воздуха, находящегося возле свободных поверхностей заряда, начинают интенсивно расширяться по направлениям, перпендикулярным к этим поверхностям заряда. Скорость этого расширения у молекул газов, разлетающихся с поверхности заряда, наибольшая, следующие за ними молекулы движутся все медленнее. Можно с некоторым приближением считать, что взрывной газ расширяется подобно сильно сжатой и мгновенно освобожденной пружине. Скорость наиболее быстрых молекул нарастает, пока к ним передаётся энергия изнутри массы газов. Это возможно до тех пор, пока скорость движения наиболее быстрых молекул не достигнет некоторой предельной величины C , с которой передаётся энергия во взрывном газе. Эта величина – скорость звука.

Скорость звука можно определить в рассматриваемых условиях взрыва исходя из величин, определённых ранее. Волна детонации

распространяется по взрывчатому веществу вследствие передачи энергии от сильно сжатых взрывных газов ещё не детонировавшей части заряда. Сами газы движутся со скоростью u . Волна детонации обгоняет их и движется со скоростью D . Почему волна детонации может обогнать взрывные газы? Очевидно, потому, что энергия этих газов передаётся от них вслед за фронтом волны со скоростью звука c . Иначе говоря, скорость детонации превосходит скорость движения газов u на величину скорости звука c .

На этом основании можно написать, что

$$D = u + c$$

или

$$c = D - u. \quad (13.1)$$

Используя для расчёта D и u ранее полученные формулы, можно записать так:

$$C = D \cdot \frac{k}{k+1} \quad (13.2)$$

или

$$c = k \cdot u. \quad (13.3)$$

Так как для взрывных газов $k = 3$, то $c = 3 \cdot u$.

Определив скорость звука c во взрывных газах, возвратимся к взрыву удлинённого заряда. Ранее было установлено, что боковое расширение продуктов взрыва происходит так, что наиболее быстрые молекулы получают скорость движения (в направлении, перпендикулярном к первоначальной боковой поверхности заряда), равную скорости звука c . Кроме того, эти молекулы движутся в сторону распространения детонации со скоростью u (рис. 13.1).

Обе скорости складываются в соответствии с правилом параллелограмма скоростей. Получаемая при этом сложении так называемая результирующая скорость v и является скоростью реального движения переднего фронта молекул взрывных газов, расширяющихся в результате взрыва.

Эти молекулы несут на себе значительно больше энергии, чем остальные, и их движение в известной степени характеризует разру-

шающее действие взрыва. Поэтому это движение заслуживает более подробного рассмотрения.

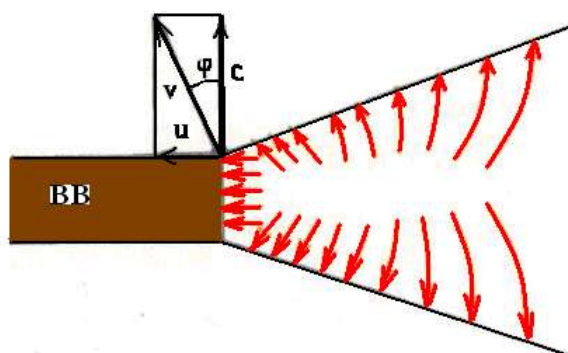


Рисунок 13.1 – Схема движения взрывных газов при взрыве удлиненного заряда ВВ

При сложении скоростей c и u направление результирующей скорости v отклоняется от перпендикуляра в сторону распространения детонации на некоторый угол φ . Этот угол образован векторами скоростей c и u . Из этого условия вытекает, что

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{u}{c} = \frac{1}{4}.$$

При таком значении тангенса угол $\varphi = 14^{\circ}5'$. Это достаточно большой угол, он виден при взрыве настолько заметно, что для этого не требуется каких-либо особых приборов. Впрочем, обнаружить какую-либо закономерность при взрыве не так-то просто. Огромная сила взрыва не позволяет расположить вблизи места взрыва какие-либо приборы. Взрыв требует особых, непривычных способов исследования. Эти способы бывают чрезвычайно просты, но требуют должного внимания и определенных знаний.

Самый простой способ обнаружить направление расширения взрывных газов сводится к следующему. Необходимо взять удлиненный заряд ВВ. В простейшем случае это детонирующий шнур. Ещё лучше взять специально изготовленные палочки из тротила, которые можно уложить прямолинейной цепочкой.

Удлиненный заряд кладут на достаточно толстый лист металла. Толщина листа должна быть такой, чтобы при взрыве он не был пробит насквозь.

Инициирование взрыва производится с одного из концов заряда. После взрыва на металлическом листе получается вмятина, около которой на металле остаются следы, прочерченные расширявшимися газами. Следы показывают те направления, по которым эти газы двигались. Применяя транспортир, можно измерить угол непосредственно на поверхности металла.

Чтобы выяснить независимость угла φ от деталей эксперимента, можно несколько усложнить опыт. Для этого необходимо изготовить заряд ВВ в форме кольца и установить детонатор в любом его месте. Заряд кладут на металлический лист и взрывают. После взрыва можно увидеть на металле отпечаток кольцевого заряда в форме круга. Кроме этого отпечатка на металлическом листе обнаруживается ещё круг меньшего радиуса. Этот круг возникает под действием наиболее быстрых молекул взрывных газов, действие которых на металл происходит по направлениям, отклоненным от радиусов кольцевого заряда на угол φ .

Если начертить внутри круга много линий, отклоняющихся от радиусов на некоторый сравнительно небольшой угол, то можно увидеть, что эти линии будут пересекаться, образуя небольшой круг (рис. 13.2).

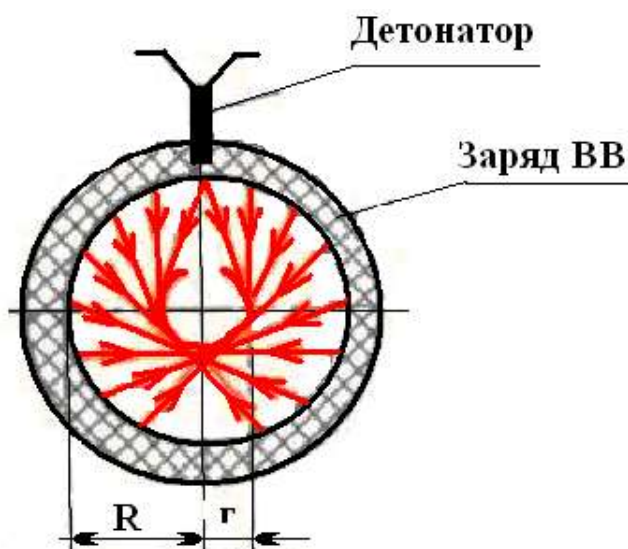


Рисунок 13.2 – Схема движения газов при взрыве кольцевого заряда ВВ

При этом легко доказать, что радиус малого круга r , деленный на радиус большого круга R , равен тангенсу угла отклонений линий от соответствующих радиусов. Следовательно, если при экспериментальном взрыве измерить соответствующие радиусы, то можно записать, что

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{r}{R}. \quad (13.4)$$

Если учесть, что $\operatorname{tg} \varphi = \frac{u}{c}$, а также, что $\frac{c}{\mu} = k$, как это было доказано выше, то

$$k = \frac{R}{r}. \quad (13.5)$$

Таким простым опытом можно установить сжимаемость взрывных газов при высоком давлении, а также законы действия взрывных газов вблизи места взрыва.

Данный способ является далеко не единственным при определении соотношения между скоростью звука и скоростью движения взрывных газов. Можно, например, уложить на металлическом листе удлинённый заряд ВВ в виде буквы Г. При инициировании взрыва такого заряда с одного из его концов окажется, что после взрыва на листе металла помимо заряда отпечатывается линия, идущая внутри угла и отклоняющаяся от биссектрисы этого угла как раз на угол φ (рис. 13.3).

Эти способы определения угла φ и величины значения постоянной k дают близкие величины для различных взрывчатых веществ средней и повышенной мощности. При этом с достаточной степенью точности можно считать, что $k = 3$, как это было принято Л.Д. Ландау и К.П. Станюковичем на основе теоретических соображений.

Для того чтобы на основании гидродинамической теории детонации производить различные расчёты, необходимо помимо величины k знать также какую-либо из скоростей D , u или c , характеризующих взрыв. В отличие от величины k , скорости D , u и c не являются одинаковыми для различных взрывчатых веществ. Поэтому их нельзя установить на все случаи заранее и необходимо измерять для каждого взрывчатого вещества отдельно.

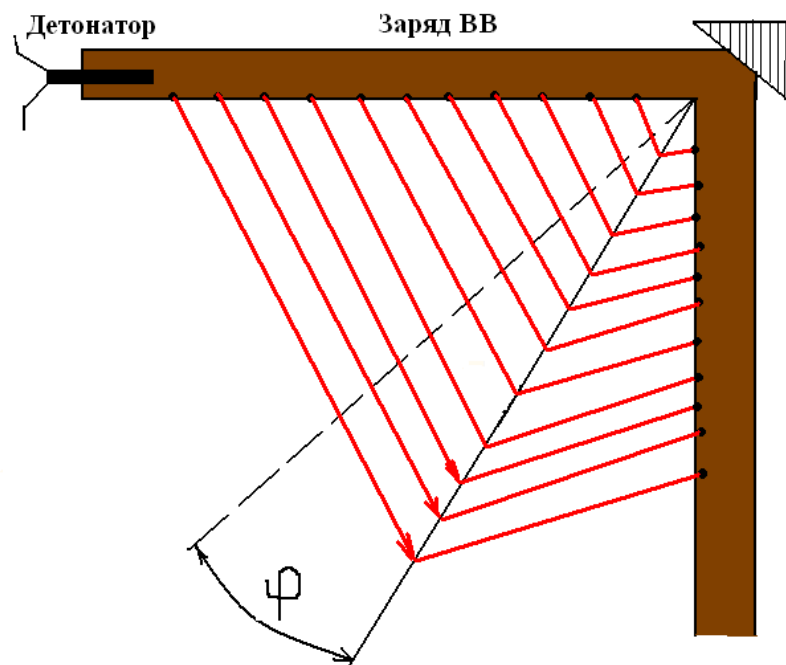


Рисунок 13.3 – Схема движения газов при взрыве заряда ВВ, имеющего форму буквы Г

Конечно, значения D , u и c можно определить, зная удельную энергию взрыва U_1 , по формулам, которые были приведены выше.

Установление абсолютного значения U_1 хотя бы для одного какого-либо взрывчатого вещества необходимо для того чтобы потом путём сравнения объёмов в свинцовой бомбе определить U_1 для других взрывчатых веществ.

Наиболее простой путь для решения такой задачи – расчёт U исходя из скорости распространения детонации D . Для этого можно применить приведенную выше формулу

$$D = 12,6\sqrt{U_1}. \quad (13.6)$$

Откуда

$$v_1 = \left(\frac{D}{12,6} \right)^2. \quad (13.7)$$

Если D выражено в метрах в секунду, то величина U_1 получается в кгм, отнесённых к килограмму взрывчатого вещества.

Величину D можно измерить, фотографируя детонацию длинного заряда соответствующего взрывчатого вещества при помощи киносъёмочного аппарата, предназначенного для высокоскоростной съёмки. В настоящее время существуют киносъёмочные аппараты, дающие миллион и более кадров в секунду. За одну миллионную долю секунды детонация, распространяющаяся со скоростью 8000 м/с, пройдёт расстояние, равное 8 мм. Поэтому измерить скорость детонации можно, фотографируя даже очень небольшие заряды при помощи ускоренной киносъёмки и без дополнительного освещения. Движение волны детонации отлично видно по яркому свечению взрывных газов. Для удобства определения расстояния, пройденного волной детонации, можно установить вблизи заряда масштаб, разделённый на сантиметры.

Зная время t прохождения одного кадра и путь s волны детонации за это время, можно определить скорость волны детонации. Также скорость волны детонации можно определить и иными способами. Например, на поверхности заряда можно укрепить тонкие проволочки или полоски фольги, по которым пропускать электрический ток, регистрируемый при помощи осциллографа. При распространении волны детонации по заряду взрывные газы будут разрывать эти проволочки, и ток будет прерываться. Осциллограф точно отметит моменты размыкания тока. Таким путём можно измерить время распространения детонации и, используя приведённую выше формулу, определить скорость детонации D .

Таким путём при помощи сравнительно простых и достаточно точных измерений можно установить наиболее существенные характеристики взрывчатых веществ.

Однако есть и еще ряд особенностей, без выяснения которых понимание взрыва будет неполным.

Вернемся к взрыву удлинённого заряда. Сразу же после прохождения волны детонации объём газов быстро растёт, а давление и температура в них очень быстро уменьшаются. Вследствие этого близко от поверхности заряда взрывчатое вещество не успевает полностью разложиться. Энергия взрыва в поверхностном слое выделяется только частично. Если удлинённый заряд имеет небольшой диаметр, то удельная энергия, выделяемая при его взрыве, будет меньше, чем при взрыве заряда с большим диаметром. Поэтому с уменьшением удельной энергии взрыва уменьшается и скорость детонации.

Постепенно уменьшая диаметр заряда, можно получить такую величину диаметра, при которой детонация затухнет совсем, и взрыв заряда окажется невозможным.

Значение предельного диаметра удлинённого заряда, называемого обычно критическим диаметром заряда, при котором исчезает детонация, зависит от химического состава взрывчатого вещества.

Критический диаметр – очень важная характеристика взрывчатого вещества. Чем меньше критический диаметр, тем чувствительнее взрывчатое вещество к инициированию при ударе или интенсивном нагревании. Например, для тротила критический диаметр равен 5-7 мм. Для азида свинца предельный диаметр значительно меньше и составляет десятые доли миллиметра. В соответствии с этим у азид свинца полноценный взрыв может осуществиться при выделении энергии в ничтожном объёме. Этим объясняется высокая чувствительность азид свинца к инициированию при ударе или нагревании. Именно поэтому азид свинца используется в детонаторах как первое звено в цепочке зарядов, в которых развивается детонация.

Если необходимо обеспечить взрыв взрывчатого вещества, малочувствительного к взрыву, т.е. имеющего большой критический диаметр, то помимо детонатора необходимо применять ещё промежуточные заряды в виде одной или нескольких шашек тетрила.

Все сказанное относится, прежде всего, к зарядам, взрываемым в воздухе. Иначе обстоит дело, если заряд заключён в прочную оболочку из достаточно плотного материала или находится внутри плотной среды, например в скале.

При наличии плотной оболочки, все выходы из которой закрыты массивной забойкой, взрывные газы не могут свободно и быстро расширяться. В результате этого способность воспринимать инициирование взрыва и передавать детонацию на весь заряд существенно возрастёт. Даже заряды небольших размеров, например, такие заряды, которые помещаются внутри углублений (шпуров), диаметром несколько сантиметров, могут взрываться, практически полностью выделяя свою энергию.

Для обеспечения полноты взрыва необходимо только плотно забить выходное отверстие шпура глинистым грунтом. Отсюда и возникло название «забойка», характеризующее степень изоляции взрывчатого вещества от атмосферного воздуха.

13.2 Разлёт взрывных газов фигурных зарядов в воздухе

После изучения движения взрывных газов и его объяснения на основе гидродинамической теории детонации, становится понятно, что наибольшая энергия переносится молекулами, летящими с поверхности заряда. Если даже в поверхностном слое заряда детонация была неполной и выделилась не вся энергия взрывчатого вещества, всё равно частицам поверхностного слоя от остальных газов передаётся значительная энергия, и эти частицы определяют основной характер действия взрыва.

Частицы поверхностного слоя движутся по направлениям, которые определяются сложением двух скоростей. Первая скорость, приобретаемая под действием волны детонации, направлена по линии, идущей от места инициирования, т.е. от детонатора к той точке поверхности заряда, где рассматривается движение взрывных газов. Вторая скорость, равная скорости звука c и превосходящая скорость и в 3 раза, направлена перпендикулярно к поверхности заряда (рис. 13.4).

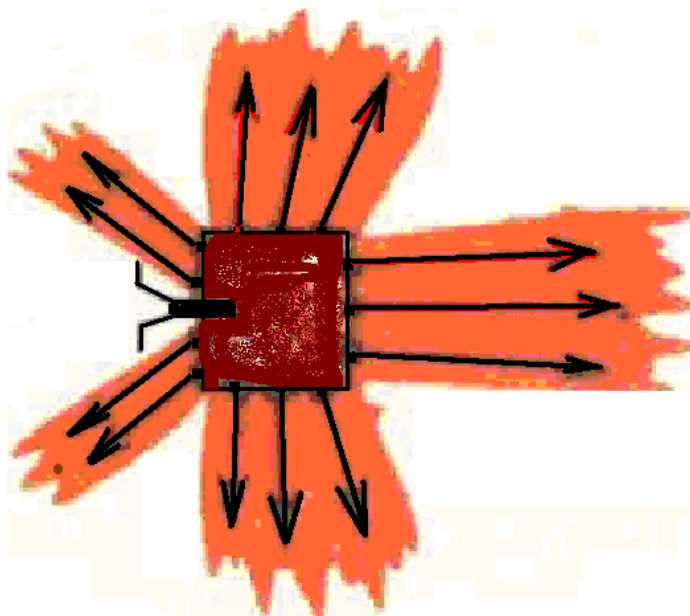


Рисунок 13.4 – Схема разлета взрывных газов кубического заряда с детонатором, расположенным в центре одной из его граней

При таких условиях взрывные газы движутся в основном перпендикулярно к поверхности заряда, отклоняясь несколько в сторону, противоположную месту инициирования взрыва.

