

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Томский государственный университет
систем управления и радиоэлектроники

А.С. Апкарьян

Теория горения и взрыва

Методические указания по практическим занятиям

Томск 2024

УДК [536.46+662](075.8)
ББК 24.54я73
А764

Апкарьян А. С. Теория горения и взрыва: Методические указания по практическим занятиям / А.С. Апкарьян. – Томск. Гос. ун-т систем упр. и радиоэлектроники, 2024. – 93 с.

Изложены основы теории горения твердых, жидких, газообразных видов топлива, веществ и материалов. Рассмотрены расчёты основных технических характеристик процессов, даны примеры решения задач по каждому разделу, предложены задачи для самостоятельного решения. Методические указания разработаны для студентов всех направлений и уровней подготовки. Одобрено на заседании кафедры РЭТЭМ протокол № 83 от « 28 » августа 2023 года,

УДК [536.46+662](075.8)
ББК 24.54я73

© Апкарьян А. С., 2024
© Оформление.
ФДО, ТУСУР, 2024

Оглавление

Введение	4
1 Общая характеристика изучаемой дисциплины	
1.1 Цели и задачи дисциплины	5
1.2. Содержание курса	5
2. Горение	
2.1. Физико – химические процессы горения. Примеры.	8
2.2. Химическая кинетика реакции горения. Пример.	14
2.3 . Горение и условия его протекания.	21
2.4. Расчёт горения веществ. Примеры.	26
2.5. Виды и режимы горения. Цепные реакции	38
2.5.1. Диффузионное и кинетическое горение	39
2.5.2. Дефлаграционное и детонационное горение	40
2.5.3. Гомогенное и гетерогенное горение	41
2.5.4. Ламинарное и турбулентное горение	42
2.5.5. Основы теории цепных реакций	43
2.6. Горение различных веществ и материалов	
2.6.1. Горение газов. Примеры.	46
2.6.2. Горение жидкостей. Примеры.	54
2.6.3. Горение твёрдых веществ. Примеры.	59
3. Взрыв	
3.1. Взрывчатые вещества	61
3.2. Характеристики взрывчатых веществ	65
3.3. Химические реакции взрывных превращений. Примеры.	66
3.4. Теплота взрыва. Примеры.	71
3.5. Температура взрыва. Примеры.	75
3.6. Давление продуктов взрыва. Примеры.	77

Введение

Изучение дисциплины «Теория горения и взрыва» студентами технических высших учебных заведений предусматривает проведение определённого количества самостоятельных практических работ. В данных методических указаниях даются общие разделы, ознакомление с которыми необходимо для правильного выполнения работ: содержание темы, методика решения задач, список рекомендуемой литературы.

1 Общая характеристика изучаемой дисциплины

1.1 Цели и задачи дисциплины

Цель дисциплины – формирование основополагающих знаний о теории горения и взрыва и опасности этих процессов; подготовка бакалавра к применению в профессиональной деятельности приобретённую совокупность знаний, умений и навыков для обеспечения пожаровзрывобезопасности в сфере производственной деятельности, в которой вопросы безопасности будут рассматриваться как одни из приоритетных направлений.

Задачи дисциплины:

- освоение основных физико-химических характеристик горючих и взрывоопасных веществ.
- приобретение понимания проблем пожаровзрывобезопасности и рисков, связанных с горением и взрывом.
- владение приёмами предупреждения и локализации пожаров и взрывов, ориентированными на снижение их антропогенного воздействия на природную среду и обеспечения безопасности личности и общества.

1.2 Содержание курса

п/п	Наименование разделов	Содержание разделов
1. Теория горения	1.1. Физико-химические процессы горения. Основные понятия	Горение. Теплотворная способность. Пламя. Вспышка. Температура воспламенения. Температура горения. Калориметрическая температура горения. Теоретическая температура горения. Действительная температура горения
	1.2. Химическая кинетика реакции горения.	Химическая кинетика реакции горения. Скорость химической реакции. Реакция первого порядка. Реакция второго порядка. Реакция третьего порядка. Уравнение Аррениуса.
	1.3. Горение и условия его протекания.	Горючее вещество. Окислители. Источники воспламенения. Химический состав горючих веществ. Скорость распространения горения.

	1.4. Расчёт горения веществ	Теплота сгорания горючего вещества. Полное и неполное горение. Количество и состав продуктов горения. Расчёт горения твёрдого или жидкого горючего вещества. Расчёт горения газообразного горючего вещества. Определение коэффициента избытка воздуха. Количество и состав продуктов горения твёрдого или жидкого горючего вещества.
	1.5. Виды и режимы горения. Цепные реакции	Диффузионное и кинетическое горение. Дефлаграционное и детонационное горение. Гомогенное и гетерогенное горение. Ламинарное и турбулентное горение. Основы теории цепных реакций.
	1.6. Горение различных веществ и материалов.	Горение газов. Горение жидкостей. Горение твердых веществ. Определение температуры вспышки, воспламенения и горения
2. Теория взрыва	2.1. Взрывчатые вещества	Классификация взрывчатых веществ. Взрыв. Иницирующие ВВ. Бризантные ВВ. Порох. Пиротехнические составы. Осветительные составы. Зажигательные составы. Сигнальные составы. Дымовые составы.
	2.2. Характеристики взрывчатых веществ	Стойкость взрывчатых веществ. Энергия взрывчатого превращения. Механический эффект взрыва.
	2.3. Химические реакции взрывных превращений	Кислородный баланс. Расчет состава продуктов взрывчатого разложения веществ с положительным кислородным балансом (I группа). Расчет состава продуктов взрывчатого разложения веществ с отрицательным кислородным балансом (II группа). Составление уравнений реакций взрывчатого разложения веществ с отрицательным кислородным балансом (III группа). Расчёт объема продуктов взрывчатого разложения.

2.4. Теплота взрыва	Теплота взрыва. Основной метод определения теплоты взрыва индивидуальных ВВ. Метод Г. А. Авакяна. Метод ориентировочного определения теплоты взрыва смесевых ВВ.
2.5 Температура взрыва	Температура взрыва. Определение температуры взрыва.
2.6 Давление продуктов взрыва	2.6 Давление продуктов взрыва. Атмосферное давление. Избыточное давление. Вакуумметрическое. Абсолютное давление.

II Горение

2. 1. Физико-химические процессы горения.

Основные понятия

Горение – это сложный физико-химический процесс, в основе которого лежит быстрая химическая реакция, протекающая с выделением большого количества тепла и света.

Горение, при котором оба компонента (горючее и окислитель) в зоне химических реакций находятся в одинаковой фазе, называют **гомогенным** или **однофазным**. Если же в зоне горения горючее и окислитель находятся в разных фазах, горение называют **гетерогенным (разнофазным)**.

Теплота горения. В процессе горения горючих веществ выделяется тепловая энергия. Количество теплоты, выделяющейся при сгорании единицы массы вещества или единицы объёма горючего вещества с образованием продуктов полного горения, называется теплотой горения и обозначается $Q_{гор}$. Теплоту сгорания можно вычислить, используя закон Гесса. Русский химик Г.Г. Гесс в 1840 г. открыл закон, который является частным случаем закона сохранения энергии. Закон Гесса формулируется следующим образом:

Тепловой эффект химического превращения не зависит от пути, по которому протекает реакция, а зависит лишь от начального и конечного состояния системы при условии, что температура и давление (или объём) в начале и конце реакции одинаковы.

Теплота горения горючих веществ подразделяется на высшую теплоту горения Q_v и низшую теплоту горения Q_n . Высшей теплотой сгорания Q_v называется количество теплоты, выделяющейся при полном сгорании единицы горючего вещества при условии, что образующиеся в продуктах горения пары конденсируются с образованием жидкой воды.

Низшей теплотой горения Q_n горючего вещества называется количества теплоты, которая выделяется при полном сгорании единицы горючего вещества и условии, что влага, содержащаяся в продуктах горения, находится в парообразном состоянии. Для индивидуального вещества Q_n - величина постоянная и находится по справочной литературе, а для сложных многокомпонентных горючих смесей зависит от их состава и может быть рассчитана по формуле Д. И. Менделеева:

$$Q_v = 4,187[81 C^p + 300H^p - 26(O^p - S^p)] \quad \text{кДж/кг.}$$

При определении низшей теплоты сгорания формула Д.И. Менделеева приобретает вид:

$$Q_p^H = 4,187[81 C^P + 300H^P - 26(O^P - S^P) - (6 W^P + 9H^P)] \text{ кДж/кг.}$$

Для каменных углей иногда применяют формулу Дюлонга, по которой определяют высшую теплоту сгорания топлива

$$Q_B = 4,187[80,8C^P + 344,6(H^P - O^P/8) + 25C^P] \text{ кДж/кг.}$$

В настоящее время для определения высшей и низшей теплоты горения твердых и жидких горючих смесей часто используют формулу Д.И. Менделеева в виде:

$$Q_B = 339,4 C + 1257 H - 108,9 (O - S); \quad (1.44) \text{ или по формуле}$$

$$Q_H = 339,4 C + 1257 H - 108,9 (O - S) - 25,1 (9 H + W),$$

Низшая теплота горения отличается от высшей на величину теплоты, расходуемой на испарение влаги, имеющейся в продуктах сгорания. Кроме того, количество теплоты, выделяющейся при полном сгорании единицы массы горючего вещества, зависит от того, в каком агрегатном состоянии (парообразном или жидком) находится влага в продуктах сгорания.

Температура горения. Максимальная температура, до которой нагреваются продукты горения, называется температурой горения.

Учитывая, что теплоемкости продуктов горения несущественно отличаются от теплоемкостей исходных веществ, можно записать формулу для расчета температуры горения:

$$T_r = T_o + (Q_H / \sum c_{pi} V_{n,ri}^0).$$

где T_o – температура горения, К;

$V_{n,ri}$ – объем i -го компонента горючей смеси, m^3 ;

c_{pi} – удельная теплоемкость i -го компонента продуктов горения, $kJ/(m^3 \cdot K)$, $kJ/(кмоль \cdot K)$.

Различают следующие температуры горения газов: жаропроизводительность, калориметрическую, теоретическую и действительную (расчетную).

Жаропроизводительность – максимальная температура продуктов полного сгорания газа в адиабатических условиях с коэффициентом избытка воздуха $= 1,0$ и при температуре газа и воздуха $0^\circ C$:

$$t_x = Q_H / (IV_{cp}), \quad (1.1)$$

где Q_H – низшая теплота сгорания газа, kJ/m^3 ; IV_{cp} – сумма произведений объемов диоксида углерода, водяного пара и азота, образовавшихся при сгорании $1 m^3$ газа, и их средних объемных теплоемкостей (таблица 1.4) [1] при постоянном давлении в пределах температур от $0^\circ C$ до t_x [2].

В силу непостоянства теплоемкости газов жаропроизводительность рассчитывается методом последовательных приближений. В качестве начального параметра берется ее значение для природного газа (2000 °С). Определяются объемы компонентов продуктов сгорания. По таблице 1.4 находится их средняя теплоемкость и затем по формуле (1.1) вычисляется жаропроизводительность газа. Если она окажется ниже или выше принятой, то задается другая температура и расчет повторяется.

Калориметрическая температура горения. Под калориметрической температурой горения понимается температура, до которой нагреваются продукты горения, если выполняются следующие условия:

- все выделяющаяся при горении теплота расходуется на нагревание продуктов сгорания, потери теплоты равны нулю $Q_{п.г} = Q_{н}$;
- начальная температура воздуха и горючего вещества равна 0 °С или $T_0 = 273,15 \text{ К}$;
- количество воздуха равно теоретически необходимому, $\alpha = 1$;
- происходит полное сгорание горючего вещества.

Калориметрическую температуру определяют по формуле

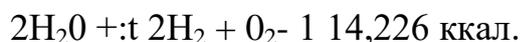
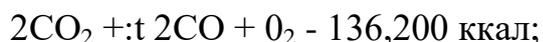
$$t_k = (Q_{н} + q_{\text{физ}}) / \sum V_{\text{ср}}, \quad (1.2)$$

где $q_{\text{физ}}$ – теплосодержание газа и воздуха, отсчитываемое от 0 °С, кДж/м³.

Природные и сжиженные углеводородные газы перед сжиганием обычно не нагревают и их объем по сравнению с объемом воздуха, идущего на горение, невелик. Поэтому при определении калориметрической температуры теплосодержание газов можно не учитывать. При сжигании газов с низкой теплотой сгорания (генераторные, доменные и др.) их теплосодержание (в особенности нагретых до сжигания) оказывает весьма существенное влияние на калориметрическую температуру. Калориметрическая температура горения зависит только от состава горючего вещества и не зависит от его количества.

Теоретическая температура горения имеет место в том случае, когда часть теплоты расходуется на диссоциацию (распад) продуктов горения:

Теоретическая температура, в отличие от калориметрической, характеризует горение с учетом эндотермических процессов диссоциации продуктов сгорания, протекающих при высокой температуре:



Теоретическая температура горения определяется по формуле:

$$t_T = (Q_H + q_{\text{физ}} - q_{\text{дис}}) / \sum V_{\text{ср}},$$

где $q_{\text{дис}}$ – суммарные затраты теплоты на диссоциацию CO_2 и H_2O в продуктах сгорания, кДж/м³.

Практически диссоциацию продуктов сгорания необходимо учитывать только при температуре выше 1700 °С. В реальных условиях в диффузионном режиме горения действительная температура горения не достигает таких значений. Поэтому на практике используют только калориметрическую температуру горения.

Действительная (практическая) температура горения – температура, до которой нагреваются продукты горения в реальных условиях.

При расчёте действительной (практической) температуры горения учитывают следующие потери:

- потери на химический и физический недожог, учитывается коэффициентом неполноты сгорания, или недожогом.

- потери на излучение факела пламени, зависит прежде всего от температуры излучающего тела, от его агрегатного состояния и химической природы. Эта зависимость определяется коэффициентом черноты излучающего тела ϵ и длиной волны излучения различных молекул.

- кондуктивно-конвективные потери тепла в окружающую среду.

Таким образом, в процессе сгорания веществ наблюдается до 25-30 % потерь теплоты на неполноту горения, до 30-40 % - на излучение и т. д. Соответственно практическая температура горения оказывается, еще ниже.

Формула расчета действительной температуры горения имеет вид:

$$T_{\text{г.д}} = T_0 + (Q_{\text{пр}} / (\sum c_{\text{p}i} V_{0\text{п.г}i})).$$

$V_{0\text{п.г}i}$ – объем i -го компонента горючей смеси, м³;

$c_{\text{p}i}$ - удельная теплоемкость i -го компонента продуктов горения, кДж/(м³ · К), кДж/(кмоль · К);

$T_{\text{г}}$ - температура горения, К;

T_0 - начальная температура горючего и окислителя, К.

$Q_{\text{н.г}}$ - теплота, расходуемая на нагрев продуктов горения.

При этом теплота, пошедшая на нагрев продуктов горения, определяется по формуле

$$Q_{\text{пр}} = Q_{\text{н}} (1 - \eta)$$

где η - доля теплотерь в результате излучения энергии, химического и механического недожога.

Вспышка и воспламенение жидкостей.

Вспышка - быстрое кратковременное сгорание паров или газов при поднесении к горючему веществу пламени горючего тела. Температура вспышки – наименьшая температура горючего вещества, при которой создается смесь газов или паров с воздухом, способная воспламениться при поднесении открытого огня. Устойчивое горение при этом не устанавливается вследствие малой скорости испарения горючей жидкости. Температура вспышки показывает, при какой температуре вещество подготовлено к воспламенению и становится огнеопасным в открытом сосуде.

В зависимости от температуры вспышки горючие жидкости подразделяются на:

- легковоспламеняющиеся (ЛВЖ) с температурой вспышки не выше 61 °С (в закрытом тигле) или не выше 66 °С (в открытом тигле);
- горючее (ГЖ) с температурой вспышки паров выше, соответственно, 61 и 66°С.

ЛВЖ в свою очередь делятся на три разряда:

- особо опасные ЛВЖ – температура вспышки от -18°С и ниже в закрытом тигле ; - 13°С и ниже в открытом тигле.
- постоянно опасные ЛВЖ - имеющие температуру вспышки выше -18°С до +23°С в закрытом тигле или выше -13°С до +27°С - в открытом;
- опасные ЛВЖ – жидкости с температурой вспышки более +23°С до +61°С (в закрытом тигле) или более +27°С до +66°С - в открытом.

Для индивидуальных углеводородов существует количественная связь температуры вспышки и температуры кипения, выражаемая соотношением

$$T_{\text{всп}} = 0,736T_{\text{кип}}.$$

Воспламенение – относительно спокойное стойкое возгорание паров или газов горючего вещества от открытого огня или раскаленного тела. При этом выделяется достаточное количество теплоты для поддержания горения. Температура воспламенения больше температуры вспышки. Температура воспламенения – наименьшая температура горючего вещества, при котором оно загорается и продолжает спокойное горение после удаления постороннего источника тепла.

Кипение. Важнейшей характеристикой жидкости, определяющей процесс горения, является температура кипения.

У химически однородных веществ (индивидуальных соединений, в частности углеводородов) температура кипения остается

постоянной, у сложных смесей она изменяется, повышаясь по мере выкипания легколетучих компонентов.

Температура кипения ($^{\circ}\text{C}$) индивидуальных углеводородов при атмосферном давлении определяется по формуле

$$t_{\text{кип}} = 10\sqrt{10M - 375} - 150,$$

где M – молекулярная масса вещества.

Пример 2.1. Определить высшую (Q_p^B) и низшую (Q_p^H) теплоту сгорания многокомпонентного твёрдого горючего вещества состава:

$$C^P = 71,1\%, H^P = 4,2\%, Ar = 9,0\%, S^P = 4,1\%, O^P = 5,5\%,$$

$$N^P = 1,6\%, W^P = 4,5\%, A^P = 9,0\%, W^P = 4,5\%.$$

Решение.

Для решения задачи применим формулу Д.И. Менделеева.

Для высшей теплоты сгорания формула:

$$Q_p^B = 4,187[81 C^P + 300H^P - 26(O^P - S^P)] \quad \text{кДж/кг.}$$

Для низшей теплоты сгорания формула:

$$Q_p^H = 4,187[81 C^P + 300H^P - 26(O^P - S^P) - (6 W^P + 9H^P)] \quad \text{кДж/кг.}$$

$$Q_p^B = 4,187[81 \cdot 71,1 + 300 \cdot 4,2 - 26(5,5 - 4,1)] = 29236,6$$

$$Q_p^H = 4,187[81 \cdot 71,1 + 300 \cdot 4,2 - 26(5,5 - 4,1) - (6 \cdot 4,5 + 9 \cdot 4,2)] = 28584,2$$

$$\text{Ответ: } Q_p^B = 29236,6 \text{ кДж/кг.}$$

$$Q_p^H = 28584,2 \text{ кДж/кг.}$$

Пример 2.2.

Выберите молекулярный состав воздуха. Какую роль при горении веществ в воздухе играют азот и кислород?

а) $O_2 + 4,76 N_2$

б) $O_2 + 3,76 N_2$

в) 79% N_2 , 21% O_2

Ответ: $O_2 + 3,76 N_2$.

При горении веществ в воздухе азот играет роль инертного разбавителя, который уменьшает температуру и скорость горения, а кислород – роль окислителя.

Пример 2.3. Определить температуру кипения дизельного топлива ($t_{\text{кип}}$) при атмосферном давлении. $M = 190$ кг/кмоль

Решение:

Определяем температуру кипения ($^{\circ}\text{C}$) индивидуальных углеводородов при атмосферном давлении по формуле:

$$t_{\text{кип}} = 10\sqrt{10M - 375} - 150,$$

Ответ: $t_{\text{кип}} = 240,5^{\circ}\text{C}$.

2.2. Химическая кинетика реакции горения

Типы реакций горения. 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.

Количество вещества, вступающего в реакцию в единицу времени в единице объема, называется, скорость химической реакции. Скорость протекания реакций зависит от различных физических и химических факторов.

Для возникновения и распространения процесса горения решающее значение имеет не величина теплового эффекта, а скорость тепловыделения, которая в первую очередь зависит от скорости химической реакции. Например, скорость реакции окисления водорода (моль/ $(\text{м}^3 \cdot \text{с})$)

$$V = -dC_{\text{H}_2} / d\tau, \quad (2.1)$$

или

$$V = dC_{\text{H}_2\text{O}} / d\tau, \quad (2.2)$$

где C_{H_2} и $C_{\text{H}_2\text{O}}$ – концентрации водорода и воды, моль/ м^3 .

Производная $dC_{H_2}/d\tau$ будет отрицательной, так как в ходе реакции концентрация водорода уменьшается, поэтому в формуле (1.6) стоит знак минус. Поскольку химическая реакция происходит при столкновениях молекул реагирующих веществ, а число столкновений пропорционально концентрации молекул в единице объема, то скорость химической реакции пропорциональна концентрациям реагирующих веществ.

Различают три типа реакций.

Реакция первого порядка. Примером реакции первого порядка является распад ацетилена:



Для мономолекулярной реакции типа



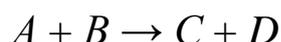
скорость химической реакции

$$V = KC_{AB} \quad (2.3)$$

где K – константа скорости химической реакции.

Такая реакция называется *реакцией первого порядка*, так как показатель степени, с которым концентрация вещества входит в уравнение (2.3), равен единице.

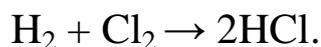
Реакция второго порядка. Для бимолекулярной реакции типа



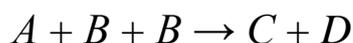
скорость химической реакции пропорциональна концентрациям компонентов A и B :

$$V = KC_A C_B \quad (2.4)$$

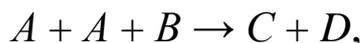
Так как концентрация вещества A в степени единица и концентрация вещества B также в степени единица, то суммарный порядок реакции равен двум. Такую реакцию называют *реакцией второго порядка*. Примером реакции второго порядка является реакция водорода и хлора:



Реакция третьего порядка. Для тримолекулярной реакции типа



или



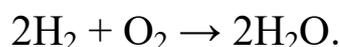
скорость, которой определяется уравнениями

$$V = K C_A^2 C_B \quad (2.5)$$

или

$$V = K C_A C_B^2, \quad (2.6)$$

сумма показателей степени концентраций реагентов равна трем, поэтому ее называют *реакцией третьего порядка*. Реакция третьего порядка имеет место при соударении двух молекул водорода и молекулы кислорода:



Реакции более высоких порядков в природе не встречаются, так как вероятность одновременного столкновения четырех и более частиц (молекул, атомов, радикалов) практически равна нулю. Наиболее распространенными являются реакции второго порядка.

Цепные реакции. Различают два вида скорости реакций:

- гомогенная скорость реакции;
- гетерогенная скорость реакции.

Скоростью **гомогенной реакции** называется количество вещества, реагирующего в единице объема за единицу времени, т.е. изменение концентрации одного из компонентов реагирующих веществ за единицу времени.

Скоростью **гетерогенной реакции** называется количество вещества, реагирующего на единице поверхности за единицу времени.

Скорость как гомогенной, так и гетерогенной реакции при постоянном давлении и неизменном количестве посторонних примесей зависит от температуры и концентрации реагирующих веществ.

Для необратимых реакций, имеющих место при сжигании **твердых, жидких и газообразных топлив** в распространенных топливосжигающих устройствах, скорость их протекания может быть описана зависимостью:

$$V = k \cdot C_{\text{гор}}^\alpha \cdot C_{\text{ок}}^\beta = k' C_{\text{ок}}^\beta,$$

где k – константа скорости химической реакции;

$C_{\text{гор}}$ и $C_{\text{ок}}$ – концентрации горючего и окислителя;

α и β – порядок реакции по горючему и окислителю;

$k' = k C_{\text{гор}}^{\alpha}$ - постоянная реакции гетерогенного горения (при гетерогенном горении концентрация горючего на поверхности частицы жидкого или твердого топлива остается постоянной).

В реальных условиях при горении концентрации реагирующих веществ можно условно считать неизменными, так как в зону горения поступает непрерывный приток новых компонентов. Скорость химических реакций горения очень быстро возрастает с ростом температуры и определяется экспоненциальным *уравнением Аррениуса*:

$$V = K_0 C_A C_B \exp(-E/RT).$$

или

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT}, \quad (2.7)$$

где k_0 – коэффициент пропорциональности, характеризующий полное число столкновений всех молекул в единице объема реагирующей смеси (его величина пропорциональна T и зависит от природы реагирующих веществ);

$R = 8,31$ кДж/(кмоль·К) – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура.

Уравнением Аррениуса описывают реакции простых типов (мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные), а также сложные реакции, проходящие через несколько промежуточных стадий.

Из уравнения Аррениуса следует, что существуют две принципиальные возможности ускорения реакции:

- 1) увеличение температуры;
- 2) снижение энергии активации.

Быстрое протекание реакции горения вызывается не только влиянием температуры, но и в результате особого характера химических превращений - *цепных реакций*. Носителями этих реакций являются особые активные частицы – радикалы и атомы, обладающие свободными валентными связями. Появление этих активных частиц объясняется тем, что в действительности реакции горения протекают не непосредственно между молекулами исходных веществ, а через промежуточные стадии, в которых образуются промежуточные активные продукты.