Картину разлёта взрывных газов очень хорошо можно увидеть, если в темноте сфотографировать взрыв прямоугольной шашки взрывчатого вещества, свободно подвешенной в воздухе. Взрывные газы, находящиеся в раскалённом состоянии, интенсивно светятся и на фотоснимке оставляют свои следы в виде ярких огненных факелов. Если шашка имеет форму, близкую к кубу, то пламя взрыва получает крестообразный вид. Если заряд имеет треугольное сечение, то обнаруживаются три факела взрывных газов.

Характерной особенностью такого разлета продуктов взрыва является то, что в пространстве, примыкающем к исходящим углам и рёбрам заряда, взрывные газы не распространяются. В этих местах действие взрыва практически отсутствует. Здесь имеются своеобразные защитные зоны. Наоборот, против средних частей граней заряда, где идёт наиболее мощный поток взрывных газов, действие взрыва проявляется интенсивно. Здесь происходит так называемое направленное действие взрыва. Это явление имеет большое теоретическое и практическое значение. Оно позволяет управлять действием взрыва путем выбора формы заряда и места инициирования его.

Эта особенность имеет также большое значение при планировании зданий относительно друг друга, в которых осуществляется взрывоопасное производство или хранятся опасные взрывчатые вещества.

При сильном взрыве стены разрушаются, и осколки разлетаются в основном перпендикулярно к плоскости стен. Если отметить на плане зоны разлёта этих осколков, получится ярко выраженная крестообразная фигура. Зона наиболее сильного поражения осколками будет находиться против средней части стен. Наоборот, около исходящих углов здания окажутся защитные зоны, где действие взрыва практически отсутствует. Учитывая направленное действие взрыва, хранилища взрывчатых веществ и помещения, где находятся взрывоопасные установки, надо располагать так, чтобы они находились в защитных зонах по отношению друг к другу.

13.3 Скорость движения взрывных газов

Необычные, неожиданные, страшные действия может произвести слабый, еле слышный взрыв совсем незначительного заряда. Маленький детонатор, взорвавшийся неожиданно среди угля в камине, убил девушку.

Вот здесь-то учёные впервые более внимательно отнеслись к неожиданным проявлениям взрыва и стали изучать особую форму направленного взрыва, возникающую под действиемкумуляции. Однако до Великой Отечественной войны это явление рассматривалось как нечто необычное и его практическое значение недооценивалось.

Во время Великой Отечественной войны учёные обратились к этому явлению, когда стали создавать особые кумулятивные снаряды, бомбы для борьбы с фашистскими танками. Эти средства поражений с поразительной лёгкостью пронизывали самую прочную броню танка ослепительной кумулятивной струей, возникающей при взрыве. Эта струя поджигала горючее, вызывала взрыв боеприпасов, уничтожала оборудование танка.

Эффективность применения кумулятивного заряда поразительна: ведь энергия взрывных газов автоматически концентрируется в тонкой кумулятивной струе, которая может иметь скорость, превышающую не только первую космическую скорость, равную 8 км/с, но и вторую – 11,2 км/с.

Обычно в природе всякое движение осуществляется так, что энергия из мест, где она сконцентрирована в более значительной степени, переходит в места, где концентрация энергии меньше. При взрыве эта закономерность соблюдается тоже: взрывные газы движутся из места, где их давление больше, туда, где давление меньше. Энергия, выделенная при взрыве, быстро рассеивается, и температура взрывных газов постепенно приближается к температуре окружающей среды.

Направленное действие взрыва в целом не изменяет этой закономерности. Однако можно создать такие условия, когда с помощью направленного действия взрыва получается необычайный результат – создаётся более высокое давление, более высокая температура и более высокая скорость движения взрывных газов. Для получения такого результата необходимо применить заряд с выемкой той или иной формы. При взрыве взрывные газы устремляются в основном перпендикулярно к поверхности выемки, к её центральной оси. Сходящиеся струи газов соударяются друг с другом и образуют очень мощный газовый поток, направленный вдоль оси выемки. Этот поток называется кумулятивной струей, выемка в заряде, вызывающая формирование такой струи, называется кумулятивной выемкой, а всё явление – кумуляцией, т.е. собиранием энергии взрыва, повышением её концентрации (рис. 13.5).

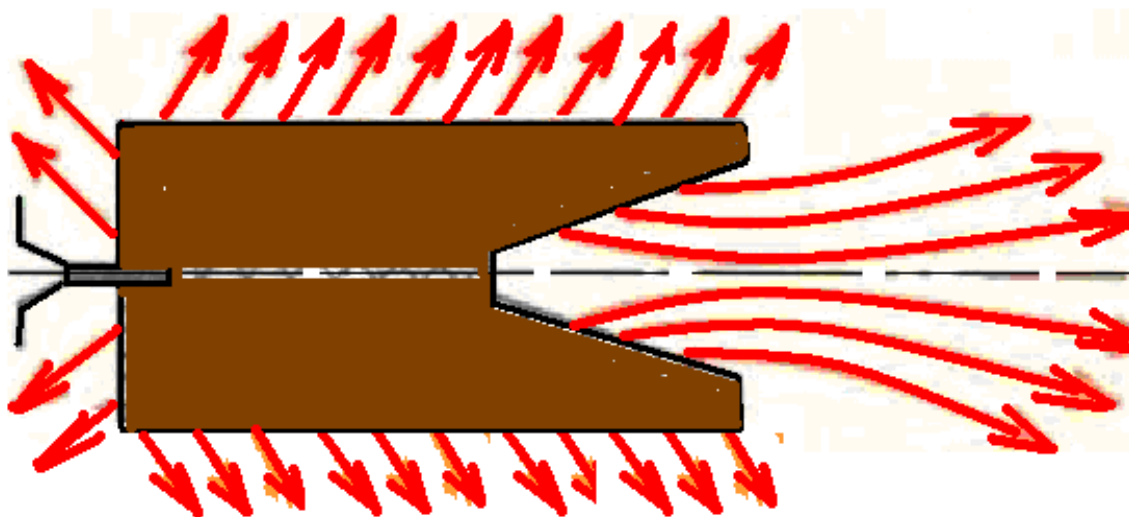


Рисунок 13.5 – Схема кумуляции взрывных газов

Газовая кумулятивная струя имеет очень высокую плотность. Скорость её движения заметно выше скорости расширения взрывных газов. Однако газовая кумулятивная струя, едва успев образоваться, сразу после этого быстро расширяется. Её плотность, давление и скорость быстро снижаются. Поэтому кумуляция взрывных газов не может считаться наиболее ярким и сильным проявлением повышенной концентрации энергии направленного взрыва.

Явление кумуляции можно существенно усилить и сделать более устойчивым, если осуществить кумулятивную струю не из взрывных газов, а из металла. Это осуществляется лучше всего при наличии в заряде конической кумулятивной выемки. Выемка снабжается металлической облицовкой, плотно прилегающей к поверхности взрывчатого вещества. Если облицовка изготовлена из стали, то её толщина должна составлять примерно $1/30$ - $1/60$ часть диаметра отверстия кумулятивной выемки (рис. 13.6).

При взрыве металл облицовки с такой силой сжимается под действием взрывных газов, что внутри металла возникают давления, измеряемые миллионами атмосфер.

Металл при таких условиях начинает течь подобно жидкости, потому что давление существенно превосходит временное сопротивление любого самого прочного металла. В результате этого из сжимающейся массы металла выплескивается по оси выемки тонкая струя металла, движущаяся необычайно быстро (рис. 13.7).

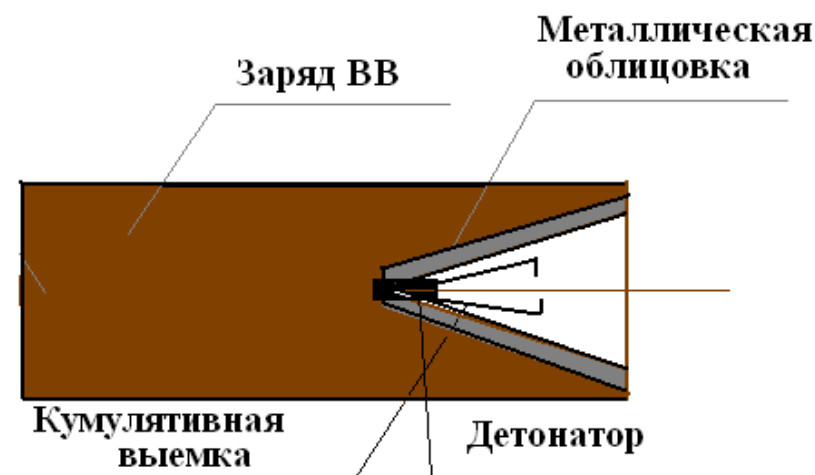


Рисунок 13.6 – Схема кумулятивного заряда с конической выемкой и металлической облицовкой поверхности этой выемки

Расчёты, выполненные на основе гидродинамической теории кумуляции, приводят к следующим формулам. Скорость кумулятивной струи

$$V_k = V_0 \cdot \left(\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha} \right), \quad (13.8)$$

где α – угол между образующими конической кумулятивной выемки и ее осью;

v_0 – скорость, сообщаемая взрывными газами металлу облицовки кумулятивной выемки.

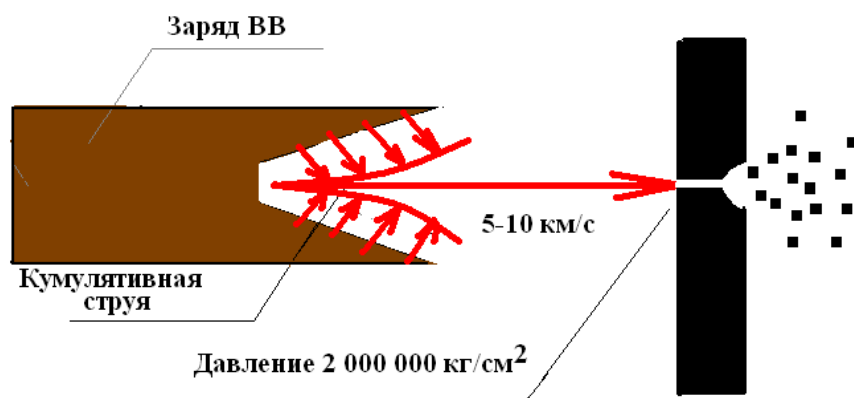


Рисунок 13.7 – Схема формирования металлической кумулятивной струи

Величину v_0 можно определить следующим способом. Обозначим толщину облицовки δ_0 и плотность металла облицовки ρ_0 . Прилегающее к облицовке взрывчатое вещество имеет среднюю толщину δ_{BB} и плотность ρ_{BB} .

Примем, что снаружи кумулятивный заряд также имеет оболочку из того же материала и той же толщины, что и кумулятивная выемка.

При таких условиях на основании расчета можно принять, что

$$V_0 = 2\sqrt{U_1 \cdot g} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + 2 \cdot \frac{\rho_0 \cdot \delta_0}{\rho_{BB} \cdot \delta_{BB}}}}. \quad (13.9)$$

Если заряд тротильный, а облицовка стальная, то $2\sqrt{U_1 \cdot g} = 4000$ м/с. Допустим, что

$$2\rho_0/\rho_{BB} = 10$$

$$\delta_0/\delta_{BB} = 0,1.$$

Тогда $V_0 = 2300$ м/с. Если считать, что $\alpha = 15^\circ$, то $\sin \alpha = 0,26$; $\operatorname{tg} \alpha = 0,27$.

Тогда согласно формуле, приведённой выше,

$$V_K = 17\,600 \text{ м/с} = 17,6 \text{ км/с}.$$

Это очень большая скорость – более чем вдвое превышающая первую космическую скорость.

Делая выемки с очень малыми углами, а также ряд вспомогательных приспособлений и выпуская кумулятивную струю в стеклянную трубку, в которой нет воздуха, можно достигнуть скорости этой струи до 100 км/с. Такой скорости не достигали до сих пор ни один снаряд и ни одна ракета.

Если кумулятивная струя движется в воздухе сравнительно недолго, то она интенсивно разрушается и сгорает в воздухе подобно тому, как это происходит с метеоритами. Устойчивые струи в воздухе получаются при скоростях V , заметно меньших, чем те рекордные величины, которые были приведены выше. Эти скорости находятся в пределах 5-10 км/с.

Кумулятивная струя, ударяясь о преграду, производит на неё

чрезвычайно большое давление, которое составляет, например, при ударе струи из металла плотностью ρ по преграде из такого же металла величину

$$P_k = \frac{1}{4} V_k^2 \cdot \rho_0. \quad (13.10)$$

Эта формула получается на основе гидродинамической теории, при которой кумулятивная струя уподобляется струе жидкости, а преграда – слою жидкости.

Примем, что преграда стальная. Допустим, что $V_k = 10\,000$ м/с.

Тогда $P = 2\,000\,000$ кг/см² или $2 \cdot 10^5$ МПа.

При давлении $2 \cdot 10^5$ МПа металл становится подвижным, как жидкость, и кумулятивная струя пробивает в нем отверстие, диаметр которого примерно в 10 раз больше диаметра кумулятивной струи (рис. 13.8).

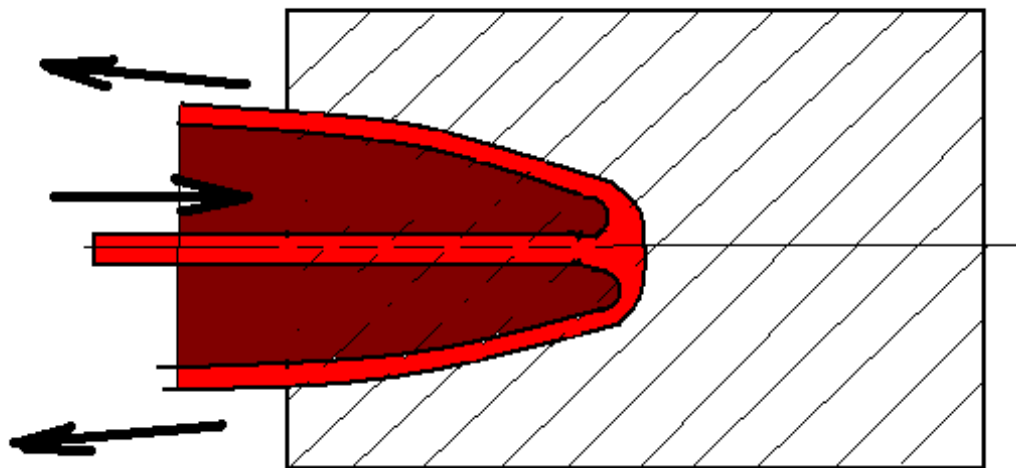


Рисунок 13.8 – Схема пробивания преграды кумулятивной струей

Толщина пробиваемого слоя согласно гидродинамической теории (формула Лаврентьева-Тейлора):

$$B = L \sqrt{\frac{\rho_0}{\rho_n}}, \quad (13.11)$$

где ρ_0 – плотность материала струи, а ρ_n плотность преграды. Длина кумулятивной струи L должна теоретически равняться длине образующей кумулятивной выемки.

Фактически она оказывается нередко значительно больше. Это обусловлено тем обстоятельством, что при полете кумулятивной струи её головная часть имеет более значительную скорость, чем её хвостовая. Поэтому струя в полете растягивается и ее пробивная способность растет.

Обычно кумулятивная струя достигает наиболее значительной пробивной силы на расстоянии от заряда, равном примерно двум диаметрам отверстия кумулятивной выемки. При этом струя способна пробить стальную броню, в 3 раза и более превосходящую по толщине диаметр отверстия кумулятивной выемки. На более значительных расстояниях от заряда струя начинает разрушаться и быстро теряет свою пробивную силу.

Если выемка имеет небольшую глубину, то при взрыве образуется короткая кумулятивная струя, движущаяся сравнительно медленно. Она пробивает небольшие по толщине преграды. Однако в этом случае разрушение струи в полёте протекает значительно медленнее и струя сохраняет пробивное действие на расстояниях, в сотни раз превышающих диаметр кумулятивной выемки.

Примером таких зарядов с неглубокими кумулятивными выемками являются обычные детонаторы и электродетонаторы в металлических оболочках с углублением в торцевой части.

При взрыве таких детонаторов возникают очень маленькие кумулятивные струи, имеющие форму кусочков металла, размером 1-2 мм. Если оболочка детонатора медная, то возникающая при его взрыве кумулятивная струйка сохраняет сильное пробивное действие на расстоянии до 5 м. В гражданской взрывной технике кумулятивные заряды применяются сравнительно редко. Их мощное пробивное действие пока ещё не нашло достаточно широкого применения.