При столкновении активных частиц с исходными молекулами или конечными продуктами горения взаимодействие между ними происходит при значительно меньших значениях энергии активации (избыточной энергии), чем при молекулярных процессах. Причем в особого рода цепных реакциях – разветвленных – скорость реакции может бурно расти за счет того, что в результате взаимодействия активного центра с молекулой образуется несколько активных центров. Дополнительно созданные активные

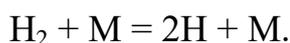
частицы начинают собственные цепи превращений, приводя к еще большему накоплению активных центров и лавинообразному нарастанию скорости суммарного процесса.

Однако в некоторых реакциях активные частицы могут взаимодействовать с другими частицами таким образом, что активные центры вообще не будут образовываться. Такие реакции ведут к обрыву цепной реакции.

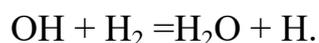
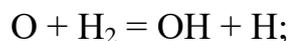
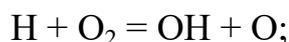
Если скорость обрыва цепей больше скорости разветвления, то концентрация активного продукта с течением времени стремится к стационарному значению, далее остается неизменной и реакция

протекает с постоянной скоростью при постоянных концентрациях исходных веществ (*стационарное протекание реакции горения*).

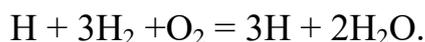
Типичным примером разветвленной цепной реакции является окисление водорода кислородом. Зарождение цепи при этой реакции связано с образованием атомарного водорода, возникающего, например, под влиянием света или при столкновении молекулы водорода с нагретым телом М (электрическая искра, пламя и др.):



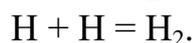
Далее идет последовательная цепь реакций:



Складывая последние три реакции, получаем итоговый результат этого цикла реакций:



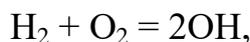
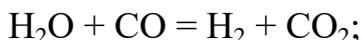
Из этого уравнения видно, что вступление в реакцию одного атома водорода параллельно с образованием конечных продуктов вызывает появление трех новых атомов водорода, каждый из которых может либо дать начало новой серии превращений, либо превратиться в стабильную молекулу при столкновении с такой же частицей (обрыв цепи на стенке сосуда):



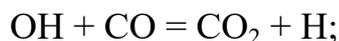
Сухая смесь окиси углерода СО с кислородом О₂ не реагирует до температуры 700°С, а при более высоких температурах медленно сгорает в гетерогенных реакциях на поверхности твердых материалов. Скорость горения окиси углерода сильно возрастает при наличии в смеси небольших количеств водяного пара или водорода. В этом случае при температуре 300°С

и выше происходит интенсивное гомогенное горение. Цепная реакция горения окиси углерода протекает через следующие элементарные стадии:

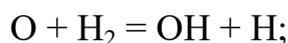
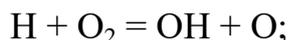
зарождение цепей



продолжение цепей



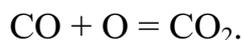
разветвление цепей



обрыв цепей на стенках



обрыв цепей в объеме



Таким образом, при наличии водяных паров или водорода в пламени создаются наибольшие концентрации H и OH, необходимые для зарождения и протекания разветвленной цепной реакции горения окиси углерода.

Горение метана CH_4 , являющегося наиболее представительным из углеводородов, протекает по более сложному механизму и связано с промежуточным образованием атомарного водорода, кислорода и различных радикалов не только в виде CH_3 и CH_2 , но и в виде CH и C_2 .

Горение тяжелых углеводородов осложняется тем, что параллельно с окислением происходит термическое разложение с образованием сажистого углерода, водорода и метана. Поэтому механизм горения этих углеводородов в значительной степени сводится к механизму горения метана, водорода и гетерогенному горению углерода.

Экспериментально установлено, что разветвление цепной реакции горючей газовой смеси, *(находящейся в сосуде, помещении либо другом замкнутом пространстве)*, происходит чаще, чем обрыв цепей. Поэтому реакция очень быстро переходит во взрывной режим (при небольшом давлении вместо взрыва наблюдается вспышка). Если учесть, что разветвлено-цепные реакции сильно экзотермичны, а для реакции каждой активной частицы с молекулой исходного вещества требуются миллиардные доли секунды, то легко понять, почему разветвлено-цепные реакции при больших концентрациях (давлениях) реагентов вызывают разрушительные взрывы.

Следует иметь в виду, что существуют пределы по давлению горючей смеси, когда разветвлено-цепная реакция невозможна. Так, при низких давлениях большинство активных частиц – атомов, свободных радикалов, не успев столкнуться со многими молекулами реагентов и «размножиться», долетают до стенки реакционного сосуда и «погибают» на них – цепи обрываются. Чем меньше диаметр реактора, тем больше у активных частиц шансов достичь его стенок. С повышением давления шансов столкнуться с молекулами реагентов для активных частиц становится больше, чем шансов достичь стенки – возникает лавина реакций. Это объясняет существование нижнего предела по давлению.

Когда же достигается верхний предел по давлению, цепи снова обрываются быстрее, чем происходит их разветвление. Однако причина обрыва цепей здесь иная – активные радикалы исчезают в результате «взаимного уничтожения» - рекомбинации в объеме сосуда (скорость этой реакции очень быстро увеличивается с ростом давления).

Таким образом, все экспериментальные факты получили объяснение в рамках теории разветвленной цепной реакции. В 1956 году Н.Н. Семенов и С. Хиншелвуд за эти исследования получили Нобелевскую премию по химии.

Теория разветвлено-цепных реакций имеет большое практическое значение, так как объясняет поведение многих промышленно важных процессов, таких, например, как горение или воспламенение горючей смеси в двигателях внутреннего сгорания. Наличие верхнего и нижнего пределов по давлению означает, что смеси кислорода с водородом, метаном, другими горючими газами взрываются лишь при определенных соотношениях. Например, смеси водорода с воздухом взрываются при содержании водорода от 4 до 75%, а смеси метана с воздухом – при содержании метана от 5 до 15%. Вот почему так опасны

Особое значение цепные процессы приобрели в связи с работами по получению ядерной энергии. Оказалось, что деление урана, плутония, других расщепляющихся материалов подчиняется тем же закономерностям, что и разветвлено-цепные химические реакции. Так, реакция деления урана вызывается нейтронами, которые расщепляют ядра урана с выделением огромной энергии. Разветвление цепи происходит за счет того, что при расщеплении ядра выделяются несколько активных частиц – нейтронов, способных к расщеплению новых ядер.

Пример 2.4. 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?

Решение.

Обозначим концентрацию H_2 при начальном давлении через c_1 , а концентрацию O_2 – через c_2 , скорость реакции V_1 будет равна $V_1 = kc_1^2 \cdot c_2$. 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

$$V_2 = 16kc_1^2 \cdot 4c_2 = 16kc_1^2 \cdot 4c_2 = 64kc_1^2 \cdot c_2$$

$$V_2 / V_1 = 64$$

Ответ: Скорость реакции возрастет в 64 раза.

2.3. Горение и условия его протекания.

Горение – это быстропротекающий окислительно-восстановительный, самоподдерживающийся процесс, часто сопровождающийся свечением и образованием пламени. Отсутствие какого-либо из указанных признаков свидетельствует о том, что рассматриваемый процесс к горению не относится, например: коррозия металлов, свечение электрической лампочки, фосфоресценция и т.п.

В понятие «горение» не входят медленные реакции (низкотемпературное окисление, биохимическое окисление) и очень быстрые (взрывчатые превращения). Горение происходит не только за счет образования оксидов, но также за счет образования фторидов, хлоридов и нитридов.

В качестве окислителя в реакциях горения могут выступать кислородсодержащие ангидриды, соли и кислоты элементов переменной валентности (серы, азота, хрома, марганца, хлора и др.). Реакции окисления экзотермичны, следовательно, при горении выделяется большое количество теплоты. Этим обусловлена высокая температура процессов горения, например: древесины – 700–800 °С, нефтепродуктов – 1300–1500 °С. В основе процессов горения лежат высокоскоростные и высокотемпературные реакции окисления.

При горении образуются нагретые до высокой температуры летучие продукты: CO_2 , H_2O , CO и др. Плотность раскаленных продуктов горения в 3–5 раз меньше плотности окружающего воздуха. Поэтому они вытесняются свежим воздухом вверх, т.е. над очагом горения существует непрерывно поднимающийся вверх конвективный поток горячей парогазовой смеси продуктов горения. Истечение конвективного потока и поступление свежего воздуха в зону горения представляют собой две составные части единого

процесса газообмена очага горения с окружающей средой. Этот процесс называется массообменом, поскольку любой газ, как известно, имеет массу. Таким образом, между очагом горения и окружающей средой происходит обмен теплотой и газом. Этот процесс называется конвективным тепло- и газообменом (массообменом). Часть теплоты реакции горения выделяется в виде световых и невидимых инфракрасных волн – светового и теплового излучения.

Лучистый тепловой поток распространяется во все стороны от очага пожара. Большая его часть воспринимается окружающими предметами. Часть его уходит вверх с конвективным потоком и падает вниз на поверхность горящего вещества. Нагреваясь под воздействием лучистого теплового потока, горючее вещество разлагается и испаряется с выделением горючих летучих продуктов, которые непрерывно поступают в зону горения, смешиваясь при этом со свежим воздухом. Эта зона горения получила название – пламя.

Пламя – газовый объем, в котором непосредственно происходит реакция горения. Пламя, как правило, излучает свет, лишь в редких случаях оно невидимо, например, при горении водорода. Наиболее высокотемпературная часть пламени, где протекают окислительно-восстановительные реакции, называется реакционной зоной, или фронтом пламени. Снизу в пламя поступает газо- и парообразное горючее, а вверх уходят продукты горения. Пламя – это несовершенный химический реактор. Из-за большой скорости массообмена и плохого смешивания газы и пары не успевают прореагировать с кислородом полностью. Поэтому часть углерода, нагретого до высокой температуры, освобождается от водорода и гетероатомов (азота, серы и др.) и конденсируется с образованием раскаленных частичек сажи, которые излучают и свет, и теплоту. Кроме частичек сажи, в пламени теплоту излучают также молекулы трехатомных газов – CO_2 , H_2O и др. Лучистый и конвективный тепловые потоки в сумме составляют единый процесс теплообмена очага горения с окружающей средой.

Таким образом, горение характеризуется следующими особенностями:

1. Наличием горючего вещества (твердого, жидкого, газообразного) и окислителя (в большинстве случаев – кислорода воздуха).
2. Наличием пламени, в котором протекает большинство подготовительных процессов, а также высокоскоростные и высокотемпературные (до $2000\text{ }^\circ\text{C}$) процессы окисления.

3. Выделением в зоне пламени лучистой теплоты и конвективным потоком теплоты и газов.

4. Протеканием предпламенных подготовительных процессов, в результате чего процесс горения является самоподдерживающимся.

Необходимым и достаточным условием для возникновения горения является наличие трех компонентов: горючее вещество + окислитель (как правило, кислород воздуха) + источник воспламенения. После возникновения горения источником воспламенения далее является само пламя.

Графическим изображением этого условия является классический «треугольник горения» (рис. 2.1.). Исключение какой-либо вершины этого треугольника разрушает его, т.е. горение становится просто невозможным. Это используется на практике для предотвращения и тушения пожаров.

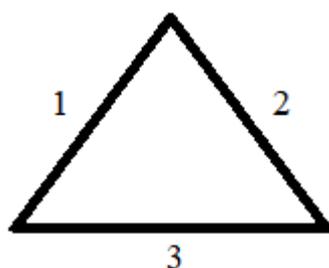


Рисунок 2.1. Классический «треугольник горения»:

1 – горючее вещество; 2 – окислитель; 3 – источник зажигания

Виды горения. В зависимости от агрегатного состояния компонентов горючей смеси, различают гомогенное и гетерогенное горение.

Гомогенное горение – процесс взаимодействия горючего и окислителя, находящихся в одинаковом агрегатном состоянии. Наиболее широко распространено гомогенное горение газов и паров в воздухе, последние могут быть предварительно перемешаны или же нет.

Гетерогенное горение – процесс взаимодействия горючего и окислителя, находящихся в различных агрегатных состояниях, горение происходит на поверхности раздела фаз (твердое тело – газ, жидкость – газ). При этом конденсированная фаза должна иметь высокую температуру кипения, чтобы при температуре горения практически не происходило ее испарения. Примерами являются горение антрацита, кокса, древесного угля, нелетучих металлов. Часто при гетерогенном горении пламя отсутствует.

Беспламенное горение называют тлением. На пожарах гомогенное горение твердых горючих материалов на заключительной стадии после выгорания летучих веществ переходит в гетерогенное догорание карбонизованных остатков (угля).

В процессе горения, как и в любом химическом процессе, можно выделить два этапа:

- создание молекулярного контакта между окислителем и горючим веществом в результате их смешения (диффузии),
- взаимодействие молекул с образованием продуктов реакции (химическая реакция). В зависимости от соотношения скоростей этих двух этапов выделяют диффузионный и кинетический режимы горения.