Однако несомненно, что кумулятивные заряды могут быть полезными в ряде случаев. При помощи кумулятивных зарядов, взрываваемых последовательно на поверхности, можно пробивать шпуры в самых прочных скальных породах. При этом нужно после каждого взрыва расчищать образующийся шпур от мелкораздробленной породы, чтобы следующий взрыв действовал глубже на ещё неразрушенную скалу. При помощи кумулятивных зарядов можно также пробивать отверстия в стальных и железобетонных плитах и дробить крупные камни из твердых горных пород.

Среди различных практических приложений кумулятивного взрыва в технике особое значение приобрел способ сварки металлов и других материалов при помощи кумуляции. Такая сварка осуществ-

ляется следующим способом. Наиболее распространена кумулятивная сварка, имеющая целью получать двухслойный материал, например, листы, состоящие из двух слоёв различных металлов, – обычной и нержавеющей стали, алюминия и меди, серебра и бронзы. Чтобы обеспечить сварку двух листов различных металлов, один из этих листов кладут горизонтально на прочное плоское основание. Вторым лист подвешивают над ним с небольшим наклоном и поверх этого второго листа помещают небольшой слой мощного взрывчатого вещества. При взрыве такого заряда верхний лист бросается с большой скоростью на нижний и соударяется с ним под небольшим углом. Ввиду того что скорость соударения очень велика (до тысячи метров в секунду), при взаимодействии двух слоев металлов возникают давления, во много раз превосходящие предел текучести.

В результате этого тонкие поверхностные слои соударяющихся материалов превращаются в тонкую кумулятивную струю и выбрасываются по направлению биссектрисы угла, образуемого соударяющимися слоями. В результате различные дефекты и загрязнения, находящиеся на поверхности свариваемых материалов, удаляются, и слои различного состава сжимаются весьма высокими давлениями по вновь возникающей, совершенно чистой и свободной от дефектов поверхности. Опыт показывает, что таким путём могут быть соединены быстро и надёжно такие вещества, которые не поддаются другим способам сварки или спайки (рис. 13.9).

При сварке взрывом кумулятивная струя уносит поверхностный слой свариваемого материала. Толщина этого слоя невелика и может регулироваться подбором угла ϕ , под которым соударяются свариваемые листы материала.

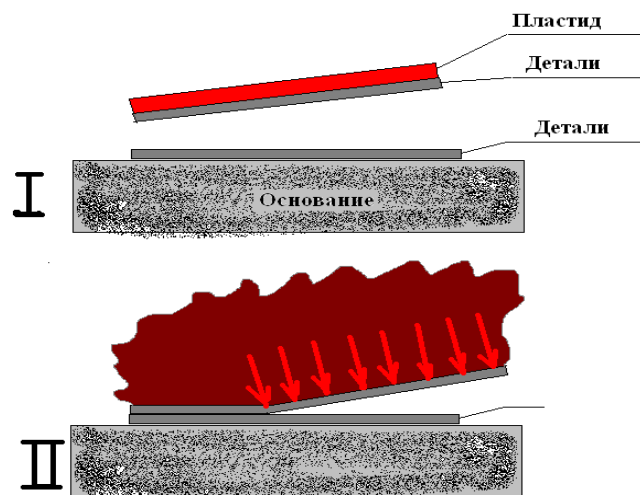


Рисунок 13.9 – Схема кумулятивной сварки двух металлов

Если происходит сварка одинаковых по плотности материалов, то толщина уносимого слоя составляет следующую долю d от полной толщины свариваемых листов в зависимости от угла φ

φ , град	5°	10°	15°	20°	25°	30°
d , %	0,048	0,191	0,428	0,760	1,185	1,704

Таким образом, в кумулятивную струю уходит очень небольшая доля материала, но этого практически вполне достаточно для освобождения свариваемых поверхностей от дефектов и загрязнений.

Другим примером эффективного применения кумуляции можно считать детонирующий шнур нового типа, созданный в Швеции. Основная его особенность состоит в том, что этот шнур представляет собой полую пластмассовую трубку, внутренние стенки которой покрыты тонким слоем высокочувствительного взрывчатого вещества. Обычно такая незначительная масса взрывчатого вещества недостаточна, чтобы передавать устойчивую волну детонации. Однако когда детонирует взрывчатое вещество на внутренней цилиндрической поверхности, то возникает эффект кумуляции, из продуктов взрыва выходит высокотемпературная кумулятивная струя, которая инициирует взрывчатое вещество и передаёт дальше волну детонации.

При этом выделяемая общая энергия взрыва так невелика, что стенки трубки не разрушаются и деструктивное действие не передаётся в окружающую среду. В этом отношении трубчатый детонирующий шнур существенно отличается от обычных шнуров, представляющих, как известно, удлинённые заряды, способные при своей детонации производить вокруг себя существенные разрушения, помимо основной своей задачи – передавать детонационный импульс в заданную точку.

Вопросы для самопроверки

1. Как энергия взрыва передается воздуху?
2. Как экспериментально обнаружить направление расширения взрывных газов?
3. Как можно установить сжимаемость взрывных газов при высоком давлении, а также законы действия взрывных газов вблизи места взрыва?

4. От чего зависит значение предельного диаметра удлиненного заряда, называемого обычно критическим диаметром заряда, при котором исчезает детонация?
5. Чему равен критический диаметр для тротила?
6. Чему равен критический диаметр для азида свинца?
7. Что необходимо применять помимо детонатора, если необходимо обеспечить взрыв взрывчатого вещества, малочувствительного к взрыву, т.е. имеющего большой критический диаметр?
8. При каких условиях взрывные газы движутся в основном перпендикулярно к поверхности заряда, отклоняясь несколько в сторону, противоположную месту инициирования взрыва?
9. В каком направлении относительно плоскости стен разлетаются осколки?
10. Фигура зоны разлёта осколков на плане.
11. Где находится зона наиболее сильного поражения осколками при взрыве заряда внутри стен?
12. Где находятся защитные зоны, где действие взрыва практически отсутствует при взрыве заряда внутри стен?
13. Какую скорость может иметь кумулятивная струя?
14. Куда устремляются взрывные газы при взрыве кумулятивного заряда?
15. Что такое кумулятивная струя?
16. Как можно существенно усилить явление кумуляции?
17. На каком расстоянии от заряда кумулятивная струя достигает наиболее значительной пробивной силы?
18. Принцип сварки взрывом.

14 ДЕЙСТВИЕ ВЗРЫВНЫХ ГАЗОВ

14.1 Действие газов на преграду

Расширяющиеся взрывные газы могут наносить очень сильные удары по преградам, мешающим их движению. Обычно действие взрывных газов оказывается чрезвычайно кратковременным. Давление, которое они производят на встречаемые преграды, быстро изменяется. Поэтому измерить и детально учесть это давление затруднительно, да и не очень нужно для практики. Гораздо существеннее как с практической, так и с теоретической стороны является определение того общего действия, которое производят взрывные газы на ту или иную преграду.

Это общее действие можно измерить разными способами. Рассмотрим в качестве примера простейший способ. На пути взрывных газов перпендикулярно к направлению их движения устанавливают достаточно прочную броневую или железобетонную плиту, способную выдержать без разрушения действия взрыва. В плите делается цилиндрическое отверстие с гладкими стенками, в которое вставляется легко перемещающийся цилиндр из металла (рис. 14.1).

При взрыве цилиндр воспринимает своим торцом действие взрывных газов. Под влиянием давления газов он получает определенную скорость и выбрасывается из отверстия.

Можно применить различные способы измерения скорости движения цилиндрика. Например, определим расстояние S , которое он пролетает, прежде чем упадет на землю. Если цилиндр летит первоначально в горизонтальном направлении и падает с высоты h , то его скорость $V_{\text{нач}}$ может быть определена на основе простейших законов механики.

Как известно, время падения с высоты h равно

$$t = \sqrt{\frac{2 \cdot h}{g}}, \quad (14.1)$$

где g – ускорение свободного падения тела, равное 9.81 м/с^2 .
Время t падения с высоты в 1 м равно $0,45 \text{ с}$.

Если за время t цилиндр пролетит в горизонтальном направлении расстояние S , то его начальная скорость будет равна

$$V_{нач} = \frac{S}{t} \quad (14.2)$$

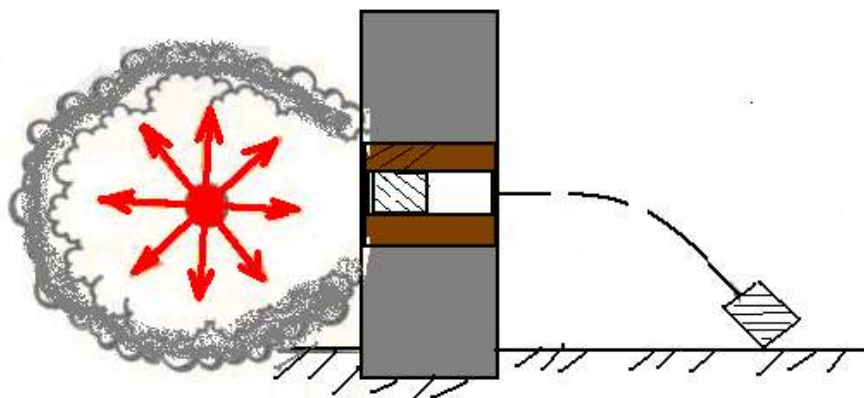


Рисунок 14.1 – Схема прибора для определения удельного импульса взрывных газов

Скорость движения цилиндрика зависит не только от действия взрыва, но и от массы цилиндрика m . Количество движения, получаемого цилиндриком при взрыве, равно $m \cdot V_{нач}$. Это количество движения равно импульсу $J_{ц}$, произведённому взрывными газами на торец цилиндрика.

Импульс, вызванный взрывом заряда, находящегося непосредственно на поверхности преграды, зависит от массы заряда и его удельной энергии U_1 . На основании экспериментов и теории можно установить, что для взрывчатых веществ средней мощности, таких, как тротил, импульс, производимый взрывом на преграду, соприкасающуюся с зарядом, равен

$$J_{ц} = 100 \cdot q, \quad (14.3)$$

где $J_{ц}$ выражено в килограммо-секундах, а q – в килограммах. Импульс пропорционален массе и скорости взрывных газов. Скорость взрывных газов согласно гидродинамической теории взрыва пропорциональна квадратному корню из удельной энергии заряда взрывчатого вещества U_1 . Поэтому можно написать

$$J_{ц} = 100g \sqrt{\frac{U_1}{U_{1T}}}, \quad (14.4)$$

где U_1 – удельная энергия тротила, равная примерно 400 000 кг·м/кг.

Если заряд расположен на небольшом расстоянии от поверхности, воспринимающей действие взрывных газов, то газы растекаются по всей преграде. Можно рассмотреть, как эти газы будут действовать на цилиндр, вложенный в отверстие преграды. На торец цилиндра действует импульс

$$J_u = m_u \cdot V_u \quad (14.5)$$

Очевидно, что величина J_u зависит в таких условиях от площади S торца цилиндра. Чтобы избавиться от этой величины, которая меняется от случая к случаю, её следует отнести к единице поверхности. С этой целью необходимо разделить J_u на S_u . Получим так называемый удельный импульс взрывных газов ($\text{кг} \cdot \text{с} / \text{м}^2$)

$$J_1 = \frac{J_u}{S_u} = \frac{m_u \cdot V_u}{S_u} \cdot \frac{m_u}{S_u} \cdot \sqrt{\frac{g}{2y}}. \quad (14.6)$$

Удельный импульс взрывных газов тем больше, чем больше масса заряда, чем больше скорость разлета взрывных газов, и тем меньше, чем больше расстояние R от места взрыва до поверхности, воспринимающей импульс. При увеличении расстояния площадь, воспринимающая импульс, увеличивается пропорционально квадрату расстояния R . Очевидно, что удельный импульс тем меньше, чем больше указанная площадь. Следовательно, удельный импульс должен быть обратно пропорционален квадрату расстояния. В этом отношении удельный импульс имеет много общего с различными другими физическими величинами, изменяющимися также обратно пропорционально квадрату расстояния (освещенность, сила тяжести, напряженность электрического и магнитного полей и т.д.).

Согласно сказанному, можно написать

$$J_1 = A_1 \cdot \frac{g}{R^2} \cdot \text{кг} \cdot \text{с} / \text{м}^2, \quad (14.7)$$

где A_1 – постоянная, зависящая от удельной энергии взрывчатого вещества и принятых единиц измерения; q – масса, кг; R – расстояние, м.

При этих условиях для взрывчатых веществ средней мощности, таких, как тротил, постоянная A оказывается равной 25 с. Следовательно,

$$J_1 = 25 \cdot \frac{g}{R^2}. \quad (14.8)$$

Если взрывчатое вещество имеет удельную энергию, существенно отличную от удельной энергии тротила ($U_l \sim = 400\,000 \text{ кг} \cdot \text{м/кг}$), то следует считать, что

$$A_1 = 25 \cdot \sqrt{\frac{U_1}{U_{1T}}}. \quad (14.9)$$

Такое значение величина A имеет в том случае, если форма заряда близка к шару и взрывные газы разлетаются во все стороны равномерно, т.е. практически направленного действия взрыва незаметно.

Если же такое направленное действие есть, то в области газовых струй величина A может превзойти приведенную величину в 2-4 раза. Наоборот, в тех местах, где газовые струи отсутствуют, величина A_1 , может существенно снизиться, особенно в защищённых зонах вблизи углов заряда.

Удельный импульс рассчитывается приведённым способом для случаев, когда взрывные газы действуют на поверхность перпендикулярно к направлению движения их. Если это направление отклоняется от перпендикулярного на угол α , то удельный импульс следует рассчитывать по следующей формуле

$$J_1 = A_1 \cdot \frac{g}{R^2} \cdot \cos \alpha. \quad (14.10)$$

Если взрывные газы встречают на своём пути не плоскую преграду, а хорошо обтекаемое тело, то общий импульс, действующий на такое тело, снижается по сравнению с расчётной величиной в 2-4 раза (в зависимости от формы тела).

Знание удельного импульса имеет большое значение для решения многих практических задач. Для пояснения рассмотрим пример.

Пусть на пути взрывных газов при взрыве заряда массой q на расстоянии R от места взрыва стоит прямоугольное тело высотой y и

размерами основания x (по направлению действия взрыва) и z перпендикулярно к направлению действия взрыва. Вес тела равен G . Требуется определить, при каком значении R взрыв опрокинет тело.

Удельный импульс действует в рассматриваемом случае на площадь, равную $y \cdot z$. Общий импульс, получаемый телом, равен

$$J = mV. \quad (14.11)$$

Скорость V , получаемая телом, может быть найдена путём деления этого импульса на массу тела. Масса тела m_t равна его весу (кг), деленному на ускорение свободного падения тела:

$$m = \frac{G}{g}. \quad (14.12)$$

Таким образом,

$$V = \frac{J}{m} = \frac{J_1 \cdot y \cdot x \cdot g}{G}. \quad (14.13)$$

Энергия движения, получаемая телом при взрыве заряда, равна

$$E = \frac{mV^2}{2} = \frac{GV^2}{2g}. \quad (14.14)$$

Можно также написать, что

$$E_v = \frac{1}{2} \cdot J_1^2 \cdot (y \cdot z)^2 \cdot \frac{g}{G}. \quad (14.15)$$

Эта энергия будет затрачена на то, чтобы сдвинуть или опрокинуть тело.

При опрокидывании тело будет вращаться вокруг оси, совпадающей с ребром тела, идущим вдоль оси y тыльной стороны (по отношению к месту взрыва). При вращении центр тяжести тела будет подниматься (рис. 14.2).

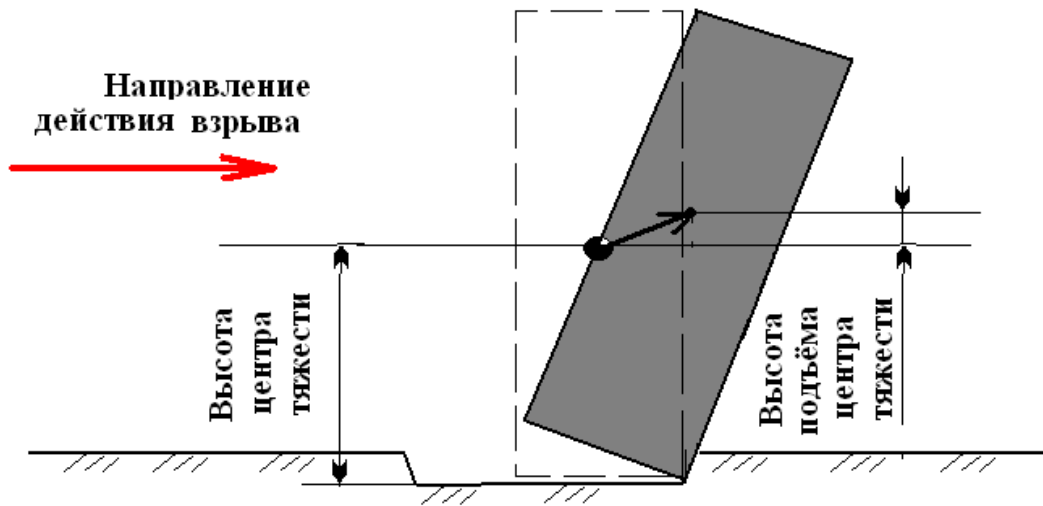


Рисунок 14.2 – Схема опрокидывания преграды взрывом

Наибольшая высота подъёма центра тяжести Δy ; она может быть определена исходя из простых геометрических соотношений:

$$\Delta y = \frac{1}{2} \cdot (\sqrt{y^2 + x^2} - y). \quad (14.16)$$

При таком расстоянии от места взрыва, на котором начинается опрокидывание, энергия, полученная телом от взрыва, равна энергии, необходимой для опрокидывания.