Кинетическое горение – процесс, при котором общая скорость горения и все его характеристики определяются только скоростью химического взаимодействия молекул окислителя и горючего вещества.

Диффузионное горение – процесс, при котором общая скорость горения и все его характеристики определяются только скоростью диффузии молекул. На практике реализуются случаи, когда скорости двух вышеупомянутых процессов соизмеримы. Тогда говорят о смешанном или промежуточном режиме горения.

По газодинамическим параметрам, в зависимости от характера течения газового потока, различают ламинарное и турбулентное горение.

Ламинарное (от лат. *lamina* – слой, пластина) горение – процесс, при котором массообмен и перенос происходят путем молекулярной диффузии. При этом наблюдается спокойное, безвихревое пламя устойчивой геометрической формы.

Турбулентное (от лат. *turbulenz* – вихрь) горение – процесс, при котором массообмен и перенос осуществляются не только за счет молекулярной, но и турбулентной диффузии в результате макроскопического вихревого движения газовых слоев горючей смеси. Пламя при этом неустойчиво, постоянно меняет свою форму.

Газодинамический режим горения зависит от линейной скорости горючего вещества или смеси и характеризуется критерием Рейнольдса (мера отношения сил инерции и внутреннего трения в потоке):

$$Re = vd\rho/\mu \quad (1.1)$$

где v – линейная скорость газового потока, м/с;

d – характерный размер потока, м;

ρ – плотность газа, кг/м³

μ – динамический коэффициент вязкости, Па·с

Ламинарный режим наблюдается при значениях $Re < 2300-2600$, при величинах $2300-2600 < Re < 10000$ режим переходный, а при $Re > 10000$ – турбулентный. Во всех случаях толщина фронта пламени принимает значения

$$\Delta_{\text{лам.}} < \delta_{\text{перех.}} < \delta_{\text{турб.}}$$

Наличие процессов конвекции играет огромную роль в процессе развития горения. Причиной свободной конвекции является сила тяжести. При горении в воздухе высокотемпературные продукты сгорания поднимаются вверх под действием подъемной силы в поле силы тяжести. Возникает естественная (свободная) конвекция. Образуется восходящий поток воздуха, увлекающий с собой вверх газообразные продукты сгорания, тем самым способствуя дальнейшему процессу горения.

По-иному происходит горение в невесомости, т.е. в отсутствие сил тяжести, например при полёте космического корабля. В невесомости естественная конвекция возникнуть не может, перемещения газообразных продуктов сгорания и воздуха могут происходить только путем диффузии. При этом подвод кислорода становится недостаточным, газообразные продукты сгорания обволакивают горящее тело и подавляют процесс горения. Таким образом, сила тяжести играет свою незримую, но весьма значительную роль в процессах горения. Непосредственно выявить воздействие силы тяжести на характеристики горения, к сожалению, невозможно, поскольку оно скрыто за вторичными явлениями и проявляется в последствии. Поэтому при фундаментальных исследованиях горения необходимы эксперименты в невесомости, где не действует сила тяжести.

По типу распространения в газовой смеси можно выделить стационарное и нестационарное горение. При стационарном горении пространственное положение пламени фиксировано, не меняется во времени, пример – пламя бунзеновской горелки. Нестационарное пламя перемещается в пространстве. Для получения стационарного пламени необходима стабилизация пламени, т.е. удерживание его на каком-либо предмете.

Стабилизация достигается установкой такого предмета в потоке на выходе из сопла горелки или другого устройства. Приспособление, выполняющее такие функции на реальных теплоэнергетических установках, называется стабилизатором пламени. Как кинетическое, так и диффузионное пламя может быть стационарным или нестационарным. Нестационарное пламя формируется при прерывистом сгорании, например, в двигателях внутреннего сгорания.

2.4. Расчёт горения веществ

Теплота сгорания – тепловая энергия, выделенная при сгорании единицы массы определенного вещества. Выражается в килоджоулях на килограмм (кДж/кг), килоджоулях на метр кубический (кДж/м³),

килоджоулях на киломоль (кДж/кмоль). В технике различают высшую и низшую теплоту сгорания.

Высшая теплота сгорания – количество тепла, выделившееся при полном сгорании единицы массы материала в среде кислорода, с учетом теплоты конденсации водяных паров. Высшая теплота сгорания включает в себя теплоту конденсации водяных паров в процессе горения (в реальности при сжигании газа водяные пары не конденсируются, а удаляются вместе с другими продуктами сгорания). Обычно технические расчеты ведут по низшей теплоте сгорания без учета теплоты конденсации водяных паров (≈ 2400 кДж/кг).

Низшая теплота сгорания количество тепла, выделившееся при полном сгорании единицы массы материала в среде кислорода, без учета теплоты конденсации водяных паров. КПД, рассчитанный по низшей теплоте сгорания, формально выше, но теплота конденсации водяных паров достаточно велика и ее использование более чем целесообразно. Подтверждение этому — активное применение в отопительной технике контактных теплообменников, весьма разнообразных по конструкции. Можно посчитать количество теплоты, выделенной при сгорании, когда известны:

- удельная теплота сгорания топлива;
- количество килограммов вещества.

Для расчетов используют формулу:

$$Q = q \cdot m$$

где Q (Дж) – количество теплоты, т.е. общая тепловая энергия;

q (Дж/кг) – удельная теплота сгорания;

m (кг) – масса вещества.

Количественная разница между Q_p^B и Q_p^H на 1 кг горючего вещества составляет:

$$Q_p^B - Q_p^H = 2516,39 (W_1 + W_2) = 2516,39 (W_1 + 9H).$$

Если W_1 и H выражены в процентах, то

$$Q_p^B - Q_p^H = 25,1639 (W^P + 9H^P).$$

В инженерной практике теплоту сгорания часто определяют расчётным путём на основании данных элементарного анализа с использованием тепловых эффектов реакций горения составляющих горючего вещества.

Достаточно точные результаты даёт формула Д. И. Менделеева:

$$Q_p^B = 4,187 \left[81C^P + 300H^P - 26(O^P - S^P) \right];$$

$$Q_p^H = 4,187 \left[81C^P + 300H^P - 26(O^P - S^P) - (6W^P + 9H^P) \right].$$

В настоящее время для определения высшей и низшей теплоты горения твердых и жидких горючих смесей часто используют формулу Д.И. Менделеева в виде:

$$Q_B = 339,4 C + 1257 H - 108,9 (O - S); \quad (1.44) \text{ или по формуле}$$

$$Q_H = 339,4 C + 1257 H - 108,9 (O - S) - 25,1 (9 H + W),$$

Для каменного угля иногда применяют формулу Дюлонга, по которой определяют высшую теплоту сгорания:

$$Q_p^B = 4,187 \left[80,8C^P + 344,6 \left(H^P - O^P/8 \right) + 25S^P \right]. \quad \text{кДж/кг}$$

При расчетах теплоты сгорания горючих веществ определяют, как правило, низшую теплоту сгорания, используя формулы для индивидуального вещества, вещества сложного состава (формула Д. И. Менделеева) и смеси газов (таблицы 2.1).

Таблица 2.1. Расчётные формулы для определения теплоты сгорания

Тип горючего вещества	Расчётные формулы	Размерность
Индивидуальное вещество	$Q_H = \sum(n_i \cdot \Delta H_i - n_j \cdot \Delta H_j) \quad (2.1)$	кДж/моль
Вещество сложного состава	$Q_H = 339,4 C + 1257 H - 108,9 (O - S) - 25,1 (9 H + W), \quad (2.2)$	кДж/кг
Смесь газов	$Q_H = 1/100 \sum Q_{Hi} \varphi_{Gi} \quad (2.3)$	кДж/моль кДж/м ³

где ΔH_i , ΔH_j - соответственно теплота образования одного кмоль i -го конечного продукта горения и j -го исходного вещества;

n_i , n_j - соответственно количество кмоль i -го продукта реакции и j -го исходного вещества в уравнении реакции горения;

C , H , S , W - соответственно содержание, % масс. углерода, водорода, серы и влаги в составе вещества;

O - сумма кислорода и азота, % вес;

Q_{Hi} - низшая теплота сгорания i -го горючего компонента газовой смеси, кДж/кмоль;

φ_{Gi} - содержание i -го горючего компонента в газовой смеси, % об.

Полное и неполное горение.

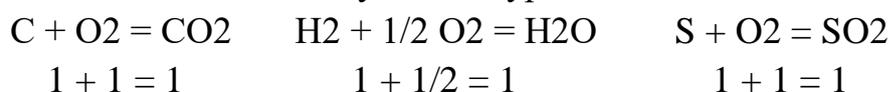
Различают два вида горения: ***полное*** – при достаточном количестве окислителя, и ***неполное*** — при его нехватке. Продуктами полного горения являются двуокись углерода, азот, серный ангидрид и др.

При неполном сгорании органических веществ в условиях низких температур и недостатка воздуха образуются более разнообразные продукты – окись углерода, спирты, кетоны, альдегиды, кислоты и другие сложные химические соединения. Они получаются при частичном окислении как самого горючего, так и продуктов его сухой перегонки (пиролиза). Эти продукты образуют едкий и ядовитый дым.

Определение теоретически необходимого количества воздуха для горения твёрдого или жидкого горючего вещества.

Теоретически необходимое количество воздуха – это минимальное количество воздуха, необходимое для полного сгорания единицы массы (кг) или объема (м³) горючего вещества.

Процесс горения твёрдого или жидкого вещества в молекулярных соотношениях записывается следующими уравнениями:



Такая запись означает, что 1 кмоль углерода, соединяясь с 1 кмоль кислорода, даёт 1 кмоль диоксида углерода; 1 кмоль водорода, соединяясь с 0,5 кмоль кислорода, даёт 1 кмоль водяного пара; 1 кмоль серы, соединяясь с 1 кмоль кислорода, даёт 1 кмоль диоксида серы. На горение 1 кмоль углерода расходуется 1 кмоль кислорода, 1 кмоль водорода – 0,5 кмоль кислорода и 1 кмоль серы – 1 кмоль кислорода. На горение 1 кг углерода потребуется 1/12 кмоль кислорода, 1 кг водорода – 0,5 1/2 = 1/4 кмоль кислорода и 1 кг серы – 1/32 кмоль кислорода, где 12, 2 и 32 – соответственно молекулярные массы углерода, водорода и серы. Следовательно, количество кислорода, необходимое для сгорания вещества, можно получить из уравнения

$$\text{O}_2 = \frac{1}{12} \frac{\text{C}}{100} + \frac{1}{4} \frac{\text{H}-\text{O}/8}{100} + \frac{1}{32} \frac{\text{S}}{100}$$

или (м³/кг)

$$\text{O}_2 = \left(\frac{1}{12} \frac{\text{C}}{100} + \frac{1}{4} \frac{\text{H}-\text{O}/8}{100} + \frac{1}{32} \frac{\text{S}}{100} \right) \cdot 22,4,$$

где С, Н, О и S – процентное содержание углерода, водорода, кислорода и серы; 22,4 – объём 1 кмоль кислорода в 1 м³ при нормальных условиях.

Количество азота воздуха, поступившего с этим количеством кислорода, будет

$$N_2 = \frac{1/12C + 1/4(H - O/8) + 1/32S}{100} 22,4 \cdot \frac{79}{21},$$

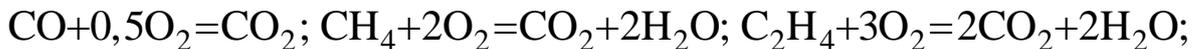
где 79/21 – объёмное отношение содержания азота и кислорода в воздухе.

Определим необходимое для горения количество воздуха:

$$\begin{aligned} L_o &= \frac{1/12C + 1/4(H - O/8) + 1/32S}{100} 22,4 + \\ &+ \frac{1/12C + 1/4(H - O/8) + 1/32S}{100} 22,4 \cdot \frac{79}{21} = \\ &= 0,089C + 0,267H + 0,033(S - O) . \end{aligned}$$

Определение теоретически необходимого количества воздуха для горения газообразного горючего вещества.

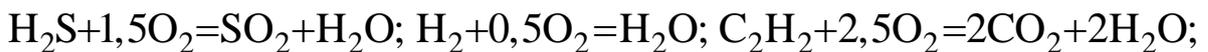
При расчёте горения газообразных веществ содержание каждого газа, входящего в их состав, принимают за 1 кмоль в 100 кмоль смеси. Запишем уравнения горения газов:



$$1 + 0,5 = 1$$

$$1 + 2 = 1 + 2$$

$$1 + 3 = 2 + 2$$



$$1 + 1,5 = 1 + 1$$

$$1 + 0,5 = 1$$

$$1 + 2,5 = 2 + 2$$

Необходимое для горения количество кислорода и азота (м³/м³):

$$O_2 = 0,01(0,5CO + 2CH_4 + 3C_2H_4 + 1,5H_2S + 0,5H_2 + 2,5C_2H_2 - O_2) ;$$

$$N_2 = 0,01 \cdot \frac{79}{21}(0,5CO + 2CH_4 + 3C_2H_4 + 1,5H_2S + 2,5C_2H_2 + 0,5H_2 - O_2) .$$

Количество воздуха, необходимое для полного сгорания 1 кг или 1 м³ газообразного вещества (м³/м³):

$$\begin{aligned} L_o = O_2 + N_2 &= 0,04762(0,5CO + 2CH_4 + 3C_2H_4 + \\ &+ 1,5H_2S + 0,5H_2 + 2,5C_2H_2 - O_2) . \end{aligned}$$

Определение практически необходимого количества воздуха для горения газообразного горючего вещества. Коэффициент избытка воздуха.

Практически для полного сгорания вещества требуется подвод воздуха в количестве, превышающем теоретически необходимое, так как трудно добиться идеального состава смеси. Отношение практически введенного воздуха к теоретически необходимому носит название коэффициента избытка воздуха:

$$\alpha = L_n / L_o,$$

где L_n – практически введенное количество воздуха, м³ (на 1 кг или на 1 м³); L_o – теоретически необходимое количество воздуха, м³ (на 1 кг или на 1 м³).

Коэффициент избытка воздуха при сжигании твёрдого топлива принимают $\alpha = 1,3-1,5$, жидкого – $\alpha = 1,1-1,15$, газообразного – $\alpha = 1,05-1,1$.

Количество и состав продуктов горения твердого или жидкого горючего вещества.

Количество и состав продуктов горения горючего вещества определяют, как и расход воздуха, исходя из приведенных выше уравнений горения. При сгорании твердого или жидкого горючего вещества 1 кг С дает 1/12 кмоль или 1/12·22,4 м³ СО₂; 1 кг Н₂ дает 1/2 кмоль или 1/2·22,4 м³ Н₂О; 1 кг S дает 1/32 кмоль или 1/32 ·22,4 м³ SO₂. К полученным от соединения с кислородом С, Н и S продуктам горения следует добавить влагу Н₂О = W/18·22,4 м³ и азот N₂ = N/28·22,4 м³, содержащиеся в топливе и переходящие в продукты горения. Количество продуктов сгорания 1 кг жидкого или твердого горючего вещества определяется по формуле (м³/кг)

$$\begin{aligned} V_o &= 0,224 \left[C/12 + H/2 + W/18 + S/32 + N/28 + \right. \\ &\quad \left. + \left(C/12 + \frac{H-O/8}{4} + S/32 \right) \cdot 79/21 \right] = \\ &= 0,224 \left[W/18 + \frac{H-O/8}{4} + N/28 + \left(C/12 + \frac{H-O/8}{4} + S/32 \right) \cdot 79/21 \right] \end{aligned}$$

где С, Н, S, О, W и N – соответственно содержание в процентах по массе элементарного состава горючего вещества;

$$0,224 \left(C/12 + \frac{H-O/8}{4} + S/32 \right) \cdot 79/21$$

– количество азота воздуха.

Определение продуктов сгорания газообразного горючего вещества.

При горении 100 м^3 газообразного горючего вещества количество CO_2 , H_2O , и SO_2 в продуктах сгорания составит:

$$\text{CO}_2 = \text{CO} + \text{CH}_4 + 2\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{C}_2\text{H}_2 \text{ м}^3;$$

$$\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 2\text{CH}_4 + 2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S} \text{ м}^3;$$

$$\text{SO}_2 = \text{H}_2\text{S} \text{ м}^3;$$

Количество продуктов сгорания 1 м^3 газообразного топлива вычисляется по формуле ($\text{м}^3/\text{м}^3$)

$$V_o = [\text{CO}_2 + \text{CO} + 3\text{CH}_4 + 4\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{S} + \text{N}_2 + W + 79/21(\text{CO}/2 + 2\text{CH}_4 + 3\text{C}_2\text{H}_4 + 5/2\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2/2 + 3/2 \text{H}_2\text{S} - \text{O}_2)] \cdot 0,01,$$

где CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , H_2 , H_2S , N_2 , W соответствуют элементарному составу газа в объемных процентах;

$79/21(\text{CO}/2 + 2\text{CH}_4 + 3\text{C}_2\text{H}_4 + 5/2\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2/2 + 3/2 \text{H}_2\text{S} - \text{O}_2) \cdot 0,01$ – количество азота воздуха.

Выше определялось количество продуктов горения при теоретическом количестве воздуха. При коэффициенте избытка воздуха больше 1 в продукты сгорания перейдет избыточный воздух и тогда $L_n - L_o = L_o (\alpha - 1)$, а $V_n = V_o + L_o(\alpha - 1) \text{ м}^3/\text{м}^3$.

В связи с тем, что расчет горения топлива по элементарному составу трудоемок и зачастую при проведении теплотехнических расчетов отсутствует полный анализ, обычно пользуются формулами приближенного расчета горения (таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Формулы для расчета параметров горения горючего вещества

Параметр	Единица измерения	Формула
Теоретическое количество воздуха, необходимое для сгорания 1 кг твердого топлива, L_o	$\text{м}^3/\text{кг}$	$\frac{1,01}{4187} Q_p^H + 0,5$
Теоретическое количество воздуха, необходимое для сгорания 1 кг жидкого топлива, L_o	$\text{м}^3/\text{кг}$	$\frac{0,85}{4187} Q_p^H + 2$
Теоретическое количество воздуха, необходимое для сгорания 1 м^3 газообразного топлива, L_o , при $Q_p^H < 16750 \text{ кДж/м}^3$	$\text{м}^3/\text{м}^3$	$\frac{0,875}{4187} Q_p^H$

Параметр	Единица измерения	Формула
Теоретическое количество воздуха, необходимое для сгорания 1 м ³ газообразного топлива, L_0 , при $Q_p^H > 16750$ кДж/м ³	м ³ / м ³	$\frac{1,09}{4187} Q_p^H - 0,25$
Теоретическое количество продуктов сгорания 1 кг твердого топлива V_0	м ³ /кг	$\frac{0,89}{4187} Q_p^H + 1,65$
Теоретическое количество продуктов сгорания 1 кг жидкого топлива V_0	м ³ /кг	$\frac{1,11}{4187} Q_p^H$
Теоретическое количество продуктов сгорания 1 м ³ газообразного топлива V_0 при $Q_p^H < 16750$ кДж/м ³	м ³ / м ³	$\frac{0,725}{4187} Q_p^H + 1$
Теоретическое количество продуктов сгорания 1 м ³ газообразного топлива V_0 при $Q_p^H > 16750$ кДж/м ³	м ³ / м ³	$\frac{1,14}{4187} Q_p^H + 0,25$

Для удобства расчетов горючие вещества разделяют на три типа (таблица 2.3):

- индивидуальные химические соединения (метан, уксусная кислота и т.п.);
- вещества сложного состава (древесина, торф, сланцы, нефть и т.п.), смесь газов (генераторный газ и т.д.);
- смесь газов

В таблице 2.4 представлены формулы для расчёта теоретическое количество воздуха по уравнению химической реакции горения,

В таблице 2.5 формулы для расчета объема и состава продуктов горения

Таблица 2.4. Формулы для расчёта теоретическое количество воздуха по уравнению химической реакции горения

Тип горючего вещества	Расчётные формулы	Размерность
Индивидуальное вещество	$L_0^B = (n_{O_2} + n_{N_2})/n_r$ (2.4,a) $L_0^B = L_0(n_{O_2} + n_{N_2})/(n_r \cdot M$	кмоль/ кмоль; м ³ / м ³ кг/м ³

	Γ) (2.4,6)	
Вещество сложного состава	$L_0^B = 0,269(C/3 + H + (S-O)/8)$ (2.5)	кг/м ³
Смесь газов	$L_0^B = (\sum \varphi_{\Gamma i} n_{O2i} - \varphi_{O2})/21$ (2.6)	м ³ /м ³ ; кмоль/кмоль

Где V_0^B - теоретическое количество воздуха;

- n_{Γ} , n_{O_2} , n_{N_2} – количество горючего, кислорода и азота, получаемого из уравнения химической реакции горения, кмоль;
 - M_{Γ} - молекулярная масса горючего;
 - V_0 – объем 1 кмолья газа при нормальных условиях (22,4 м³);
 - C, H, S, O - массовое содержание соответствующих элементов в составе горючего, %;
 - $\varphi_{\Gamma i}$ – концентрация i-го горючего компонента, % об.;
 - φ_{O_2} – концентрация кислорода в составе горючего газа, % об.;
- n_{O2i} – количество кислорода, необходимое для окисления одного кмолья i-го горючего компонента, кмоль.

Таблица 2.5. Формулы для расчета объема и состава продуктов горения

Тип горючего вещества	Расчётные формулы	Размерность
Индивидуальное вещество	$V_{\text{пр}}^0 = \sum n_{\text{пр}}/n_{\Gamma}$ (2.7) $V_{\text{пр}}^0 = (V_0 \sum n_{\text{пр}i})/n_{\Gamma} M$ (2.8)	м ³ /м ³ ; кмоль/кмоль; м ³ /кг
Вещество сложного состава	$V_{CO_2} = 1,86 C/100$ (2.9) $V_{H_2O} = 11,2H/100 + 1,24W/100$ (2.10) $V_{SO_2} = 0,7S/100$ (2.11) $V_{N_2} = 1/100[7C + 21(H-O/8) + 2,63S + 0,8N]$ (2.12)	м ³ /кг; кмоль/кг
Смесь газов	$V_{\text{пр}}^0 = \sum V_{\text{пр}}$ (2.13) $V_{\text{пр}i} = 1/100 [(\sum n_{\text{пр}i} \cdot \varphi_{\Gamma i})/n_{\Gamma} + \sum \varphi_{\text{пр}i}]$ (2.14)	м ³ /м ³ ; кмоль/кмоль;

Где $V_{\text{пр}}^0$ – теоретический объем продуктов горения;

$n_{\text{пр}i}$ – количество i-го продукта горения в уравнении реакции, кмоль;

n_{Γ} – количество горючего, кмоль;

V_0 – объем 1 кмолья газа;

M – молекулярная масса горючего;

$V_{\text{пр}i}$ – объем i -го продукта реакции; С, Н, S, О, N, W – содержание соответствующих элементов (углерода, водорода, серы, кислорода, азота) и влаги в горючем веществе, % (вес);

$\varphi_{\text{г}i}$ – содержание i -го горючего компонента в газовой смеси, % (об.);

$\varphi_{\text{нг}i}$ – содержание i -го негорючего компонента в газовой смеси, % (о б.)

Если известно содержание кислорода в продуктах горения, то коэффициент избытка воздуха определяется по формуле:

$$\alpha = 1 + (\varphi_{\text{O}_2} \cdot V_{\text{пр}}^0) / [L_{\text{в}}^0 (21 - \varphi_{\text{O}_2})] \quad (2.15)$$

где φ_{O_2} – концентрация кислорода в продуктах горения, % об.;

$V_{\text{пр}}^0$ – теоретический объем продуктов горения.

Для веществ, у которых объем продуктов горения равен объему израсходованного воздуха (например, углерод), формула упрощается:

$$\alpha = 21 / (21 - \varphi_0) \quad (2.16)$$

В случае образования продуктов неполного сгорания (СО, Н₂, СН₄, и др.) формула (2.16) приобретает вид

$$\alpha = 21 / (21 - \varphi_{\text{O}_2} + 0,5 \varphi_{\text{CO}_2} + 0,5 \varphi_{\text{H}_2} + 2 \varphi_{\text{CH}_4}), \quad (2.17)$$

где φ_{O_2} , φ_{CO_2} , φ_{H_2} , φ_{CH_4} – содержание соответствующих веществ в продуктах горения, % об.

Пример 2.5

Рассчитать низшую теплоту сгорания органического вещества

Решение. По формуле Д.И. Менделеева

$$Q_{\text{н}} = 339,4 \text{ С} + 1257 \text{ Н} - 108,9 (\text{О} - \text{S}) - 25,1 (9 \text{ Н} + \text{W}),$$

$$Q_{\text{н}} = 339,4 \cdot 64 + 1257 \cdot 6 - 108,9(26 - 4) - 25,1 \cdot 9 \cdot 6 = 25512,4 \text{ кДж/кг.}$$

Ответ: 25512,4 кДж/кг.

Пример 2.6

Определить низшую теплоту сгорания газовой смеси, состоящей из СН₄ – 50 %, С₄Н₁₀ – 18 %, О₂ – 10 %, Н₂С – 5 %, NH₃ – 8 %, СО₂ – 9 %.