Поэтому

$$E_V = E_G.$$

Заменяя в этом равенстве значения энергии в соответствии с расчетами, сделанными выше, получаем

$$\frac{1}{2} J_1^2 \cdot (y \cdot z)^2 \cdot \frac{g}{G} = \frac{G}{2} \cdot (\sqrt{y^2 + x^2} - y) \quad (14.17)$$

Отсюда найдём необходимый удельный импульс взрывных газов

$$J_1 = \frac{G}{y \cdot z} \sqrt{\frac{\sqrt{y^2 + x^2} - y}{g}}. \quad (14.18)$$

Заменим удельный импульс его значением

$$A_1 \cdot \frac{g}{R^2} = \frac{G}{y \cdot z} \cdot \sqrt{\frac{\sqrt{y^2 + x^2} - y}{g}}. \quad (14.19)$$

Отсюда найдём расстояние R , на котором произойдёт опрокидывание тела.

Получаем

$$R = \sqrt{A_1 \cdot y \cdot z} \cdot \sqrt{\frac{g}{\sqrt{x^2 + y^2} - x}} \cdot \sqrt{\frac{g}{G}}. \quad (14.20)$$

Из этой формулы можно определить, что действие взрывных газов одного ВВ приводит к одному результату. Если масса тел находится в постоянном отношении к массе заряда. Полученную формулу можно переписать так:

$$\frac{R}{y} = \sqrt{A_1 \cdot \frac{z}{y}} \cdot \sqrt{\frac{g}{\sqrt{x^2 + y^2} - x}} \cdot \sqrt{\frac{g}{G}}. \quad (14.21)$$

Из этой формулы видно, что, несмотря на сохранение условий геометрического подобия (когда R/y , z/y и $q/G = \text{const}$), равенство всё же не соблюдается при всех значениях величины y . Наоборот, при увеличении y необходимо увеличивать q/G или z/y , чтобы сохранить постоянство R/y . Это значит, что даже такой простой результат действия взрыва, как опрокидывание предметов, происходит неодинаково при различных масштабах. Чем больше размеры зоны действия взрыва, тем ему труднее производить опрокидывание. Это видно из того, что при увеличении x и y отношение R/y уменьшается даже при постоянстве z/V . Поэтому изучение действия взрыва на малых моделях не всегда соответствует реальной обстановке.

14.2 Сила удара воздушной волны

Каким бы мощным ни был взрыв в той или иной среде (воздух, вода, горная порода и т.п.), взрывные газы в целом не могут распространиться от места взрыва дальше определенной границы. В атмосферном воздухе нормальной плотности взрывные газы проходят

путь, в среднем только в 12 раз превышающий радиус заряда. Отдельные газовые струи прорываются в 3-4 раза дальше, но и их путь сильно ограничен. Между тем разрушающее действие взрыва, а тем более его сильный звук, передаются на большее расстояние. Ещё дальше передаётся повышение давления воздуха и так плавно, что его не слышит ухо человека, но отлично воспринимают простейшие приборы. Известно, например, что при взрыве огромного метеорита над районом Подкаменной Тунгуски в 1908 г. волна повышенного давления воздуха трижды обогнула земной шар. При этом повышение давления было довольно значительным – до 10 Па.

Действие взрывных газов в атмосфере ограничено тем, что сопротивление воздуха тормозит расширяющиеся газы, а в случае направленных газовых струй, кроме того, заставляет газовые струи расширяться и в конце концов сливаться друг с другом. Таким образом, на некотором расстоянии от заряда облако расширяющихся взрывных газов приобретает в целом правильную шарообразную форму, хотя в деталях остаются отступления от этой формы за счёт того, что расширяющиеся газы начинают вихреобразно смешиваться с окружающим воздухом (турбулентное перемешивание).

При этом наблюдается интересное и важное явление. Если взрывные газы содержат в себе достаточное количество таких веществ, которые не окислились (т.е. не соединились с кислородом) в процессе детонации, то перемешивание с воздухом вызывает интенсивное догорание взрывных газов. Появляется яркое пламя, и энергия взрывных газов возрастает. Это явление особенно характерно для взрыва тротильных зарядов в воздухе.

В силу закона механики «действие равно противодействию» взрывные газы при торможении воздухом сжимают этот воздух и сообщают ему некоторую скорость по направлению радиусов, идущих от центра взрыва. Масса взрывных газов, расширяясь, вытесняет окружающий её воздух и образует вокруг себя зону сжатого, уплотнённого и разогретого воздуха. Эта зона действует на окружающий, ещё не возмущённый воздух и сжимает его. Таким способом сжатие быстро передаётся все дальше и дальше от места взрыва.

Именно такая волна сжатия образуется и в воздухе при взрыве. Волна сжатия в воздухе распространяется во все стороны от места взрыва. Впрочем, и при взрыве можно получить движение волны только в одном направлении. Это наблюдается, когда взрыв происходит в штольне, шахте, туннеле, трубе, т.е. тогда, когда волны взрыва передаются в ограниченном столбе воздуха.

Теория и опыт показывают, что в воздухе вслед за волной сжатия также следует волна разрежения. В волне сжатия давление, плотность и температура воздуха превышают эти величины для воздуха, еще не захваченного волной. В волне разрежения, наоборот, давление, плотность и температура воздуха ниже своих значений, чем в невозмущенной атмосфере.

Совокупность волн сжатия и разрежения передаёт действие взрыва через воздух на значительные расстояния.

Если взрыв очень сильный, то воздушные волны могут охватить весь земной шар, что наблюдалось при взрыве тунгусского метеорита в 1908 г., при взрыве вулкана Кракатау в 1883 г., а также при ядерных взрывах.

Во всех таких случаях волна сжатия проявляется в виде плавного увеличения давления воздуха, регистрируемого самопишущими барометрами – барографами. Такие волны отмечаются на расстояниях, не превышающих нескольких сотен километров от места взрыва.

Волны сжатия распространяются в воздухе несколько быстрее, чем звук. При этом, чем значительнее повышение давления, тем быстрее движется волна. Эта простая и естественная закономерность приводит к тому, что волна сжатия имеет в своей передней части наиболее высокое давление. Далее давление постепенно падает, и зона сжатия переходит плавно в зону разрежения. Таким образом, на переднем фронте волны сжатия давление скачкообразно возрастает до некоторого максимального значения. Волны такого рода называются ударными волнами. Воздушные ударные волны являются основными носителями энергии, переданной окружающему воздуху взрывом взрывчатого вещества.

14.3 Давление на фронте ударной волны

Основной характеристикой воздушной ударной волны является избыточное давление воздуха непосредственно за фронтом ударной волны. Избыточное давление является скачком давления $\Delta P_{\text{ф}}$, который происходит практически мгновенно при подходе волны к месту регистрации давления.

Воздушные ударные волны несколько напоминают детонационные волны. Однако между ними есть принципиальное различие: детонационная волна освобождает энергию, скрытую во взрывчатом

веществе, и, так сказать, сама себя движет. Поэтому в каждом взрывчатом веществе скорость волны детонации вполне определённая и постоянная (если детонация осуществляется полностью).

Ударная волна, наоборот, движется за счёт энергии, полученной вначале от взрывных газов, и постепенно теряет её. Это происходит потому, что энергия, во-первых, расходуется на нагревание воздуха, через который она проходит, и, во-вторых, потому, что объём воздуха, захватываемого волной, все время растёт и в результате уменьшается количество энергии в единице объёма. Поэтому по мере её удаления от места возникновения давление на фронте ударной волны непрерывно падает. Падение давления ударной волны в зависимости от расстояния представляет собой весьма сложный процесс, который нельзя полностью изобразить при помощи простых формул.

Основной особенностью ударных волн взрыва является то, что избыточное давление на фронте волны подчиняется закону подобия. Это значит, что эта величина не зависит от абсолютных размеров и массы заряда, а полностью определяется, если известны: отношение расстояния от места взрыва R к радиусу заряда R_0 , удельная энергия взрыва U_1 для данного взрывчатого вещества и давление окружающего воздуха P_0 .

Для тротила и других взрывчатых веществ средней мощности можно написать, что

$$\Delta P_{\phi} = 56000 \cdot \left(\frac{R_0}{R}\right)^3 + 1080 \cdot \left(\frac{R_0}{R}\right)^2 + 16,8 \cdot \frac{R_0}{R}. \quad (14.22)$$

Эта формула справедлива при взрыве заряда, окружённого со всех сторон воздухом. Если заряд взрывается на поверхности грунта, то волна распространяется не в полной сфере, а только в полусфере (рис. 14.3).

В результате этого объём воздуха, захватываемого ударной волной, уменьшается вдвое. В этом случае получается увеличение избыточного давления ΔP_{ϕ} , которое наблюдается при взрыве заряда массой вдвое большей. Поэтому для расчета ударной волны, возникающей при взрыве заряда, лежащего на земле, необходимо в формулы расчета ΔP_{ϕ} подставить вместо величины q удвоенную величину, т.е. $2q$.

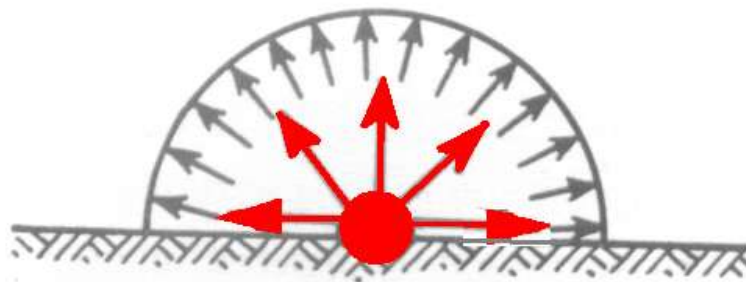


Рисунок 14.3 – Схема полусферической ударной волны при взрыве заряда ВВ на плоской поверхности массивной преграды

В результате этого формула Садовского изменится следующим образом:

$$\Delta P_{\phi} = 14 \cdot \frac{q}{R^3} + 4,3 \frac{q^{\frac{2}{3}}}{R^2} + 1,1 \cdot \frac{q^{\frac{1}{3}}}{R}. \quad (14.23)$$

Описанный способ расчёта избыточного давления на фронте ударной волны может быть применён не только, когда заряд взрывается в воздухе или на поверхности земли, но и в других условиях.

Рассматривая такой важный для практики случай, как взрыв в штольне, шахте или туннеле поперечного сечения S , надо учитывать два варианта.

Во-первых, штольня может продолжаться в обе стороны от места взрыва. Тогда воздушная ударная волна идет в обе стороны от места взрыва.

При этом давление на фронте ударной волны составит:

$$\Delta P_{\phi} = 44 \cdot \frac{q}{SR} + 9,2 \left(\frac{q}{SR} \right)^{\frac{2}{3}} + 1,46 \left(\frac{q}{SR} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (14.24)$$

Во-вторых, взрыв может произойти в тупике штольни. Тогда волна идет только в одну сторону и соответственно усиливается. Если взрыв происходит в тупиковой штольне, что расчётное значение массы заряда удваивается, и формула для расчёта избыточного давления получает вид:

$$\Delta P_{\phi} = 88 \cdot \frac{q}{SR} + 14,6 \left(\frac{q}{SR} \right)^{\frac{2}{3}} + 1,81 \left(\frac{q}{SR} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (14.25)$$

Такой же расчёт можно применить для определения избыточного давления на фронте воздушной волны достаточно длинного линейного заряда. В этом случае действие волны на расстоянии R от заряда длиной L при условии, что R меньше L , в основном распределяется по боковой поверхности цилиндра, имеющей площадь $2 \pi RL$.

В соответствии с этим расчётную величину массы заряда необходимо определить по формуле

$$\Delta P_{\phi} = 14 \cdot \frac{q}{LR^2} + 4,3 \left(\frac{q}{LR^2} \right)^{\frac{2}{3}} + 1,1 \left(\frac{q}{LR^2} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (14.26)$$

Если удлинённый заряд расположен на земной поверхности, то происходит помимо уже введённого перерасчета еще удвоение q . В результате этого получается

$$\Delta P_{\phi} = 28 \cdot \frac{q}{LR^2} + 6,9 \left(\frac{q}{LR^2} \right)^{\frac{2}{3}} + 1,3 \left(\frac{q}{LR^2} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (14.27)$$

14.4 Скорость ударной волны

Ударная воздушная волна распространяется со скоростью, которая превосходит скорость звука тем больше, чем значительнее избыточное давление на фронте её. Расчёты, основанные на гидродинамической теории, дают формулу для определения ее скорости D_y

$$D_y = c \cdot \sqrt{1 + 0,83 \frac{\Delta P_{\phi}}{P_0}}, \quad (14.28)$$

где c — скорость звука в воздухе.

Она зависит от температуры воздуха Θ :

$$c = 20,1 \sqrt{273 + \Theta},$$

где c выражено в метрах в секунду;

Θ — в градусах Цельсия.

Из приведённой для расчёта D_y формулы следует, что при распространении ударной волны от заряда к тому или иному месту скорость фронта волны непрерывно уменьшается и постепенно приближается к скорости звука. Это обусловлено тем, что давление на фронте волны непрерывно уменьшается по мере её удаления от места

взрыва, что затрудняет расчёты времени t , которое необходимо волне, чтобы пройти то или иное расстояние R .

Приближённый расчёт этого времени с некоторым преувеличением результата (по сравнению с истинным значением t) можно получить, если определить избыточное давление на середине участка, проходимого ударной волной, рассчитать по этому избыточному давлению скорость фронта волны D и, деля путь волны на эту скорость, вычислить время t .

14.5 Отражение ударной волны

Воздушная ударная волна, встречая какую-либо преграду, отражается от неё. При этом давление увеличивается. Если от прочных, неподвижных преград отражаются сравнительно слабые волны, у которых $D > P$, то давление при отражении примерно удваивается. Если волны более сильные, то избыточное давление в отраженной волне возрастает более чем в 2 раза. Теоретический расчёт даёт следующую величину избыточного давления на фронте отраженной волны:

$$\Delta P_{отр} = \Delta P_{\phi} \cdot \left(2 + \frac{6}{1 + 7 \cdot \frac{P_0}{\Delta P_{\phi}}} \right). \quad (14.29)$$

Если ΔP_{ϕ} очень велико по сравнению с P_0 , то при отражении сильной воздушной волны от массивной, неподвижной преграды давление на её фронте может возрасть до 8 раз.

Приведенный способ расчета $\Delta P_{отр}$ можно применить на практике при условии, если направление движения волны до отражения отклоняется не более чем на 45° от перпендикуляра, построенного на отражающей поверхности. Если отклонение значительнее, то расчёт $\Delta P_{отр}$ становится сложным.

При избыточном давлении $\Delta P_{\phi} = 30-40$ кПа скорость воздуха за фронтом составит 60-80 м/с. При таком давлении и скорости ударные волны могут разрушать капитальные здания и тяжело травмировать людей. Однако при взрывах зарядов меньшей массы те же давления и скорости воздуха не причиняют столь сильных разрушений. Это объясняется тем, что при взрывах малых зарядов действие волны длится очень недолго.

Вопросы для самопроверки

1. Как определить силу действия взрывных газов?
2. Схема прибора для определения удельного импульса взрывных газов.
3. От каких факторов зависит импульс, вызванный взрывом заряда, находящегося на поверхности преграды?
4. Чему пропорциональна скорость взрывных газов, согласно гидродинамической теории взрыва?
5. Удельный импульс взрывных газов тем больше, чем ... масса заряда, чем ... скорость разлета взрывных газов, и тем ..., чем больше расстояние от места взрыва до поверхности, воспринимающей импульс (больше или меньше)?
6. Удельный импульс взрывных газов?
7. Пропорционально чему увеличивается площадь, воспринимающая импульс при увеличении расстояния от места взрыва?
8. Как зависит удельный импульс от площади, воспринимающей ударную волну?
9. Как зависит значение величина A от формы заряда?
10. Как изменяется общий импульс, действующий на хорошо обтекаемое тело по сравнению с плоской преградой?
11. Соответствует ли изучение действия взрыва на малых моделях реальной обстановке?
12. Какой путь (в радиусах заряда) проходят взрывные газы в атмосферном воздухе?
13. Почему при взрыве тротильных зарядов в воздухе наблюдается яркое пламя?
14. Каким способом энергия взрыва передаётся дальше от места взрыва?
15. Волна сжатия и волна разрежения. Причины.
16. С какой скоростью (быстрее или медленнее скорости звука) распространяются в воздухе волны сжатия?
17. Как называются иначе волны сжатия?
18. Что является основной характеристикой воздушной ударной волны?
19. За счёт чего ударная волна теряет энергию?
20. Какому закону подчиняется избыточное давление на фронте ударной волны?

15 МЕТАНИЕ ВЗРЫВОМ ОСКОЛКОВ, ВЗРЫВНАЯ ШТАМПОВКА, НАПРАВЛЕННЫЙ ВЫБРОС ПОРОДЫ ВЗРЫВОМ

15.1 Скорость метания осколков взрывом

Осколки взорвавшегося заряда, который заключён в металлическую оболочку или оболочку из другого достаточно прочного материала, получают значительные скорости и разлетаются на огромные расстояния.

Начальная скорость разлёта осколков зависит от соотношения массы заряда и оболочки и от удельной энергии взрывчатого вещества. Для взрывчатых веществ средней мощности (тротил) можно на основании данных опыта и теоретического расчёта написать такую формулу

$$V_{оск} = 2500 \cdot \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{G_{об}}{G_{БВ}}} - a}, \quad (15.1)$$

где $V_{оск}$ — начальная скорость разлёта осколков, выраженная в м/с;

$G_{об}$ — масса оболочки;

$G_{БВ}$ — масса заряда взрывчатого вещества.

Величина a зависит от прочности материала оболочки. Для стали $a \approx 0,05$, для менее прочных материалов можно считать $a \approx 0,02$ или еще меньше.

Сопротивление воздуха уменьшает скорость разлета осколков. Наибольшая дальность разлета может быть принята равной

$$R_{оск} = 1,5 \frac{V_{оск}^2}{g} \quad или \quad R_{оск} = 1,5 \frac{\gamma_{оск}}{\gamma_{воздуха}} \quad (15.2)$$

где $\gamma_{оск}$ — плотность материала;

$\gamma_{воздуха}$ — плотность воздуха, равная $1,25 \text{ кг/м}^3$.

Если оболочка стальная. То дальность разлёта примерно равна $R_{оск} = 10000 \cdot d$,

где d – толщина оболочки заряда.

При толщине оболочки 1 см дальность разлёта составит 100 м.

Разлетающиеся осколки оболочки заряда, а также осколки предметов, разрушенных действием взрыва, опасны как для человека, так и различных предметов, окружающих место взрыва. Особенно опасно то, что осколки, имеющие значительные скорости (более 1500 м/с), могут вызывать детонацию зарядов ВВ, если они проникают внутрь их. Детонацию может вызвать также кумулятивная струя.

Впрочем, начальная скорость осколков очень быстро снижается по мере их удаления от места взрыва.

15.2 Штампование подводным взрывом

Практическое применение взрыва не ограничивается рыхлением грунтов и горных пород. Дальнейшее развитие теории взрыва дало возможность использовать это явление для штамповки металлических изделий.

Много времени уходит на изготовление сложных гидравлических прессов, массивных штампов и матриц из прочных стальных сплавов. На громоздкую технологию штампования затрачиваются огромные материальные средства, мобилизуются большие производственные мощности.

Небольшой заряд дешёвого взрывчатого вещества при искусном применении может заменить тысячетонные прессы и получить необходимую продукцию быстро, большой точности и сложной конфигурации. Одним из способов взрывной штамповки является следующий.

Поверх матрицы, имеющей форму штампуемого изделия, укладывается лист металла. По краям этот лист тщательно зажимается кольцевым фланцем на мощных болтах. В матрице предусматриваются многочисленные отверстия для того чтобы при штамповании обеспечить выход воздуха, заключенному между металлическим листом и её поверхностью.

Сверху над металлическим листом помещается цилиндрический сосуд с водой. Диаметр этого сосуда берётся несколько больший, чем диаметр матрицы. В воду помещают заряд взрывчатого вещества. Обычно этот заряд располагают посередине высоты слоя воды, т.е. на равных расстояниях от свободной поверхности воды и от поверхности листа металла (рис. 15.1).

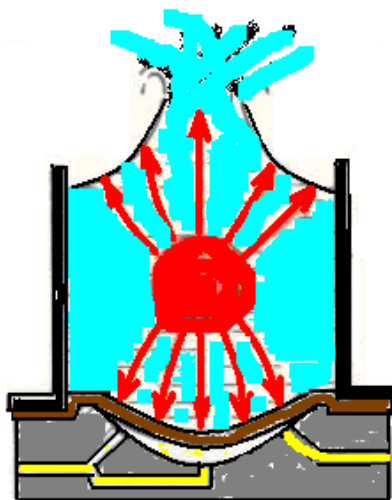


Рисунок 15.1 – Схема установки для штампования подводным взрывом

При взрыве энергия, передаваемая воде, разделяется примерно на две равные части. Половина этой энергии затрачивается на выброс воды вверх, в воздух. Другая часть энергии идёт на деформацию обрабатываемого металлического листа. Если прогиб листа, получаемый при взрыве, недостаточен для того чтобы впрессовать заготовку в полной мере в матрицу, то производят один или несколько дополнительных взрывов до тех пор пока изделие не будет полностью впрессовано в матрицу.

Приблизительно можно считать, что половина всей энергии, выделяемой при взрыве и передаваемой воде, идет на штампование. Отсюда можно определить среднюю силу, производящую штампование. Если, например, для штампования применяется взрыв тротилового заряда массой $q = 10$ кг и средняя деформация штампуемой заготовки равна $h = 0,1$ м, то сила, производящая штампование, оказывается равной 15000 т. Такое штампование можно было бы осуществить при помощи прессы. Дорогостоящий пресс может быть заменен дешевой взрывной штамповкой, которую можно реализовать в любом месте быстро, просто и эффективно.

15.3 Направленный взрыв

При взрыве сосредоточенных и линейных зарядов выбрасываемая порода распределяется симметрично по сторонам воронки или выемки, создаваемой взрывом. Такое распределение не всегда является целесообразным. Во многих случаях необходимо выбросить всю породу в каком-либо одном направлении.

Эта задача может быть решена различными способами, создающими направленный выброс породы, или, как иногда принято говорить, направленное действие взрыва.

Исследованиями установлено, что при выбросе из обычной воронки или выемки порода перемещается следующим образом.

Рассмотрим воронку или выемку в разрезе. В массиве выбрасываемой породы можно выделить ряд слоёв, параллельных будущим откосам воронки. В верхней центральной части будущей воронки можно добавить небольшой конический объём, составляющий примерно 1-2% всего объёма воронки. При взрыве отдельные слои породы, параллельные откосам, выбрасываются тем дальше, чем выше они расположены. Малый конический объём дробится на мелкие куски и распределяется более или менее равномерно по зоне выброса, а также частично попадает на дно образовавшейся воронки (рис. 15.2).

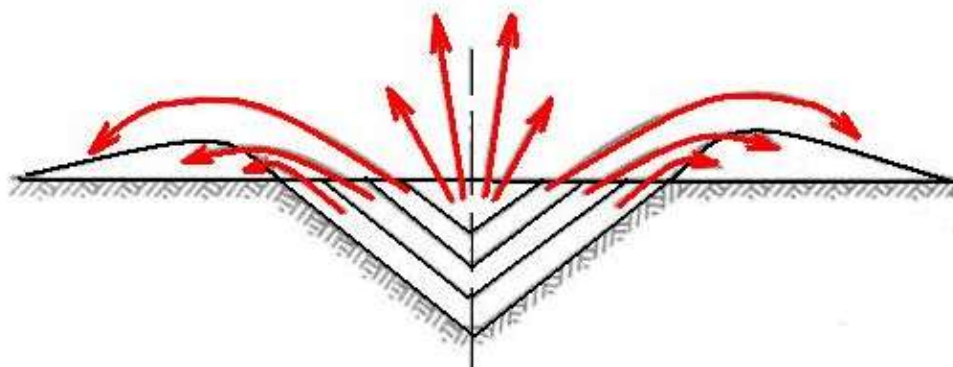


Рисунок 15.2 – Схема выброса породы взрывом заряда, расположенного в шурфе

Чтобы нарушить симметрию выброса породы, необходимо облегчить движение грунта в заданную сторону. Это проще осуществить, если около будущей основной воронки или выемки произвести взрыв вспомогательного заряда, который создаст воронку или выемку, нижняя часть которой отстоит от основного заряда не дальше, чем край основной воронки. При таких условиях вся порода, находящаяся выше линии, соединяющей центры основной и вспомогательной воронок, будет выброшена при основном взрыве в сторону малой воронки, включая и навал породы от вспомогательного взрыва.

Таким образом, в сторону вспомогательной воронки переместится половина породы основной воронки и порода, расположенная между воронками выше линии, соединяющей их наиболее низкие точки (рис. 15.3).



Рисунок 15.3 – Схема распределения выброшенной взрывом породы при наклонной свободной поверхности грунта

Этот эффект направленного выброса еще более усилится, если обе воронки находятся на откосе, имеющем падение в сторону заданного направления выброса. В таких условиях целесообразно для получения лучшего эффекта выброса в заданном направлении применить систему из трех (а иногда и большего числа) зарядов, расположенных так, что каждый из них является вспомогательным по отношению к следующему. При этом величина зарядов должна соответственно возрастать так же, как и глубина их заложения. Первым взрывается наименьший заряд, расположенный с той же стороны, куда намечен выброс. Чтобы обеспечить выброс в заданном направлении на достаточно большое расстояние, масса зарядов должна быть увеличена по сравнению с массой, полученной на основе обычного расчёта.

Из общих закономерностей внешней баллистики следует, что дальность полета прямо пропорциональна квадрату начальной скорости. Поэтому увеличение массы заряда, например, в 2 раза, приводящее к увеличению скорости движения породы также в 2 раза, должно привести к увеличению дальности полета породы в 4 раза. На основании этой закономерности можно выбирать массу зарядов при рассматриваемой системе направленного выброса породы.

Время, которое должно пройти от момента взрыва одного заряда до момента взрыва другого, должно быть достаточным, чтобы воронка могла полностью сформироваться. Подъем породы вдоль откосов воронки глубиной W , м требует времени, равного

$$t_w = \sqrt{\frac{2W}{g}} = 0,45\sqrt{W}. \quad (15.3)$$

Значение t_w и есть минимальное время замедления взрыва.

Направленный выброс осуществляет и используя систему удлиненных зарядов. Если необходимо выбросить породу из выемки треугольного профиля только на одну сторону, то заряды распределяют в системе скважин, расположенных наклонно в плоскости откоса, противоположного той стороне, куда должна быть выброшена порода из выемки (рис. 15.4).

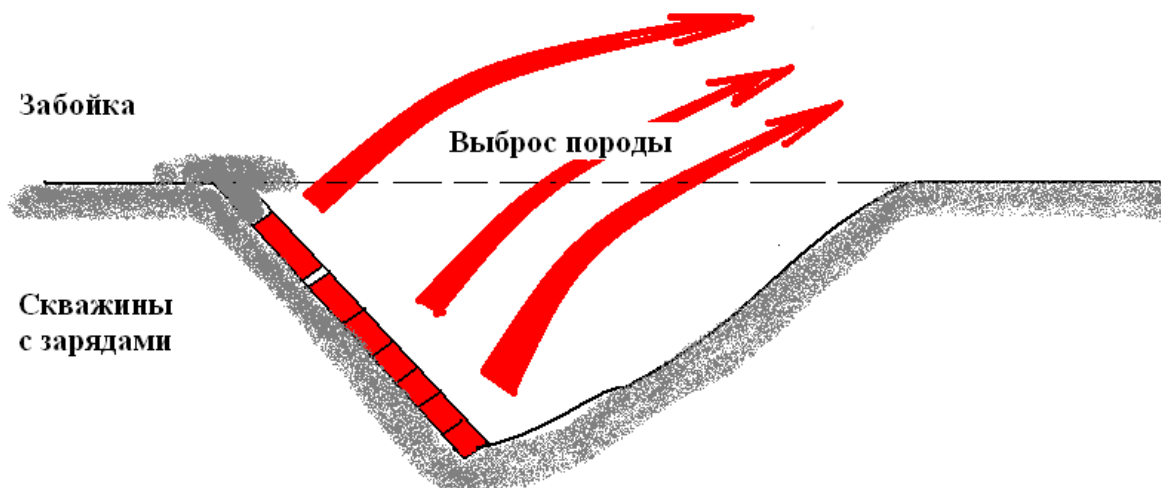


Рисунок 15.4 – Схема направленного выброса при помощи взрыва зарядов в наклонных шпурах

Общая масса взрывчатого вещества такая же, какая нужна при создании выемки обычным взрывом. Взрывчатое вещество должно быть распределено внутри скважин неравномерно. На единицу длины скважины должна приходиться масса заряда, прямо пропорциональная глубине; внизу – в 2 раза превосходящая среднее значение; наверху – приближающаяся к нулю. Практически такую закономерность осуществить трудно. Поэтому можно заполнить взрывчатым веществом нижние две трети длины скважины.

Дальнейшее усиление направленности выброса породы можно получить при помощи соответствующего расположения системы зарядов в плане. Отдельные группы зарядов, производящих выброс породы, расположить в плане так, чтобы линии выброса пересекались как раз на таком расстоянии от зарядов, куда при данных условиях перемещается наибольшая часть всей выбрасываемой породы.

Таким образом, можно по аналогии с оптикой получить своеобразное фокусирование потоков породы в заданном месте (рис. 15.5).

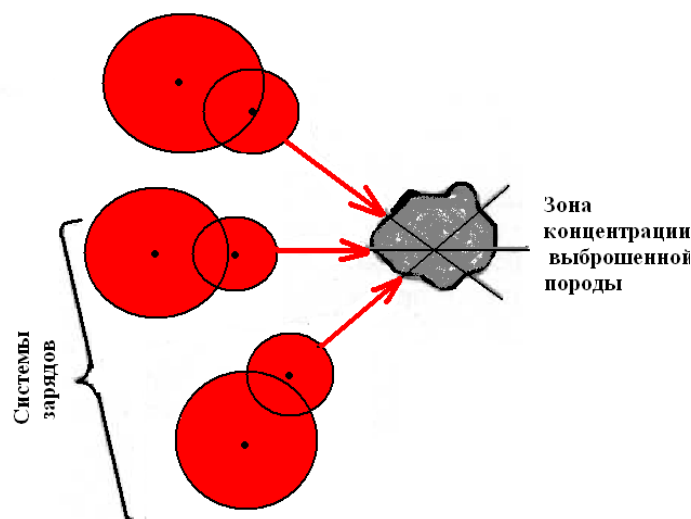


Рисунок 15.5 – Совместное действие трех систем зарядов с направленным выбросом породы

Подобный приём особенно хорошо удаётся, когда заряды направленного выброса располагаются на внешнем откосе изгибающейся долины. Этот способ можно применить при создании с помощью взрыва перемычек, дамб и плотин на реках, текущих в достаточно глубоких долинах. Яркий пример такого использования направленного взрыва – перекрытие в 1948 г. в аварийной обстановке потока, прорвавшегося в ущелье Бурджарсай при паводке на реке Ангрене в Узбекистане.

Направленный выброс тоже можно фокусировать, если расположить наклонные скважины с зарядами по полуцилиндрической поверхности так, что выпуклость этой поверхности обращена вглубь массива.

Эти примеры использования направленного выброса являются особыми случаями кумуляции, рассмотренной выше. Взрывы всех таких зарядов необходимо осуществлять одновременно. Это требование является обязательным при применении системы скважин, расположенных по конусу. Любое замедление во времени недопустимо.

Ошибки во времени срабатывания детонаторов в отдельных зарядах не могут быть больше

$$\Delta t_{кр} \approx 0.1 \frac{W}{c}, \quad (15.4)$$

где w – глубина заложения зарядов (глубина выемки);
 c – скорость распространения звука в породе.

Если учесть, что для скальных грунтов $c = 3000\text{--}5000$ м/с, то можно считать

$$\Delta t_{кр} \approx \frac{W}{30000} \div \frac{W}{50000}.$$

Если, например, $w = 40$ м, $c = 4000$ м/с, то $\Delta t_{кр} = 0,001$ с.

Такому требованию ещё могут удовлетворять хорошо проверенные электродетонаторы или детонаторы, инициируемые детонирующим шнуром. Однако при взрывах меньшего масштаба требуется уделять очень большое внимание для обеспечения одновременности взрыва всех зарядов.

Что касается систем последовательно взрываемых зарядов, то здесь точность не является обязательным условием.

При направленном выбросе породы существенное значение имеет сильный ветер.

Время, в течение которого выбрасываемая порода движется в воздухе, вполне достаточно, чтобы сильный ветер мог заметно сместить поток выброшенной породы.

Расчет показывает, что время, необходимое для вовлечения в движение ветром частицы породы диаметром D , равно примерно

$$t_{\epsilon} = 3000 \frac{D}{V_{\epsilon}}. \quad (15.5)$$

Например, при диаметре куска, равного 1 см (0,01 м), и при скорости ветра $V = 15$ м/с для увлечения ветром требуется 2 с.

Время t_{δ} нахождения породы в воздухе после её выброса взрывом равно

$$t_{\delta} = 0,9 \sqrt{H_{\delta}}, \quad (15.6)$$

где H_{δ} – высота подъёма породы.