Решение. Для каждого горючего компонента смеси по формуле (2.3) находим теплоту сгорания (таблица 2.6).

Таблица 2.6. Теплота сгорания компонентов газовой смеси

Уравнение реакции	Теплота образования горючего, 10 ⁻³ кДж/кмоль	Теплота сгорания, 10 ³ кДж/кмоль
СН ₄ + 2О ₂ = СО ₂ + 2Н ₂ О	75	Q _н = 1·396,9 + 2·242,2 - 75 = 806,3

$C_4H_{10} + 6,5O_2 = 4CO_2 + 5H_2O$	132,4	$Q_H = 4 \cdot 396,9 + 5 \cdot 242,2 - 132,5 = 2666,1$
$H_2S + 1,5O_2 = H_2O + SO_2$	201,1	$Q_H = 242,2 + 297,5 - 201,1 = 338,6$
$NH_3 + 0,75O_2 = 1,5H_2O + 0,5N_2$	46,1	$Q_H = 1,5 \times 242,2 - 46,1 = 317,2$

$$Q_H = 0,01 \cdot (806,3 \cdot 50 + 2666,1 \cdot 18 + 338,6 \cdot 5 + 317,2 \cdot 8) \cdot 10^{-3} = 925,3 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/кмоль.}$$

Для определения теплоты горения 1 м³ газовой смеси необходимо полученное значение разделить на объем, занимаемый 1 кмолем газа при стандартных условиях (22,4 м³):

$$Q_H = 925,3 \cdot 10^{-3} / 22,4 = 41,375 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/м}^3.$$

Ответ: $41,375 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/м}^3$.

Пример 2.7.

Определить теоретический и практический объем воздуха, необходимый для горения 1 кг органической массы состава: С – 60 %, Н – 5 %, О – 25 %, N – 5 %, W – 5 % (влажность), если коэффициент избытка воздуха $\alpha = 1,5$

Решение. Применим формулу для определения теоретического объема воздуха, необходимого для горения твёрдых и жидких горючих веществ.

$$L_o = 0,089C + 0,267H + 0,033(S - O) \text{ м}^3/\text{кг}$$

$$L_o = 0,089 \cdot 60 + 0,267 \cdot 5 - 0,033 \cdot O = 5,84 \text{ м}^3/\text{кг}$$

Практический объем воздуха определим по формуле:

$$\alpha = L_n / L_o$$

$$L_n = 1,5 \cdot 5,84 = 8,76 \text{ м}^3/\text{кг.}$$

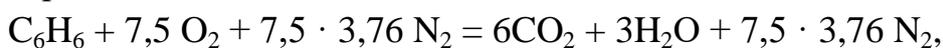
$$\text{Ответ: } L_o = 5,84 \text{ м}^3/\text{кг.}$$

$$L_n = 8,76 \text{ м}^3/\text{кг}$$

Пример 2.8.

Определить теоретический объем воздуха, необходимого для горения 1 кг бензола.

Решение. Горючее - индивидуальное химическое соединение, поэтому для расчета по формуле (2.2, б) запишем уравнение химической реакции горения



$$\text{найдем } n = 1; n_{O_2} = 7,5; n_{N_2} = 7,5 \times 3,76 = 28,2;$$

$$\text{Молекулярная масса бензола } M = 6 \cdot 12 + 6 \cdot 1 = 78.$$

Объем 1 кмоль газа при нормальных условиях составляет $L_0 = 22,4 \text{ м}^3$.

$$L_0^B = L_0(n_{O_2} + n_{N_2}) / (n_r \cdot M_r)$$

$$L_0^B = 22,4(7,5 + 28,2)/(1 \cdot 78) = 10,3 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Ответ: $L_0^B = 10,3 \text{ м}^3/\text{кг}.$

Пример 2.9.

Определить объем и массу воздуха, необходимого для горения 1 кг массы углеродного горючего вещества: С – 63%; Н – 6%; О – 24%; N – 4%; W – 3% (влажность), если коэффициент избытка воздуха $\alpha = 1,8$. Горючее вещество имеет сложный состав.

Решение.

Горючее вещество имеет сложный состав.

Теоретическое количество воздуха при нормальных условиях определяем по формуле (2.5):

$$L_0^B = 0,269(C/3 + H + (S-O)/8)$$

$$L_0^B = 0,269(63/3+6-24/8) = 0,269(21+6-3) = 6,45 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Производим расчет практического количества воздуха по формуле

$$\alpha = L_n/L_0; \quad L_n = \alpha \cdot L_0 = 1,8 \cdot 6,45 = 11,61 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Ответ: $L_0^B = 6,45 \text{ м}^3/\text{кг}.$

$$L_n = \alpha \cdot L_0 = 11,61 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

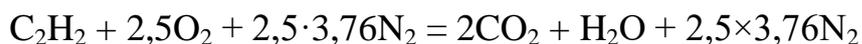
Пример 2.10.

Какое количество продуктов горения выделится при сгорании 1 м³ ацетилена в воздухе, если температура горения составила 1500 К.

Решение.

Горючее - индивидуальное химическое соединение (формула 2.7).

Запишем уравнение химической реакции горения



Объем продуктов горения при нормальных условиях

$$V_{\text{пр}} = \sum n_{\text{пр}}/n_{\text{г}}$$

$$V_{\text{пр}}^0 = (1+2,5+2,5 \cdot 3,76)/1 = 12,9 \text{ м}^3/\text{м}^3$$

Объем продуктов горения при 1450 К

$$V_{\text{пр}}^0 = (12,9 \cdot 1500)/273 = 70,8 \text{ м}^3/\text{м}^3$$

Ответ: $V_{\text{пр}}^0 = 12,9 \text{ м}^3/\text{м}^3$

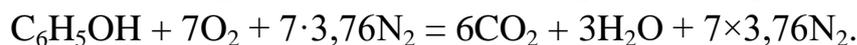
$$V_{\text{пр}}^0 = 70,8 \text{ м}^3/\text{м}^3$$

Пример 2.11.

Определить объем продуктов горения при сгорании 1 кг фенола, если коэффициент избытка воздуха 1,5.

Решение. Горючее - индивидуальное химическое соединение.

(формула 2.8). Запишем уравнение химической реакции горения



Молекулярная масса горючего 98.

Теоретический объем продуктов горения при нормальных условиях

$$V_{\text{пр}}^0 = 22,4(6 + 3 + 7 \cdot 3,76)/(1 \cdot 98) = 8,1 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Практический объем продуктов горения при нормальных условиях

$$V_{\text{пр}} = V_{\text{пр}}^0 + L_{\text{в}}^0(\alpha - 1)$$

$$V_{\text{пр}} = 8,1 + 22,4(7 + 7 \cdot 3,76)(1,5 - 1)/(1 \cdot 98) = 11,9 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

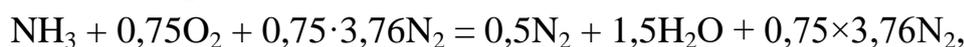
Ответ: $V_{\text{пр}}^0 = 8,1 \text{ м}^3/\text{кг}$.

$V_{\text{пр}} = 11,9 \text{ м}^3/\text{кг}$.

Пример 2.12.

Определить объем воздуха, пошедшего на окисление 1 м^3 аммиака, если в продуктах горения содержание кислорода составило 16%.

Решение. Определяем теоретическое количество воздуха, необходимого для горения 1 м^3 аммиака:



Тогда по формуле 2.4, а

$$L_{\text{в}}^0 = \frac{0,75 + 0,75 \cdot 3,76}{1} = 3,6 \text{ м}^3/\text{м}^3,$$

Рассчитываем теоретическое количество продуктов горения от сжигания 1 м^3 аммиака (формула 2.7)

$$V_{\text{пр}}^0 = \frac{0,5 + 0,5 + 0,75 \cdot 3,76}{1} = 4,8 \text{ м}^3/\text{м}^3.$$

Коэффициент избытка воздуха по формуле 2.15:

$$\alpha = 1 + (\varphi_{O_2} \cdot V_{\text{пр}}^0) / [L_{\text{в}}^0 (21 - \varphi_{O_2})]$$

$$\alpha = 1 + \frac{16 \cdot 4,8}{3,6 (21 - 16)} = 5,26$$

Объем воздуха, участвующего в процессе горения 1 м^3 аммиака, определим из формулы:

$$L_{\text{в}} = L_{\text{в}}^0 \cdot \alpha$$

$$L_{\text{в}} = 3,6 \cdot 5,26 = 18,9 \text{ м}^3/\text{м}^3.$$

Ответ: $\alpha = 5,26$.

$L_{\text{в}} = 3,6 \cdot 5,26 = 18,9 \text{ м}^3/\text{м}^3$.

2.5. Виды и режимы горения. Цепные реакции

2.5.1. Диффузионное и кинетическое горение.

В процессе горения, как и в любом химическом процессе, можно выделить два этапа:

первый – создание молекулярного контакта между окислителем и горючим веществом в результате их смешения (диффузии),

второй – взаимодействие молекул с образованием продуктов реакции (химическая реакция).

В зависимости от соотношения скоростей этих двух этапов выделяют диффузионный и кинетический режимы горения.

Диффузионное горение – это горение неоднородной смеси, когда горючее и окислитель предварительно не перемешаны, т.е. неоднородно.

Диффузионное горение – горение не перемешанных газо-, паровоздушных смесей с воздухом. Оно свойственно конденсированным горючим веществам жидкостям и твёрдым материалам. Для диффузионного горения характерно наличие светящегося пламени. Различают диффузионное горение следующего вида:

- гомогенное горение – это такое горение, когда и горючие вещества и окислители находятся в одном агрегатном состоянии.
- гетерогенное горение – когда компоненты смеси находятся в разных агрегатных состояниях, например, (твёрдое горючее вещество и газообразный распылитель).

Диффузионное горение сопровождается, как правило, образованием сажи, что характерно для турбулентных факелов, образуемых при горении нефтепродуктов в резервуарах. К диффузионному горению относятся различные очаги пожаров.

Кинетическое горение - называется горение заранее перемешанного горючего газа, пара или пыли с окислителем. В этом случае скорость горения зависит только от физико-химических свойств горючей смеси (теплопроводности, теплоемкости, турбулентности, концентрации веществ, давления и т.п.). Поэтому скорость горения резко возрастает. Такой вид горения присущ взрывам. В данном случае при поджигании горючей смеси в какой-либо точке фронт пламени движется от продуктов сгорания в свежую

смесь. Таким образом, пламя при кинетическом горении чаще всего не стационарно

$T(\text{горения}) < T(\text{кипения})$ – кинетическое горение

$T(\text{горения}) > T(\text{кипения})$ – диффузионное горение

Принципиальным отличием этих видов горения заключается в том, что при кинетическом горении однородной смеси молекулы горючего и окислителя уже находятся в непосредственной близости и готовы вступить в химическое взаимодействие. При диффузионном же горении эти молекулы сначала должны приблизиться друг к другу за счет диффузии, и только после этого вступают во взаимодействие. Этим обуславливается различие в скорости протекания процесса горения. Полное время горения τ_r , складывается из длительности физических и химических процессов:

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

Кинетический режим горения характеризуется длительностью только химических процессов, т.е. $\tau_r \gg \tau_x$, поскольку в этом случае физических процессов подготовки (перемешивания) не требуется, т.е. $\tau_\phi \gg 0$.

Диффузионный режим горения, наоборот, зависит в основном от скорости подготовки однородной горючей смеси (грубо говоря сближения молекул), в этом случае $\tau_\phi \gg \tau_x$, и поэтому последним можно пренебречь, т.е. длительность его определяется в основном скоростью протекания физических процессов. Если $\tau_\phi \gg \tau_x$, т.е. они соизмеримы, то горение протекает в так называемой промежуточной области.

На рисунке представлены две газовые горелки (рисунок 2.2): в одной из них в сопле имеются отверстия для доступа воздуха (а), в другой их нет (б). В первом случае воздух будет засасываться инжекцией в сопло, где он перемешивается с горючим газом. Таким образом, образуется однородная горючая смесь, которая сгорает на выходе из сопла в кинетическом режиме. Во втором случае (б), воздух перемешивается с горючим газом в процессе горения за счет диффузии, в этом случае – горение диффузионное.