При мощных взрывах высота нередко может достигать 100 м. В этом случае $t_{\delta} = 9$ с. Если характерным размером частиц при этом является 1 см (0,01 м), то они будут лететь по ветру 7 с. За это время они будут перенесены на расстояние $S = (t_{\delta} - t_{\epsilon}) \cdot V_{\text{В}}$ или на 105 м, т.е. на расстояние, превышающее высоту их подъёма.

Поэтому при взрывах на выброс необходимо учитывать, где целесообразно использовать действие ветра. Помимо ветра при направленных взрывах на выброс может иметь существенное влияние сопротивление воздуха.

В этом отношении характерен следующий случай. В последнее время приобрело практический интерес строительство насыпных холмов в поймах рек, которые должны быть потом затоплены в результате строительства гидротехнических сооружений. Такие холмы при затоплении окружающей местности превращаются в искусственные острова, которые можно использовать для различных целей: установки буровых вышек, добычи нефти и газа, установки опор высоковольтных линий.

Идея устройства искусственного холма при помощи направленного выброса породы весьма проста. Взрывом необходимо обеспечить образование кольцевой выемки и выбросить к центру этого кольца как можно более значительную часть породы (удаляемой из выемки). Для этого можно применить способы направленного выброса породы, рассмотренные выше.

Однако при первых попытках осуществить на практике подобный направленный выброс оказалось, что к центру кольцевой выемки перебрасывается меньше породы, чем следовало бы ожидать на основе опытов с прямолинейными выемками. Детальное исследование этого противоречия показало, что здесь отрицательную роль играет атмосферный воздух. При движении масс выброшенной породы к общему центру воздух сжимается и, не имея возможности быстро прорваться сквозь сходящиеся потоки раздробленной породы, интенсивно тормозит их движение. Далее этот воздух расширяется и порода разбрасывается в стороны, не достигая намеченного центра.

Чтобы преодолеть эту трудность, следует разделить круговую систему зарядов на четыре равные части, которые можно взрывать по отдельности. Сначала следует взорвать какие-либо две противоположные секции. В этом случае воздух сможет уходить из центральной части кольца зарядов над секциями, которые еще не взрываются. После образования навала породы, вызванного этим взрывом, следует произвести взрыв двух оставшихся секций и завершить таким образом формирование искусственного холма.

Характерным примером массового направленного взрыва на выброс можно считать строительство взрывом первой очереди противоселевой плотины в урочище Медео в районе города Алма-Аты,

осуществленное в октябре 1966 г. Этот взрыв был выполнен по схеме, показанной на рисунке 15.4. Вспомогательная воронка образовывается с помощью взрыва четырёх зарядов общей массой около 1600 т. Основной заряд, массой около 3700 т, был взорван с замедлением в 3,6 с, когда уже успела выявиться вспомогательная воронка. Следует отметить, что действие взрыва основного заряда сместило массу породы практически в горизонтальном направлении, после чего взрывные газы вырвались в атмосферу наклонно вверх.

Когда давление в полости взрыва снизилось, верхняя часть откоса воронки обрушилась и заполнила полость, возникшую на месте расположения основного заряда. Этот заряд состоял из тротила. При его взрыве образовались газы, содержащие более 1000 т окиси углерода (угарный газ) и более 100 т синильной кислоты. Такие газы очень опасны для людей, находящихся в зоне их возможного распространения. Однако при соприкосновении с атмосферным воздухом эти газы загорелись, и их температура резко повысилась. В результате этого они расширились и стремительно поднялись вверх, прорезав слой облаков и достигнув высоты около 8 км. Это обеспечило полную газовую безопасность даже на небольших расстояниях от места взрыва.

Интересной особенностью плотины, созданной этим взрывом, было то, что навал массы раздробленного гранита оказался необычайно плотным и прочным. Пористость составляла всего около 25%. Вследствие этого плотина отличается весьма высокой стойкостью как при горном селе (внезапном наводнении), так и при возможных землетрясениях максимальной силы.

По определению правительственной комиссии, проводившей взрыв, а также по оценке президента Академии наук СССР академика М.В. Келдыша, взрыв в Медео не имеет себе равных в мировой практике взрывного дела.

Перекрытие направленным взрывом реки Вахш

В настоящее время можно считать, что наиболее ярким примером применения взрыва в гидротехническом строительстве является создание направленным взрывом плотины на реке Вахш в Таджикистане, осуществленное 29 марта 1968 г. трестом Союзвзрывпром под руководством С.А. Попова. Этот взрыв решил трудную задачу: нужно было остановить с помощью плотины, созданной взрывом, сразу такую мощную реку, как Вахш, поднять уровень воды в реке примерно

на 40 м и обеспечить на многие века надёжную работу этого гидроузла. Гидроузел создан для отвода части воды из реки в туннель, построенный заранее в хребте Каратау на правом берегу реки. Туннель имеет длину 7,3 км и может пропускать до 100 м³/с воды в соседние долины – Яванскую и Обикийскую для орошения посевов и обеспечения водой промышленности. На левом берегу до взрыва был создан водоотводный канал для пропуска остальной воды реки вниз по течению. На канале, как раз около места взрыва, был построен железобетонный портал с затворами, регулирующими пропуск воды и её уровень выше плотины.

Необходимо отметить, что река Вахш имеет весьма значительную мощность. По энергии падения воды она превосходит в 3 раза такую могучую реку, как Енисей. Перекрыть такую реку и немедленно после этого удержать её напор при подъёме уровня на 40 м возможно было только с помощью хорошо рассчитанного направленного взрыва. Необходимо при этом напомнить, что ещё в 1929 г. в США была попытка перекрыть существенно меньшую реку взрывом. Этот взрыв был, однако проведён без всякого теоретического обоснования и окончился неудачей – река перелилась через плотину и снесла её, не оставив никакого следа. С тех пор в капиталистических странах совершенно отказались от такого рода работ.

Кроме этих трудностей, взрыв на реке Вахш усложнялся необходимостью сохранить при взрыве водоспускной канал с бетонными береговыми стенками, портал гидротехнических затворов и туннель, находившиеся в непосредственной близости от места взрыва.

Взрыв был подготовлен путём заложения в крутом откосе скал правого берега системы из 13 зарядов, расположенных в зарядных камерах внутри горного массива. Заряды взрывались не одновременно, а с соответствующим замедлением. Сначала были взорваны средние четыре заряда переднего ряда. После этого были взорваны два наиболее крупных заряда заднего ряда.

После этого последовательно взрывались боковые заряды, сначала более близкие к средней части взрываемого массива, а в последнюю очередь – крайние заряды. Таким путём было обеспечено наиболее целесообразное смещение породы в сторону русла реки и сосредоточено во времени сотрясение породы, окружающей туннель и основания канала и портала гидротехнических затворов.

Порода, образующая правый берег, состояла из пластов известняка, наклонных под углом 70° к горизонту. Высота хребта над уровнем реки равнялась примерно 370 м.

При таких условиях откос хребта, подрезанный воронками, возникшими при взрыве, и испытавший сильное сотрясение, должен был рухнуть в реку со значительной силой. Таким путём оказалось возможным увеличить объём породы, перемещённой в тело плотины, и обеспечить сильное сжатие упавших осколков породы при сравнительно небольшой общей массе зарядов (около 2000 т). В результате туннель и водосбросный канал остались при взрыве совершенно неповрежденными. Массив плотины высотой около 60 м и длиной (по линии реки) около 0,5 км оказался весьма прочным в механическом и гидравлическом отношении. Это можно пояснить следующими простыми расчётами.

Порода, перемещавшаяся взрывом (в данном случае известняк), имела временное сопротивление на раздавливание около 200 кг/см^2 , или 2000 т/м^2 . Чтобы уплотнить 1 м^3 породы с полной ликвидацией пористости, необходимо сжать его примерно на 0,4 м силой, возрастающей от нуля до 2000 т.

Можно считать, что среднее значение силы составляет 1000 т. Работа этой силы на пути в 0,4 м составляет 400 т·м. Плотность породы можно считать приближенно равной $2,5 \text{ т/м}^3$. Следовательно, чтобы получить при падении породы в тело плотины ее полное уплотнение, необходимо, чтобы центр тяжести перемещённого массива породы опустился с высоты $400/2,5 = 160 \text{ м}$.

Это примерно соответствует тем условиям, которые были обеспечены при взрыве на реке Вахш.

Чтобы уменьшить помехи со стороны воды (глубина реки в период взрыва около 20 м), Вахш был перекрыт выше по течению, там, где происходило строительство известной Нурекской гидростанции. Такое перекрытие удалось осуществить только на малое время. Однако уровень воды в реке в месте взрыва все же заметно снизился.

Помимо изложенных расчётов были и другие данные о том, что мощную реку можно остановить взрывом. Известно, что в 1911 г. на Памире во время сильного землетрясения рухнула гора и преградила течение реки Мургаба. В результате этого образовалось огромное Сарезское озеро. Уровень воды был поднят на 500 м и обрушенный массив породы до наших дней, т.е. уже многие годы, устойчиво противостоит напору воды. Известны и другие примеры этого рода. Несмотря, однако, на всё сказанное, взрыв на реке Вахш вызвал много споров и резких возражений. То, что он привёл к прекрасному практи-

ческому результату, явилось таким образом очень важным этапом в изучении и обосновании возможностей использования взрыва в гидротехническом строительстве. Действительно, оказалось, что фильтрация через плотину совершенно ничтожна и затухает с течением времени.

Применение направленного взрыва общей стоимостью в 950 тыс. руб. дало возможность сэкономить на всем строительстве около 37 млн руб. Здесь дело не только в этой экономии, а в том, что без применения направленного взрыва вообще создание этого гидротехнического узла оказалось бы нереально. Кроме того, взрыв позволил необычайно ускорить строительство. Узел был введён в строй на 2 года раньше планового срока. Это позволило развить орошение Яванской долины в течение двух дополнительных сельскохозяйственных сезонов. Эти сезоны оказались настолько удачными, что Таджикская республика получила прибыль свыше 100 млн руб. (при годовом бюджете всей республики 660 млн руб.). На подготовку и проведение взрыва затрачено 6 месяцев, за которые отработано примерно 8000 чел.-смен и обеспечен средний заработок около 200 руб. в месяц.

Можно отметить еще одну деталь, характеризующую взрыв на реке Вахш. При этом взрыве необходимо было раздробить массив хребта от его основания до гребня, чтобы обеспечить обрушение достаточного объёма породы в русло реки. Вместе с тем нельзя было допустить интенсивного метания кусков породы, чтобы не повредить водоспускные сооружения. Это было достигнуто следующим образом. В штольнях, ведущих во взрывные камеры, была сделана только небольшая забойка выработанной породой. Вследствие этого взрывные газы после взрыва сравнительно быстро вырвались наружу. Взрыв успел произвести нужное дробление породы, но его метательное действие было соответствующим образом снижено. Так было найдено и применено еще одно средство управления взрывом.

Всё сказанное позволяет считать, что перекрытие реки Вахш взрывом является таким примером практического применения направленного взрыва на строительстве.

15.4 Физика взрыва на сброс

Обрушение горного откоса взрывом, проведённым около основания этого откоса, принято называть взрывом на сброс. В этом случае действие взрыва освобождает энергию силы тяжести. При этом,

чем больше высота откоса, чем круче откос и чем мощнее взрыв, тем более значительную долю в общей энергии обрушения составляет энергия силы тяжести. Как было выведено выше, энергия взрыва должна быть пропорциональна линии наименьшего сопротивления в степени 3,5. Если взрыв перемещает породу в горизонтальном направлении и сила тяжести не препятствует этому перемещению, то энергия взрыва пропорциональна линии наименьшего сопротивления в 3-й степени. Энергия силы тяжести зависит от масштаба обрушаемого массива иначе.

Во-первых, эта энергия пропорциональна весу падающей породы. Этот вес пропорционален объему породы или линейным размерам в 3-й степени, в частности высоте обрушиваемого массива в 3-й степени.

Во-вторых, энергия силы тяжести, действующая при обрушении, пропорциональна высоте, с которой опускается центр тяжести массива породы при её обрушении. Эта высота, очевидно, пропорциональна линейным размерам массива. Таким образом, энергия силы тяжести пропорциональна объёму породы, умноженному на высоту падения.

Это значит, что энергия силы тяжести растёт пропорционально 4-й степени линейных размеров обрушаемого взрывом массива. Если взять отношение энергии силы тяжести к энергии взрыва, то окажется, что это отношение будет пропорционально линейным размерам массива (если энергия взрыва пропорциональна линии наименьшего сопротивления в 3-й степени).

Поясним этот вывод примером. Пусть производится обрушение, при котором удельный расход взрывчатого вещества составляет 2 кг/м^3 породы. Это значит, что на каждый кубический метр породы затрачивается всего $2 \cdot 400\,000 = 800\,000 \text{ кгм}$ энергии. Здесь $400\,000 \text{ кг}\cdot\text{м}$ – удельная энергия взрывчатого вещества нормальной мощности. Примем далее, что центр тяжести обрушивающейся породы смещается на 100 м. Допустим, что плотность породы равна 3000 кг/м^3 . Тогда энергия обрушения под действием тяжести 1 м^3 породы будет равна $3000 \cdot 100 = 300\,000 \text{ кг}\cdot\text{м}$.

При этих условиях отношение энергии силы тяжести к энергии взрыва равно $300\,000/800\,000 = 0,375$.

Если же высота обрушения равна (при прочих неизменных условиях) 1 км, то энергия силы тяжести возрастает в десять раз по сравнению с рассмотренным примером и соответствующее отношение станет равным $3\,000\,000/800\,000 = 3,75$.

Таким образом, в случае очень крупных взрывов на сброс взрывчатое вещество можно рассматривать как своеобразный вспомогательный детонатор, освобождающий накопленную в горном массиве гигантскую потенциальную энергию силы тяжести.

На графике можно изобразить обрушение откоса следующим образом. Можно допустить, что откос ограничен наклонной линией и примыкает к горизонтальной площадке. При взрыве обрушивается часть породы и возникает новый откос, еще более крутой, обозначенный двойной линией на рисунке 15.6.

Обрушенная порода имеет в своём сечении форму треугольника, захватывающего своим основанием некоторую часть горизонтальной площадки. Как показывает расчёт, центр тяжести породы при образовании навала перемещается по ветви гиперболы, проходящей через центр тяжести обрушивающегося массива до его обрушения и имеет асимптотами линию откоса, возникшую после обрушения, и линию горизонтальной площадки.

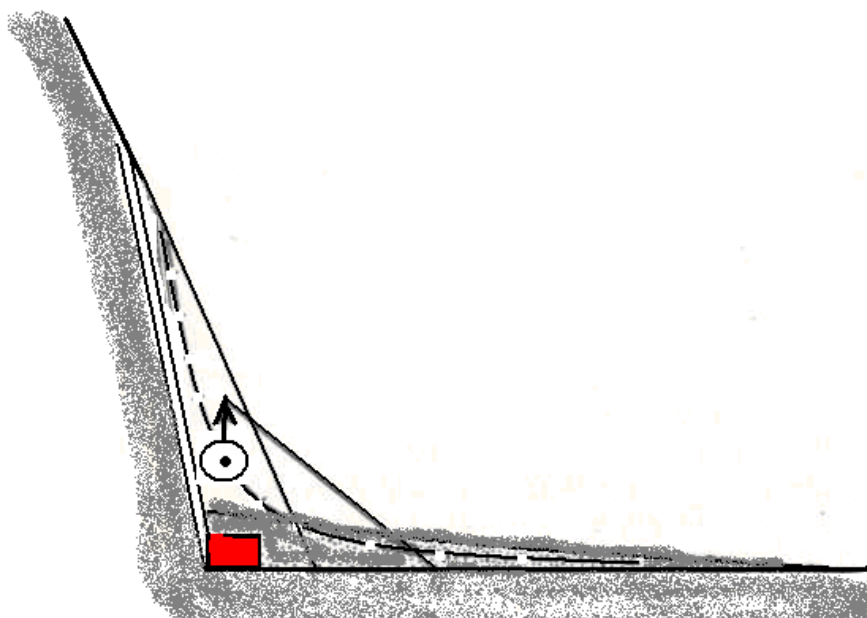


Рисунок 15.6 – Схема расположения заряда направленного действия в откосе для осуществления взрыва на сброс

Чтобы найти положение центра тяжести породы после обрушения, необходимо произвести следующее геометрическое построение. Сначала можно представить себе, что взрыв приподнял разрушаемую породу на высоту

$$H = \frac{\eta \cdot q_1 \cdot U_1}{\gamma}, \quad (15.7)$$

где η – коэффициент полезного действия взрыва, который при крупных взрывах (масса заряда около 1000 т и более) в скале можно принять равным $1/3$; q_1 – удельный расход взрывчатого вещества; U_1 – его удельная энергия; γ – плотность породы.

После такого подъёма порода обрушается в сторону свободной площадки. При этом можно считать, что центр тяжести движется наклонно вниз по линии, образующей с горизонтом угол φ . Этот угол φ является углом внутреннего трения и углом естественного откоса разрушенной породы. Обычно можно считать, что $\varphi = 35^\circ$. Там, где построенная таким способом наклонная прямая пересечет ветвь гиперболы, должен располагаться центр массы навала породы. Около этого центра можно построить треугольное сечение навала.