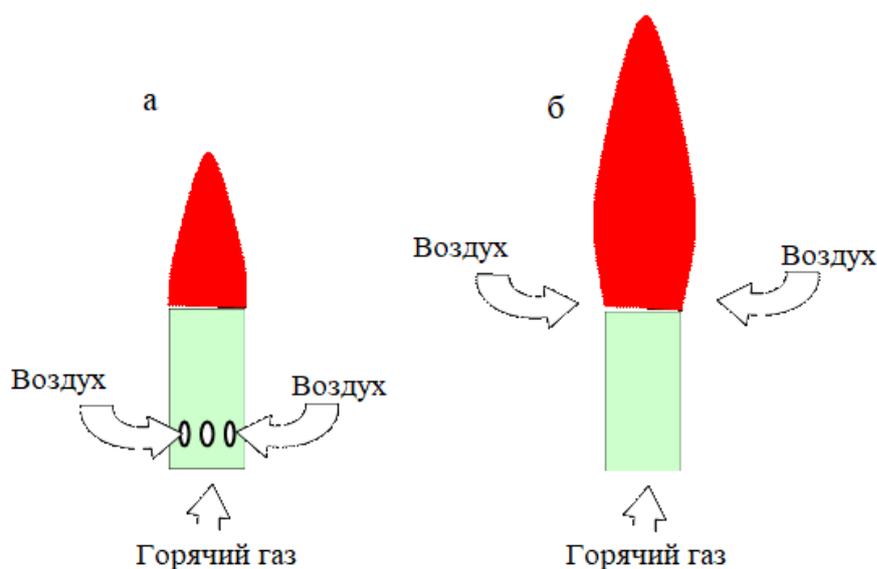


Рисунок 2.2 Кинетическое (а) и диффузионное (б) горение

В первом случае воздух будет засасываться инжекцией в сопло, где он перемешивается с горючим газом, таким образом, образуется однородная горючая смесь, которая сгорает на выходе из сопла в кинетическом режиме. Во втором случае (б), воздух перемешивается с горючим газом в процессе горения за счет диффузии, в этом случае – горение диффузионное.

2.5.2. Дефлаграционное и детонационное горение

Дефлаграционное горение. Скорость распространения фронта пламени по газоздушным смесям может изменяться в пределах от 0.5 до 50 м/с в зависимости от горючего вещества. Скорость распространения пламени зависит не только от скорости химической реакции между горючим и окислителем, но и от скорости передачи тепла от зоны горения в холодную свежую смесь, так как процесс горения представляет собой непрерывное последовательное воспламенение и сгорание все новых и новых порций горючей смеси.

Распространение пламени со скоростью движения тепловой волны называется нормальным или дефлаграционным. Дефлаграционное горение подразделяется на ламинарное и турбулентное.

Скорость *ламинарного горения* зависит от состава смеси, начального давления и температуры, а также кинетики химических превращений.

Скорость распространения *турбулентного горения* помимо перечисленных факторов зависит от скорости потока, степени и масштабов турбулентности.

Детонационное горение. При определенных условиях в некоторых горючих смесях, таких, как H_2+O_2 (гремучая смесь), $C_2H_2+O_2$, $C_3H_6+O_2$ и др., может возникнуть совершенно другой режим распространения пламени, когда пламя распространяется не по механизму теплопроводности, а по механизму ударной волны - волны сжатия. В этом случае скорость распространения пламени превышает скорость звука и достигает значений от нескольких сот метров до нескольких километров в секунду. Такое горение называют взрывным или детонационным. Детонационному (взрывному) горению соответствует скорость 500-3000 м/с.

Детонационное горение обладает большой разрушительной силой. Однако встречается этот вид горения достаточно редко. Для возникновения детонационного горения даже в системах, склонных к детонации необходимы специальные условия. Детонация, как правило, возникает в закрытых объемах и длинных трубах, когда создаются условия для ускорения пламени. Детонационное горение свойственно для бризантных взрывчатых веществ, применяемых в различных отраслях промышленности (горнодобывающей, строительстве и в военном деле).

2.5.3. Гомогенное и гетерогенное горение

Горение, при котором оба компонента (горючее и окислитель) в зоне химических реакций находятся в одинаковой фазе (агрегатном состоянии), называют гомогенным или однофазным. Если же в зоне горения горючее и окислитель находятся в разных фазах, горение называют гетерогенным (разнофазным).

Гомогенное горение. Гомогенным горением является не только горение газов, но и горение жидкостей, а также большинства твердых горючих материалов. Объясняется это тем, что при горении жидкостей горит не сама жидкость, а ее пары. В результате испарения с поверхности жидкости непрерывно в газовую фазу поступают пары горючего вещества, которые, смешиваясь с окружающим воздухом, образуют горючую паровоздушную смесь. Именно здесь в паровоздушной смеси, а не на поверхности жидкости будут происходить химические реакции горения. Визуально можно наблюдать, что пламя (зона горения) как бы немного оторвано от поверхности жидкости.

Аналогичная картина наблюдается и при горении большинства твердых горючих материалов: парафина, оргстекла, полиэтилена, древесины, торфа, хлопка, резины, различных пластмасс. На их поверхности под

воздействием тепловых потоков могут происходить различные физико-химические процессы (плавление, испарение, термическое разложение). В результате образуются газообразные горючие вещества, которые и вступают в химическую реакцию горения с кислородом воздуха. Таким образом, и в случае твердых горючих материалов горючее вещество и окислитель в зоне горения оказываются в одной фазе, в одном агрегатном состоянии. Поскольку химические реакции горения происходят в газовой фазе, то над поверхностью твердого горючего материала наблюдается пламя. Наличие пламени является отличительным признаком гомогенного горения.

Гомогенное горение бывает, как диффузионным, так и кинетическим. Если имеется готовая горючая газовая смесь, т. е. горючее и окислитель в ней заранее перемешаны, то в ней будет наблюдаться кинетическое горение. В результате пламя распространяется по горючей смеси. Если же смешение горючего и окислителя происходит непосредственно в зоне горения, как это имеет место при истечении горючего газа в окислительную среду, то горение будет диффузионным. Из этого можно сделать вывод, что горение жидкостей и большинства твердых горючих материалов является гомогенным и диффузионным. Диффузионное пламя будет располагаться там, где при смешении образуется горючая газовая смесь.

Гетерогенное горение. Примером гетерогенного горения может служить горение углерода (графит или углистый остаток после термического разложения древесины), который даже при высоких температурах остается в твердом состоянии. Кислород воздуха диффундирует к твердой поверхности и при достаточно высокой температуре (700-800 °С) на поверхности будет происходить химическая реакция между твердым углеродом и газообразным кислородом. Пламя в этом случае отсутствует, а признаком гетерогенного горения углерода будет являться ярко красное свечение поверхности углерода. Такое горение называется *тлением*. Некоторые твердые горючие материалы, способные к гомогенному горению, такие, как древесина, бумага, хлопок и др., могут тлеть в случае, если количество теплоты, поступающее к поверхности этого материала, мало для обеспечения интенсивного термического разложения материала с образованием газообразных горючих веществ. При гетерогенном горении существует поверхность раздела фаз (твердой и газовой), именно на поверхности раздела фаз и происходят химические реакции. Гетерогенное горение является диффузионным, так как прежде чем произойдет химическая реакция между горючим и окислителем необходимо, чтобы кислород продиффундировал к поверхности раздела фаз, которая в данном случае и является зоной горения.

2.5.4. Ламинарное и турбулентное горение

Гомогенное, диффузионное горение образовано потоком горючего газа, втекающим в окислительную среду. В зависимости от скорости потока, диаметра и вязкости среды движение может быть ламинарным или турбулентным. Также и возникающее диффузионное пламя может быть ламинарным или турбулентным. Ламинарное пламя образуется при низких скоростях потока горючего и небольшом его диаметре. Ламинарное горение воспринимается как спокойное горение, когда пламя неподвижно относительно окружающей среды. Такое пламя можно наблюдать при горении свечи, при горении газа в горелке, если скорость истечения небольшая, а также при горении жидкости в небольших тиглях.

С увеличением скорости и диаметра потока газообразного горючего вещества происходит его турбулизация, появляются завихрения, пламя становится неустойчивым. Турбулизация пламени приводит к увеличению скорости смесеобразования и, как следствие, к увеличению скорости горения.

Развитый турбулентный режим горения наблюдается на пожарах газовых фонтанов, крупных резервуаров с горючими жидкостями, больших штабелей древесины.

Ламинарный и турбулентный режимы горения характерны как для диффузионного, так и для кинетического пламени. При ламинарном кинетическом горении фронт пламени гладкий, движение его спокойное. При турбулизации кинетического горения происходит искривление фронта, образуются вихри и фронт разбивается на отдельные очаги. При этом скорость горения увеличивается, увеличивается и скорость движения зоны горения. Турбулизации кинетического горения и его ускорению способствует наличие препятствий на пути движения фронта. Так, кинетическое пламя хорошо турбулизуется и ускоряется в загроможденных помещениях. Турбулизация и ускорение кинетического пламени может способствовать переходу дефлаграционного горения в детонацию.

2.5.5. Основы теории цепных реакций

В создании теории цепных реакций основную роль сыграл советский ученый академик Н.Н. Семенов. Он показал, что цепные реакции являются весьма распространенными и играют важную роль во многих практически важных процессах, в том числе и в реакциях горения топлива.

Цепными называются химические реакции, в которых появление активной частицы вызывает большое число превращений неактивных молекул вследствие регенерации активной частицы в каждом элементарном акте этого процесса.

Активными частицами являются атомы, обладающие неспаренными электронами, свободные радикалы, возбужденные молекулы. Образование активных частиц связано с затратой энергии на разрыв химических связей.

Длина цепи зависит от природы цепной реакции и условий ее протекания: концентрации и частоты реагентов, интенсивности света, температуры, материала реакционного сосуда, его размера и т. п.

Различают неразветвленные цепи и разветвленные цепи.

Неразветвленная цепь. Началом каждого звена служит активный центр. Если в конце каждого звена регенерируется только один активный центр, реакция называется *неразветвленной цепью*.

Химические процессы с неразветвленными цепями можно рассмотреть на примере фотохимической реакции между водородом и хлором. В этой цепной реакции молекула хлора, поглощая квант света, распадается на два атома. Каждый из образовавшихся атомов хлора начинает цепь химических превращений. В такой цепи атомы хлора и водорода выступают в качестве активных частиц. Длина цепи может быть очень большой – число повторяющихся элементарных реакций на один зародившийся активный центр может достигать десятков и сотен тысяч. Обрыв неразветвленных цепей происходит в результате рекомбинации атомов в объеме реактора, захвата атомов его стенкой с последующей рекомбинацией на стенке, образования неактивного радикала при реакции активных центров с молекулами всегда присутствующих примесей. Скорость цепных реакций чрезвычайно чувствительна к скоростям зарождения и обрыва, поэтому зависит от наличия химических примесей, от материала и состояния стенок сосуда, а также от его размера и формы.

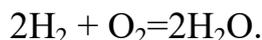
Разветвленная цепь. Если каждое звено порождает несколько активных центров, реакция представляет собой разветвленную цепь. В ходе разветвленных цепных реакций при взаимодействии одного из активных центров возникает более чем один (часто три) новый активный центр, т. е. происходит размножение цепей.

В реакциях с энергетическим разветвлением размножение цепей осуществляется за счет возбужденных частиц – продуктов экзотермических реакций развития цепи.

Скорость разветвления цепей пропорциональна концентрации молекулярного реагента, вступающего в реакцию с активным центром. В то же время скорость гетерогенного обрыва цепей на стенке сосуда в зависимости от состояния его поверхности может не зависеть от концентрации или уменьшаться с ростом концентрации газовой смеси. Поэтому при повышении давления начиная с определенного его значения, происходит самовоспламенение смеси.

На рисунке 2.3 представлен механизм цепной реакции на примере горения водорода в кислороде.

Стехиометрическое уравнение реакции записывается в виде:



В таком виде записывается сложная реакция. За указанным стехиометрическим уравнением скрыты элементарные реакции зарождения, продолжения, разветвления и обрыва цепи.

Реакция зарождения цепи соответствует стадии появления свободных атомов и радикалов.

Возможны три варианта реакции:

- Разложение молекул водорода при столкновении с нагретой стенкой реактора или возбужденной молекулой M :



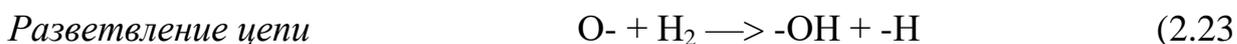
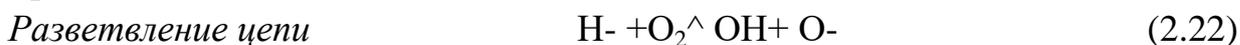
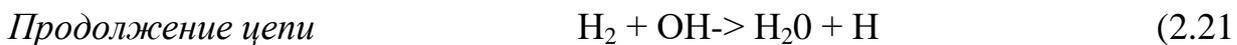
- Столкновение возбужденных молекул водорода и кислорода:



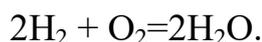
- В воздухе, как правило, содержатся пары воды:



Низкая энергия связи Н-О в молекулах H₂O по сравнению с энергиями связи Н-Н и О=О в молекулах H₂ и O₂ делает реакцию (2.20) *основной реакцией зарождения цепи*.