Длина основания навала будет в 3 раза больше расстояния центра массы навала от линии откоса, отмеченной двойной чертой. Высота навала около этой черты будет в 3 раза больше высоты центра массы над линией горизонтальной площадки. Если при взрыве порода разрыхляется, то высоту навала надо ещё умножить на коэффициент разрыхления, указывающий, во сколько раз растёт объём при разрыхлении породы взрывом. Обычно при крупных взрывах можно этот коэффициент считать равным 1,2-1,3.

Если порода обрушается на криволинейный профиль поверхности, то, как правило, ложится, сглаживая неровности этого профиля. Это показано на рисунке 15.7.

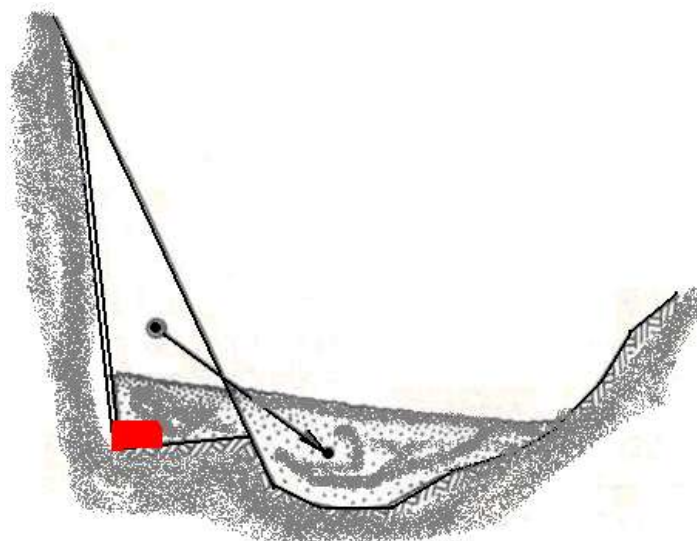


Рисунок 15.7 – Схема движения породы при взрыве на сброс

15.5 Сейсмическое действие взрыва на выброс

При взрывах на выброс могут применяться особенно крупные заряды или системы зарядов. Некоторая часть энергии взрыва таких зарядов передаётся взрывной волне, распространяющейся на значительные расстояния от места взрыва, и может повредить здания и различные инженерные сооружения. Действие такой волны имеет сходство с действием сейсмических волн, возникающих при землетрясениях. Поэтому явления, обусловленные взрывной волной, обычно называют сейсмическим действием взрыва.

Для практики важно, в каких случаях сейсмический эффект может быть наиболее опасным. Это зависит в первую очередь от того, в какой породе взрыв происходит, через какие породы распространяется взрывная волна и на каком грунте стоят здания или сооружения, на которые может подействовать сейсмический эффект взрыва. Взрывные волны лучше всего распространяются в породах, которые мало сжимаемы, не меняют своей структуры при прохождении взрывной волны и вместе с тем довольно подвижны.

К этим породам в первую очередь относятся водонасыщенные слабые грунты – торф, рыхлый песок, ил, неплотные суглинки и глины. Эти грунты значительно изменяют свои сейсмические свойства при снижении в них содержания воды. Даже небольшое количество пузырьков воздуха, выделившихся внутри грунтовой воды, может сильно снизить интенсивность взрывной волны. При прохождении волны эти пузырьки сжимаются и поглощают при этом заметную часть её энергии. Ещё сильнее снижается эффект при осушении таких грунтов. Вместе с этим снижается и эффективность взрыва на выброс и соответственно возрастает удельный расход взрывчатого вещества.

Невелик сейсмический эффект также в прочных скальных породах, где действие взрывной волны снижается малой деформируемостью среды. Если же водонасыщенные слабые породы покоятся на жёсткой скале, находящейся сравнительно неглубоко, то сейсмическое действие может заметно возрасти вследствие действия волн, отраженных от скального основания. Всё сказанное позволяет считать, что определяющими в сейсмическом действии взрыва являются микрогеологические условия на месте взрыва.

Теоретический анализ позволяет считать, что опасные в сейсмическом отношении зоны при взрывах на выброс ограничены радиусами, пропорциональными глубине заложения заряда w . В самом первом приближении радиус сейсмически опасной зоны при взрывах на выброс можно считать равным

$$R_c = \left(\frac{10000}{\gamma} \right)^2 \cdot W. \quad (15.8)$$

Расчёты, проводимые по такой формуле, показывают, что сейсмически опасная зона не выходит за пределы воронки выброса в породах, плотность которых превышает 2000-2500 кг/м³. Для более лёгких пород, наоборот, R_c может быть заметно больше радиуса воронки. В этих случаях есть необходимость его определять при наличии вблизи места взрыва тех или иных объектов, чувствительных к воздействию взрывной волны.

При мощных взрывах, когда масса заряда определяется сотнями или тысячами тонн, радиус сейсмически опасной зоны может быть определен приближенно на основе следующей формулы, основанной на экспериментах:

$$R_c = 116q^{\frac{2}{3}}, \quad (15.9)$$

где R_c выражен в метрах, а масса заряда q – в тоннах.

Чтобы воспользоваться этой формулой для сравнения действия взрыва с природными землетрясениями, можно исходить из всесоюзного стандарта, согласно которому сила землетрясений связана со смещением S_R .см (см. табл.). Впрочем, нужно иметь в виду, что при взрывах получаются только отдельные интенсивные импульсы, а не возникает более или менее длительных колебаний различных периодов (частот). Вследствие этого при сейсмическом действии взрыва на те или иные сооружения, как правило, не возникают резонансные колебания, при которых деформации сооружений сильно растут и разрушения существенно усиливаются. Между тем при естественных землетрясениях такие явления наступают довольно часто.

Связь силы землетрясений со смещением поверхности

Балл	Название землетрясения	$S_{R,CM}$
1	Незаметное	-
2	Очень слабое	-
3	Слабое	-
4	Умеренное	$< 0,05$
5	Довольно сильное	0,05-0,1
6	Сильное	0,11-0,2
7	Очень сильное	0,21-0,4
8	Разрушительное	0,41-0,8
9	Опустошительное	0,81-1,6
10	Уничтожающее	1,61-3,2
11	Катастрофа	$> 3,2$
12	Сильная катастрофа	?

15.6 Взрыв без взрывчатого вещества – электрическая искра

Источник энергии взрыва в обычных условиях – такое вещество, в котором возможна реакция с весьма быстрым выделением значительной энергии, в результате чего обычно возникает большой объём распылённого газа. В качестве взрывчатого вещества могут быть применены соответствующие химические соединения или достаточно большие массы, в которых может развиваться ядерная реакция деления или синтеза атомных ядер.

Во всех этих случаях запас энергии взрыва вносится в то место, где должен произойти взрыв заранее и потом энергия переводится из потенциальной формы в форму явную, связанную с высокой температурой и интенсивным движением продуктов взрыва.

Однако взрыв можно осуществить и иным путём. Необходимую энергию можно заранее накопить, заряжая до высокого потенциала электрический конденсатор. Потом этот конденсатор можно разрядить через небольшую проволочку, которая при нагревании мощным электрическим током почти мгновенно нагревается и испарится, что создаёт условия взрыва. Можно также разрядить конденсатор через воздух или иной диэлектрик, причём получится мощная искра, нечто вроде конденсированной молнии. При этом также возникнет облако раскалённого газа, которое, расширяясь, создаёт взрывную волну в окружающей среде. Такие электрические взрывы в последние десятилетия приобрели широкое применение при электроискровой обработке металлов, при дроблении кусков руды и для других целей.

15.7 Взрыв без взрыва – кавитация

Явления, свойственные взрыву, могут возникать без взрывчатых веществ и вообще без концентрированного источника энергии. Примером этому может служить кавитация, которая состоит в следующем. Часто встречаются случаи, когда в потоке воды (или иной жидкости) давление непостоянно. Тогда в моменты достаточно низкого давления в жидкости образуются мелкие пузырьки, заполненные парами этой жидкости.

Жидкость при этом как бы вскипает. При последующем повышении давления пузырьки сжимаются и даже полностью исчезают, как говорят специалисты – пузырьки схлопываются. При этом жидкость, окружающая пузырёк, движется со всех сторон к центру этого пузырька и в момент его исчезновения резко тормозится.

В этих условиях вблизи центра бывшего пузырька возникает в жидкости весьма высокое давление, такое, как если бы там произошел микроскопический взрыв весьма мощного взрывчатого вещества. Если такой режим колебания давления возникает в потоке жидкости вблизи стенки, то пузырьки, возникающие и исчезающие описанным путём, могут так интенсивно воздействовать создаваемыми ими взрывными волнами на материал стенки, что самые прочные вещества, например легированная сталь, интенсивно разрушаются.

Это явление называется кавитацией. Оно представляет собой очень опасный разрушающий фактор, которого следует всячески избегать при конструировании гидротурбин, корабельных гребных винтов и других объектов, соприкасающихся с потоками различных жидкостей.

15.8 Тушение торфяных пожаров с применением взрывчатых веществ

В ряде случаев при тушении торфяных пожаров, особенно при недостатке людей, техники и воды, значительной удалённости территорий целесообразно выполнять каналы для локализации торфяных пожаров с применением взрывчатых веществ (ВВ). При взрывных работах применяют заглублённые шпуровые заряды. В выкопанный шурф или скважину большого диаметра укладываются сосредоточенные или вертикально удлинённые заряды, рассчитанные на показатель выброса грунта не менее двух.

В результате взрывов таких зарядов образуется выемка глубиной 1,5-2,5 м, которая при меньшей глубине уровня грунтовых вод заполняется водой, служит преградой распространения горения торфа и источником воды для использования РЛО или мотопомп. Однако при шпуровом подрыве требуются большие затраты ручного труда на копку шурфов или бурение скважин для закладки зарядов ВВ.

Трудоёмкость взрывных работ значительно снижается при использовании шланговых или щелевых зарядов. Такие заряды укладываются в грунт с помощью кротодренажных или щелерезных машин, агрегатируемых с тракторами типа ДТ-75 Б или ВТ-100 Т (болотоходными). Проходимость данных тракторов на неосвоенном болоте обеспечивается удельным давлением, не превышающим 27,5 кПа и конструкцией ходовой части, позволяющей принудительно опускаться на грунт направляющие колёса, увеличивая периметр опорной поверхности. Последнее даёт существенное повышение проходимости агрегатов на слабых торфяных грунтах с дерновым слоем.

Сущность метода состоит в том, что в прокладываемую навешенным на трактор орудием кротовую дренажную трубу на глубине до 1,4 м под поверхностью почвы протягивается соединённый с дренажем прочный эластичный шланг из полиэтилена высокого давления марок П-2010 С, П-2020 Т или П-2020 А длиной до 150 м и диаметром 60 - 80 мм, заполненный рассыпным ВВ. Шланги длиной 25 и 50 м можно зарядить вручную с вышки, эстакады или косогора, имеющего уклон более 45°. Чтобы довести плотность заряжения до 1,0-1,2 кг/дм³, шланг по мере заполнения встряхивают. Бригада из четырёх человек в течение смены вполне может зарядить вручную 300 м шлангов, в которых вмещается около 1500 кг аммонийного заряда. Пневматические зарядные машины марки 173К-150 или УЗС-1500 эту работу могут выполнить за 1 ч.

Заряженные ВВ шланги доставляются на объект тушения, где укладываются в направлении трассы прокладываемой канавы. Выкапывается приямок, в который опускается рабочий орган кротодренажной машины и к нему посредством специального замка с тросовым управлением присоединяется заряжённый шланг. Регулирование глубины укладки заряда осуществляется трактористом во время движения. При протаскивании зарядов в дренажную трубу на всю длину трактор останавливается, к свободному концу шлангового заряда подсоединяется следующий заряд, процесс повторяется до суммарной длины шланговых зарядов 500 м, после чего замок дренажа отсоединяется.

Уплотнение щели после прохода ножа кротодренажной машины осуществляется прикатыванием гусеницей трактора, после чего он удаляется в безопасное место. Подрыв заряда производится из приямка, в котором должен остаться конец шланга длиной 0,5 м.

Хронометражными наблюдениями, проводимыми при прокладке канав взрывным методом с использованием кротодренажных машин, установлено, что производительность труда на этой операции составляет 1,2-1,8 км/ч, эксплуатационная выработка 2,3-3,4 км противопожарных канав в смену. Однако кротодренажные машины невозможно использовать на торфяниках, содержащих древесные включения в виде пней, корней, захороненной древесины, а также линз и прослоек мёрзлого торфа, которые сохраняются до июля, а местами и августа. Выполнение технологического процесса закладки шланговых зарядов в данных условиях должно опираться на использование машин для прокладки щели в торфяном массиве на требуемую глубину (щеледренажных или баровых). Отечественные машины для прокладки щелей в торфах на глубину 1,0 и 1,5 м представлены на рисунках 15.8 и 15.9.

Для заряжения щели одновременно с её выполнением с целью совмещения технологических операций, повышения производительности и качества работ к машине, используемой для прорезания щели, монтируется механический зарядчик типа катушки, на которую наматывается шланговый заряд. Также применяются зарядчики в виде бункера, который снабжён приспособлением для дозировки гранулированного порошкообразного ВВ в зависимости от требуемой глубины противопожарной канавы, а также устройством для забойки щели продуктами резания после прохода рабочего органа.

Кроме того, в выполненную рабочим органом щель могут укладываться шланговые заряды ВВ, протаскиваемые при её прокладке, как и при использовании кротодренажной машины.



Рисунок 15.8 – Щеледренажная машина ЩДМ-1 по а.с. №№ 1301937, 1431406 и 1553623



Рисунок 15.9 – Орудие дренажное навесное ОДН-1500 производства монетного РМЗ

Забойка щели при этом выполняется бульдозерным оборудованием трактора с последующим прикатыванием гусеницей. Прокладка заградительных и осушительных канав взрывным способом с применением шланговых и щелевых зарядов требует значительно меньших расходов ВВ, чем при использовании сосредоточенных и вертикально удлиненных зарядов.

Канавы при этом получают повышенного качества, в них не требуется ручная доработка, отсутствуют проводники горения между откосами. Зная глубину закладки заряда и его массу, размеры образующейся при взрыве канавы можно определить по номограммам, представленным на рисунке 15.10.

Для исключения перехода огня в нижней части канавы заряд желательно закладывать в подстилающий торфяную залежь слой суглинка или с расчётом его обнажения на дне канавы после взрыва. В торфяниках канал, шириной по верху 7 м, глубиной 1,5 м с заложением откосов около 1 : 2,25 получается при взрыве шлангового заряда диаметром 60 мм (3,2 кг/м) на глубине 0,65 м.

Для взрыва всей цепи зарядов достаточен один боевик с капсюлем-детонатором ЭД-8-56, подрыв которых производится от конденсаторных взрывных машинок КПМ-1, ВМК-3/3,5 или от аккумулятора трактора, используемого при закладке зарядов. После взрыва руководитель должен убедиться, что весь заряд полностью сработал и сиреной известить о продолжении работ.

Существует два основных варианта локализации торфяных пожаров по данной технологии с использованием щелерезных машин.

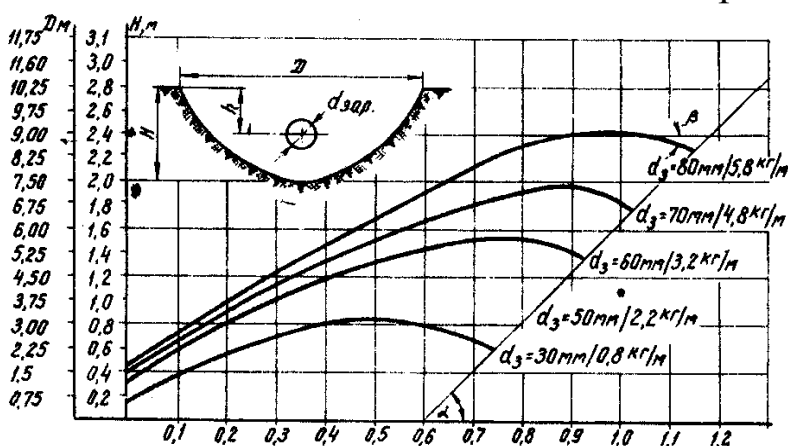


Рисунок 15.10 – Экспериментальные кривые зависимостей основных параметров заглублённых шланговых зарядов от их массы при прокладке противопожарных канав методом взрыва:

h – глубина заложения заряда, м; $d_{зар}$ – диаметр заряда, мм; H – глубина образовавшейся канавы, м; D – ширина канавы, м

Первый предусматривает случай локализации пожара, когда надо изолировать горящий торфяной массив от негорящего. Здесь может быть применён двухсторонний симметричный выброс разрабатываемого грунта с образованием по сторонам канавы одинаковых гребней высотой от 0,8 до 1,0 м и разлётом грунта на расстояние до 50 м.

Второй вариант желательно использовать при защите посёлков, особенно в случаях, когда их надо оградить от огневого вала, движущегося со стороны леса, горящего камыша, торфяной крошки и пыли, а также не допустить разрушений строений от действия взрывной волны. В этом случае применяется направленный взрыв, схема выполнения которого представлена на рисунке 15.11 А, Б.

Для его выполнения взрывчатое вещество размещается в щели, расположенной со стороны населённого пункта, тогда как со стороны надвигающегося пожара этой же машиной выполняется вторая щель, которая остаётся незаряженной и не забитой.

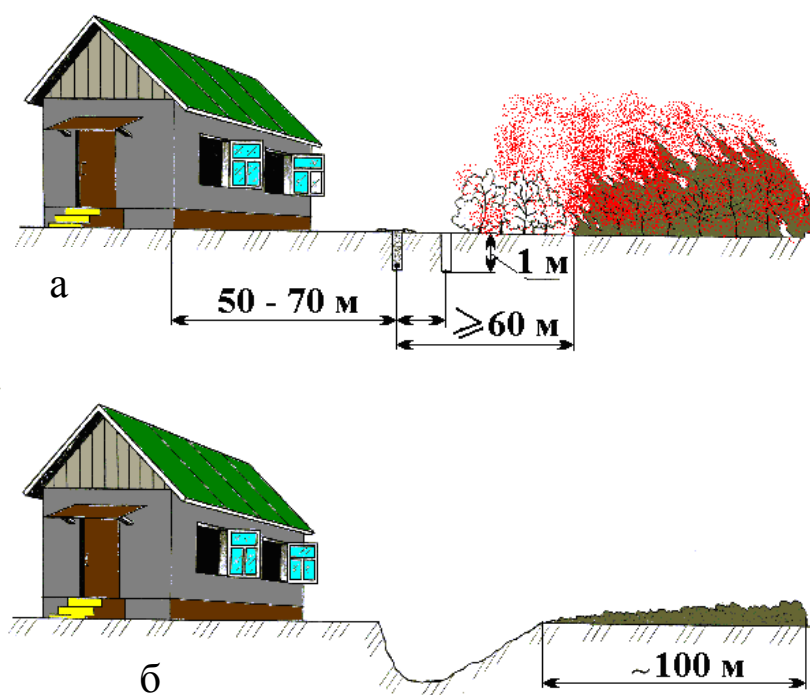


Рисунок 15.11 – Расположение щелей и заряда в них:
а – до взрыва; б – результат взрыва

Расстояние между щелями принимается равным 1,0-1,5 м, причём разрыхлённый грунт, полученный при прокладке второй щели, используется для усиления забойки первой, заряженной шланговым зарядом ВВ.

При взрыве по второму варианту 75-80% грунта будет выброшено в сторону движущегося очага пожара. При расстоянии между

трассой закладки заряда и фронтом горения в пределах 10-15 м взрывной волной и выброшенным грунтом пламя верхового лесного пожара будет сбито или огневой вал, возникающий при горении камыша, потушен. На пути распространения огня будет создана минерализованная полоса шириной около 50 м, создающая надёжный заслон распространению огня.

Воздействие взрывных волн на близлежащие строения при глубине закладки заряда более 1 м, его массе 4,8-5,8 кг/м и расстоянии между щелями 1 м будет минимальным. Это позволяет использовать взрывной способ тушения на расстоянии 70-100 м от близлежащих домов при условии защиты стёкол ставнями, листами фанеры, досками и т.п. или удалением (открытием) рам со стёкол на период взрыва.

Вопросы для самопроверки

1. От чего зависит начальная скорость разлёта осколков при взрыве?
2. Один из способов взрывной штамповки.
3. Что такое направленный выброс породы, как он осуществляется?
4. Как нарушить симметрию выброса породы взрывом?
5. Чему прямо пропорциональна дальность полёта породы при взрыве?
6. При увеличении массы заряда в 2 раза скорости движения породы увеличатся также в 2 раза. Как изменится дальность полета породы?
7. Как распределяют заряды в системе скважин, если необходимо выбросить породу из выемки треугольного профиля только на одну сторону?
8. Как получить фокусирование потоков породы в заданном месте расположением зарядов – схема?
9. Формула ошибки во времени срабатывания детонаторов в отдельных зарядах – от чего зависит время?
10. Влияет ли сильный ветер на направленный выброс породы?
11. Привести характерный пример массового направленного взрыва на выброс.
12. Что принято называть взрывом на сброс?
13. Сейсмическое действие взрыва на выброс.
14. Какое явление называется кавитацией?

15. Как можно применять взрывчатые вещества при тушении торфяных пожаров, особенно при недостатке людей, техники, воды и значительной удалённости территорий?

16. Как укладываются в грунт взрывчатые вещества при тушении торфяных пожаров ?

17. Как можно зарядить вручную шланги длиной 25 и 50 м взрывчатым веществом?

18. Как выполняется забойка щели при укладывании в грунт шланговых зарядов взрывчатых веществ?

19. На каком расстоянии от близлежащих домов можно использовать взрывной способ тушения направленным взрывом?

20. Рассчитать начальную скорость разлёта осколков при взрыве.

21. Рассчитать начальную скорость разлёта осколков при взрыве с учётом сопротивления воздуха.

22. Рассчитать силу, производящую штампование подводным взрывом.

23. Расчёт времени, в течение которого выбрасываемая порода движется в воздухе.

24. Расчёт t_{δ} – времени нахождения породы в воздухе после её выброса взрывом.

25. Схема строительства насыпных холмов в поймах рек взрывным методом.

26. Схема перекрытия направленным взрывом реки Вахш.

27. Расчёт отношения энергии силы тяжести к энергии взрыва при взрыве на сброс.

28. Расчёт радиуса сейсмически опасной зоны при взрывах на выброс.

29. Схема локализации пожара с применением взрыва, когда надо изолировать горящий торфяной массив от негорящего.

30. Схема локализации торфяного пожара с применением взрыва при защите посёлков, особенно в случаях, когда их надо оградить от огневого вала, движущегося со стороны леса, горящего камыша, торфяной крошки и пыли, а также не допустить разрушений строений от действия взрывной волны.

16 ПРАВИЛА ПЕРЕВОЗКИ И ХРАНЕНИЯ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Правила обращения с зарядами и взрывателями определяются правилами безопасности при перевозке взрывчатых материалов автомобильным транспортом [18]. Заряды к разрабатываемому оружию относятся к классу 1, подклассу 1.1 – взрывчатые материалы (ВМ), способные взрываться массой. По степени опасности при обращении (перевозке) заряды относятся к группе D (Вторичные детонирующие ВВ; изделия, содержащие детонирующие ВВ без средств инициирования и метательных зарядов). ВМ групп совместимости C, D и E можно перевозить совместно.

При этом детонаторы должны размещаться в передней части кузова автомобиля в специальном плотно закрывающемся ящике с внутренними войлочными, резиновыми, пенопластовыми или другими мягкими прокладками со всех сторон. Взрывчатые вещества следует размещать в конце кузова и отделять от ящиков с детонаторами способами, исключающими передачу детонации.

Организации, осуществляющие перевозку ВМ, должны иметь сертификаты на транспортные средства, соответствующие лицензиям на перевозку, и осуществлять страхование перевозимых грузов в порядке, установленном законодательством Российской Федерации. Погрузка и разгрузка зарядов и взрывателей должны выполняться с максимальной осторожностью [14].

Порядок погрузки, перегрузки и выгрузки ВМ должен исключать возможность столкновения рабочих, выполняющих работы, или задевания их грузом. Транспортные средства, предназначенные для перевозки ВМ, должны подаваться к местам погрузки по одному в соответствии с требованиями инструкции по проведению погрузочно-разгрузочных работ, утвержденной руководителем предприятия. Ожидающие погрузку автомобили должны находиться от мест погрузки на расстоянии не менее 100 м и размещаться в разных местах. На время погрузки двигатель автомобиля должен быть выключен, автомобиль заторможен ручным тормозом, под колёса установлено не менее 2 противооткатных упоров, а водитель обязан покинуть кабину. Запрещается курить ближе 50 м от ВМ, предназначенных для погрузки, а также во время проведения погрузочно-разгрузочных работ с ними.

При выборе маршрута перевозки необходимо руководствоваться следующим:

- маршрут, по возможности, не должен проходить через населённые пункты;
- в случае перевозки ВМ внутри крупных населённых пунктов маршрут не должен проходить вблизи зрелищных, культурно-просветительных, учебных, дошкольных и лечебных заведений.

При перевозке ВМ скорость транспортных средств ограничивается Правилами дорожного движения и при хорошей видимости и нормальном состоянии дороги не должна превышать 60 км/ч. Запрещается стоянка транспортных средств с ВМ в гаражах [26].

Каждое транспортное средство, предназначенное для перевозки ВМ, комплектуется:

- красным флажком, прикрепляемым с левой стороны кабины;
- противооткатными упорами, размеры которых должны соответствовать типу транспортного средства;
- тремя огнетушителями вместимостью не менее 5 л каждый;
- трудновоспламеняющейся непромокаемой тканью;
- набором инструментов для ремонта транспортного средства;
- мигающим фонарем красного цвета или знаком аварийной остановки;
- двумя знаками «Въезд запрещён»;
- аптечкой;
- комплектом цепей противоскольжения [9].

Ответственным лицом гаража, назначенным приказом, перед выпуском в рейс транспортного средства, предназначенного для перевозки ВМ, должно быть проверено его техническое состояние в присутствии водителя и в путевом листе сделана подтвержденная подписью отметка: «Автомобиль проверен, исправен и пригоден для перевозки ВМ». В организациях, ведущих работы с ВМ, лица, ответственные за выпуск транспортного средства в рейс, должны быть аттестованы комиссией предприятия с участием представителей органов Госгортехнадзора и ГАИ.

Транспортные средства, перевозящие ВМ, должны дважды в год представляться Госавтоинспекции на техосмотр. К вождению транспортных средств, на которых перевозятся ВМ, допускаются лица, имеющие непрерывный стаж работы в качестве водителя не менее 3 лет и удостоверение соответствующей категории на право управле-

ния транспортным средством. Водитель должен пройти подготовку по специальной типовой программе, разработанной Минтрансом России, а также медицинский контроль. С ним должен быть проведён инструктаж по безопасности при перевозке ВМ. Инструктаж проводится не реже одного раза в полугодие.

Водитель, выполняющий перевозку ВМ, кроме документов, перечисленных в Правилах дорожного движения, обязан иметь при себе:

- маршрут перевозки;
- свидетельство о допуске транспортного средства к перевозке ВМ;
- свидетельство о допуске водителя к перевозке ВМ;
- аварийную карточку и информационную таблицу.

В случае вынужденной остановки водитель, кроме обозначения согласно Правилам дорожного движения места остановки, на расстоянии 100 м спереди и сзади от транспортного средства должен установить знаки «Въезд запрещён», а также принять меры к его эвакуации за пределы дороги. При невозможности съезда с дороги разрешается останавливать транспортное средство на обочине, но не ближе 200 м от населенных пунктов [27].

Транспортные средства с ВМ на всем пути следования, при стоянках и погрузочно-разгрузочных работах должны находиться под непрерывной вооруженной охраной и наблюдением сопровождающих лиц. При перевозке ВМ на одном транспортном средстве ответственное за транспортировку лицо может одновременно выполнять и функции охраны

На машине спереди и сзади должны быть установлены информационные таблицы с указанием кода экстренных мер (КЭМ) и условного номера (или N ООН) – оранжевый, символ, слово «взрывается» и номер подкласса ВМ на знаке опасности следует выполнять чёрным цветом [28].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На предприятиях АПК во многих технологических процессах применяются вещества, которые при определённых условиях могут самовоспламеняться или взрываться. Вся мобильная техника работает на углеводородном топливе, которое также представляет определённую опасность при транспортировании и хранении. Также ряд технологических установок работает на органическом топливе. Гербициды и удобрения практически все – взрыво- и пожароопасны. Также имеют склонность к самовоспламенению или взрыву как сельскохозяйственная продукция, так и предметы труда. Для безопасной работы в АПК необходимо соблюдать определённые требования, которые должны знать специалисты направления «Техносферная безопасность».

При эксплуатации мукомольного, деревообрабатывающего и углеподающего оборудования число взрывов в пылесистемах остается большим, а в некоторых случаях эти взрывы приводят к тяжёлым авариям и несчастным случаям с разрушением оборудования.

Для обеспечения безопасности работы разнообразного оборудования при переработке пылеобразующих материалов необходимо детально знать механизм возникновения и развития взрыва пыли с учетом влияния воздействующих факторов. Также необходимо знать особенности хранения взрыво- и пожароопасных удобрений и гербицидов, сжатых газов и жидкостей, применяемых в АПК РФ.

Основная цель преподавания данного курса «Теория горения и взрыва» – дать необходимую подготовку будущему инженеру по охране труда, позволяющую ему прогнозировать негативные факторы при хранении и использовании взрыво- и пожароопасных веществ.

Овладение знаниями позволит специалистам правильно решить проблемы профилактики и тушения пожаров. Будущие специалисты по охране труда смогут использовать свои знания на практике, не допуская возникновения на их предприятиях чрезвычайных ситуаций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авдеев, Ф.А. Производство массовых взрывов / Ф.А. Авдеев, В.Л. Барон, И.Л. Блейман. – М.: Недра, 1977. – 369 с.
2. Анохин, А.Г. Пожарная опасность пластмасс в строительстве / А.Г. Анохин. – М., 1999.
3. Баум, Ф.А. Физика взрыва / Ф.А. Баум, К.П. Станюкович, Б.И. Шехтер. – М.: Физматгиз, 1999. – 264 с.
4. Блинов, В.И. Диффузионное горение жидкостей / В.И. Блинов, Г.Н. Худяков. – М., 1991.
5. Боуден, Ф. Возбуждение и развитие взрыва в твердых и жидких веществах / Ф. Боуден, А. Иоффе. – М., 1985. – 188 с.
6. Бушев, В.П. Огнестойкость зданий / В.П. Бушев, В.А. Пчелинцев, В.С. Федоренко. – М., 1969.
7. Власов, О.В. Основы динамики взрыва / О.В. Власов. – М., 1996.
8. Годжелло, М.Г. Взрывы промышленных пылей и их предупреждение / М.Г. Годжелло. – М., 1992.
9. ГОСТ 14839.20-77. Вещества взрывчатые промышленные. Упаковка, маркировка, транспортирование и хранение. – М., 1977.
10. Гурин, А.А. Управление воздушными ударными волнами при взрывных работах / А.А. Гурин. – М.: Недра, 1978.
11. Демидов, П.Г. Горение и свойства горючих веществ / П.Г. Демидов. – М., 1992.
12. Докучаев, М.М. Взрыв на выброс / М.М. Докучаев, В.Н. Родионов, А.Н. Ромашев. – М.: Изд-во АН СССР, 1963.
13. Дубовкин, Н.Ф. Справочник по углеводородным топливам и продуктам сгорания / Н.Ф. Дубовкин. – М.: Госэнергоиздат, 1962.
14. Европейское соглашение о международной дорожной перевозке опасных грузов (ДОПОГ): издание ООН. – Нью-Йорк, 1990.
15. Зельдович, Я.Б. Теория горения и детонации газов / Я.Б. Зельдович. – М., 1944.
16. Зельдович, Я.Б. Теория детонации / Я.Б. Зельдович, А.С. Компанеец. – М.: Гостехиздат, 1955.
17. Зозуля, В.М. Пожарная опасность минеральных удобрений и ядохимикатов, применяемых в сельском хозяйстве / В.М. Зозуля, В.А. Шандыба. – М., 1997.
18. Инструкция по обеспечению безопасности перевозки опасных грузов автомобильным транспортом. – М., 1985.

19. Киреев, В.А. Краткий курс физической химии / В.А. Киреев. – М.: Химия, 1978. – 621 с.
20. Кисельгоф, М.А. Взрывы угольной пыли в пылеприготовительных установках / М.А. Кисельгоф. – М.: Гостранстехиздат, 1937.
21. Лихов, Г.М. Основы динамики взрыва в грунтах и жидких средах / Г.М. Лихов. – М.: Недра, 1964.
22. Мосинец, В.Н. Дробящее и сейсмическое действие взрыва в горных породах / В.Н. Мосинец. – М.: Недра, 1976.
23. Пожарная опасность веществ и материалов: справ. / под ред. И.В. Рябова. – М.: Стройиздат, 1966.
24. Покровский, Г.И. Взрывные волны в грунтах / Г.И. Покровский, Г.М. Ляхов. – М.: Госгортехиздат, 1992.
25. Покровский, Г.И. Действие удара и взрыва в деформируемых средах / Г.И. Покровский, И.С. Фёдоров. – М., 1957.
26. Правила дорожного движения. – М., 1993.
27. Правила международной перевозки опасных грузов по дорогам (ADR). – М., 1994.
28. Рекомендации по перевозке опасных грузов: издание ООН. – Нью-Йорк, 1990.
28. Хитрин, А.Н. Физика горения и взрыва / А.Н. Хитрин. – М.: Изд-во МГУ, 1957.
29. Щеглов, П.П. Свойства горючих веществ / П.П. Щеглов. – М., 1961.

ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

Учебное пособие

Орловский Сергей Николаевич

Электронное издание

Редактор Л.Э. Трибис

Подписано в свет 18.09.2019. Регистрационный номер 284
Редакционно-издательский центр Красноярского государственного аграрного университета
660017, Красноярск, ул. Ленина, 117
e-mail: rio@kgau.ru