Если сложить реакции 2.21 - 2.24, получим брутто-процесс:



В реакции (2.22) образуется частица с двумя неспаренными электронами - *бирадикал*. В этой реакции одна активная частица образует две новых, поэтому реакция (2.22) является *реакцией разветвления цепи*. Схематически цепная реакция горения водорода представлена на рис. 2.

Реакции (2.21–2.23) имеют разные энергии активации – соответственно 22, 71 и 41 кДж/моль. Так как наибольший энергетический барьер имеет реакция (2.22), то она наиболее медленная и является лимитирующей.

Благодаря разветвлению происходит утроение числа активных частиц после каждой пары реакций (2.22) и (2.23). Число активных частиц увеличивается лавинообразно. После n пар реакций (2.22) и (2.23) разветвления их число становится равным 3^n . Например, всего лишь после 50 пар реакций разветвления число активных частиц становится равным $\sim 1 \cdot 10^{24}$. Это огромное число. Каждая новая активная частица начинает новую цепь.

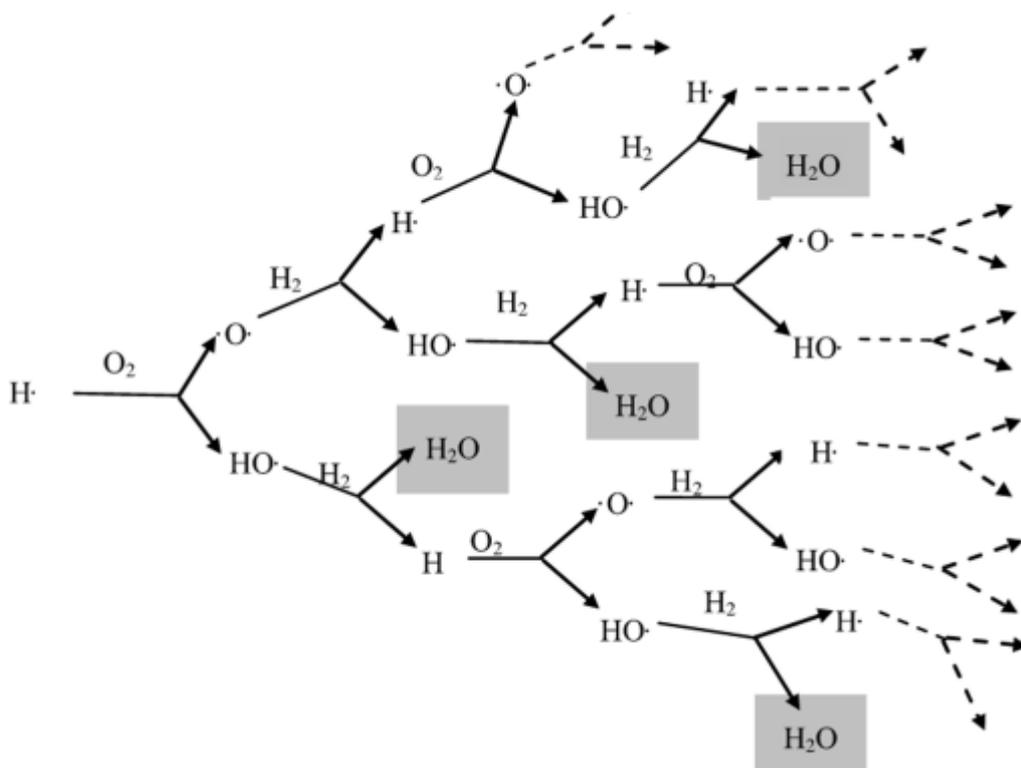


Рисунок 2.3 – Механизм горения водорода в кислороде

После каждой пары реакций (2.22) и (2.23) одна цепь разветвляется на три. Потому правильнее было бы говорить об увеличении количества цепей в результате разветвления, то есть о лавинообразном ускорении реакции горения.

По такой же схеме развивается ядерный взрыв - один образующийся нейтрон поглощается ядром урана и вызывает его распад с образованием двух нейтронов и т.д. Через мгновение число нейтронов достигает колоссальных величин, и происходит взрыв.

2.6. Горение различных веществ и материалов

2.6.1. Горение газов

Процесс горения газообразного топлива гомогенный, т. е. и топливо, и окислитель находятся в одном агрегатном состоянии, и граница раздела фаз отсутствует. Для того, чтобы началось горение, газ должен соприкоснуться с окислителем. При наличии окислителя для начала горения необходимо создать определенные условия. Окисление горючих составляющих возможно и при относительно низких температурах. В этих условиях скорости химических реакций имеют незначительную величину. С повышением температуры скорость реакций возрастает.

При достижении некоторой температуры газоздушная смесь воспламеняется, скорости реакций резко возрастают, и количество теплоты становится достаточным для самопроизвольного поддержания горения. Минимальная температура, при которой происходит воспламенение смеси, называется температурой воспламенения. Значение этой температуры для различных газов неодинаково и зависит от теплофизических свойств горючих газов, содержания горючего в смеси условий зажигания, условий отвода теплоты в каждом конкретном устройстве и т. д.

Например, температура воспламенения водорода находится в пределах 820-870 К, а окиси углерода и метана - соответственно 870-930 К и 1020-1070 К.

Горючий газ в смеси с окислителем сгорает в факеле. Факел - некоторый определенный объем движущихся газов, в котором протекают процессы горения. В соответствии с общими положениями теории горения различают два принципиально различных метода сжигания газа в факеле - кинетический и диффузионный. Для кинетического сжигания характерно предварительное (до начала горения) смешивание газа с окислителем. Газ и окислитель подаются сначала в смешивающее устройство горелки. Горение смеси осуществляется вне пределов смесителя. В этом случае скорость процесса будет лимитироваться скоростью химических реакций горения и $\tau_{гор}, \tau_{хим}$.

Структура и длина факела при прочих равных условиях зависит от режима потока. Различают ламинарный и турбулентный газовые факелы. Ламинарный факел образуется при небольших скоростях истечения смеси ($Re < 2300$). Ламинарный режим сохраняется только на некотором расстоянии от среза горелки. Затем из-за процессов массообмена с окружающей средой происходит турбулизация факела. При $Re > 3000$ факел турбулентен уже около среза горелочного устройства.

Горение газа происходит в узкой зоне, называемой фронтом горения. Газ, предварительно перемешанный с окислителем, сгорает во фронте

горения, который называется кинетическим. Этот фронт представляет собой поверхность раздела между свежей газо-воздушной смесью и продуктами сгорания. Площадь поверхности кинетического фронта горения определяется скоростью химических реакций.

В случае диффузионного сжигания газа образуется диффузионный фронт горения, который является поверхностью раздела между продуктами сгорания и смесью газа с продуктами сгорания, диффундирующими навстречу потоку газа. Площадь поверхности этого фронта определяется скоростью смешивания газа с окислителем.

Диффузионно-кинетическое сжигание газа характеризуется наличием двух фронтов. При кинетическом сжигании расходуется окислитель, подаваемый в смеси с газом, при диффузионном догорает та часть газа, которая не сгорела при кинетическом сжигании из-за недостатка окислителя. Набегающая свежая газо-воздушная смесь нагревается за счет передачи теплоты путем теплопроводности и излучения от фронта горения. Подогретая до температуры воспламенения смесь сгорает во фронте горения, а продукты сгорания покидают эту зону и частично диффундируют в набегающую смесь. Положение фронта горения над срезом горелки зависит от физической природы горючего газа, концентрации его в смеси, скорости потока и других факторов. Фронт горения может перемещаться в направлении, нормальном к своей поверхности, до установления равенства между количествами сгоревшей и поступившей смеси, отнесенными к единице поверхности фронта. При этом выполняется и тепловое равновесие: поток теплоты от фронта горения уравнивается встречным потоком переносимого холодного исходного газа.

Важнейшей характеристикой горения газообразного топлива является скорость нормального распространения пламени скорость, с которой перемещается фронт горения по нормали к своей поверхности в направлении набегающей газо-воздушной смеси. Основные факторы, от которых зависит скорость нормального распространения пламени, - это реакционная способность газа, его концентрация в смеси и температура предварительного подогрева смеси.

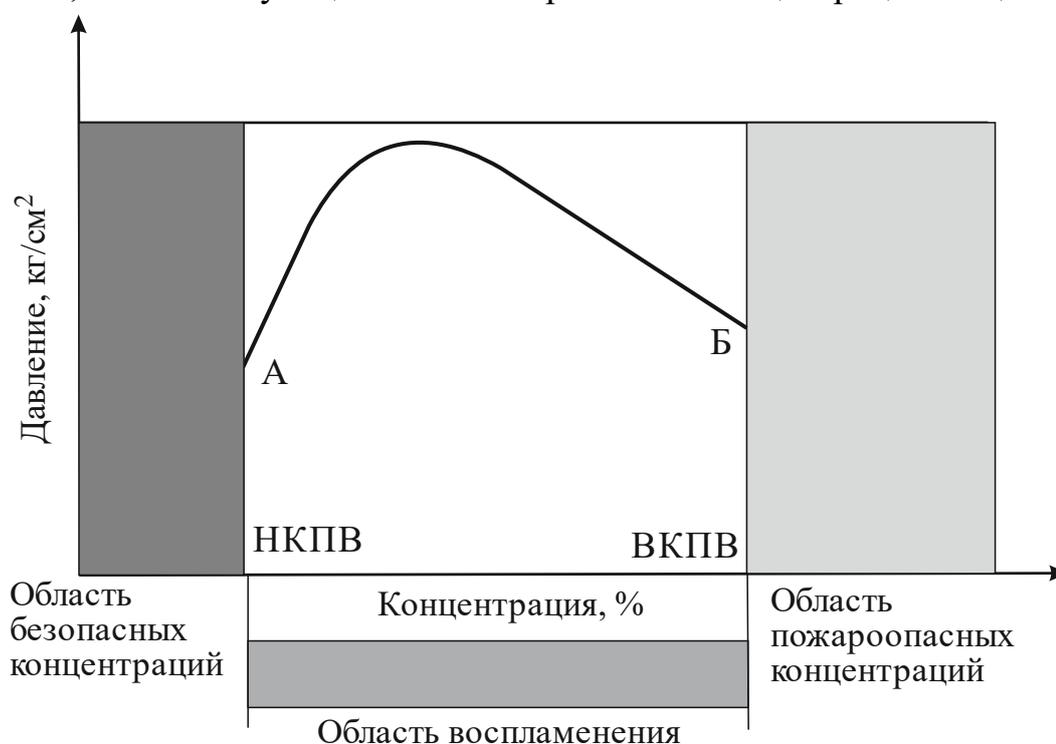
Реакционная способность газа определяется величиной энергии активации. Очевидно, что газы, обладающие небольшой энергией активации, реагируют с окислителем с большей скоростью, и для этих газов характерны высокие скорости распространения пламени (водород, ацетилен). Количество теплоты, выделяемой при горении, и температура во фронте горения зависят от концентрации газа и смеси. Начальный подогрев смеси увеличивает

температуру во фронте. Если скорость истечения смеси будет значительно превосходить скорость распространения пламени, то может произойти, отрыв факела. Если скорости истечения значительно меньше скоростей распространения пламени, то наблюдается втягивание (проскок) пламени в горелку.

Таким образом, процесс горения газов определяется областью воспламенения, энергией источника зажигания, температурой горения и скоростью распространения пламени.

На рисунке 2.4 до точки «А» – область безопасных концентраций, где все смеси горючего с воздухом не способны воспламеняться даже от мощной электрической искры. Минимальная концентрация газов или паров, при которой смесь воспламеняется от постороннего источника зажигания с последующим распространением по всему объему смеси, называется *нижним концентрационным пределом воспламенения (НКПВ)*.

При НКПВ смесь воздуха с горючим содержит избыток воздуха. Так, для смеси воздуха с метаном коэффициент избытка воздуха равен 2; с СО – 2,6; с H_2S – 6,9. При концентрации горючего в смеси выше НКПВ горение происходит с большой скоростью, давление при взрыве повышается до величины, соответствующей стехиометрической концентрации веществ.



НКПВ – нижний концентрационный предел воспламенения;
 ВКПВ – верхний концентрационный предел воспламенения

Рисунок 2.4 – Зависимость давления при взрыве газопаровоздушной смеси от концентрации горючего в ней

Наивысшая концентрация горючих газов или паров в смеси, при которой она еще воспламеняется от постороннего источника зажигания с распространением горения по всему объему смеси, называется *верхним концентрационным пределом воспламенения* (ВКПВ).

Диапазон концентраций газа или пара в воздухе между НКПВ и ВКПВ называется *областью воспламенения*. Концентрации горючих газов и паров с воздухом выше ВКПВ называются *пожароопасными*.

Знание областей безопасных и пожароопасных концентраций дает возможность в процессе применения и хранения горючих газов поддерживать их концентрацию выше ВКПВ или ниже НКПВ.

Области воспламенения смесей горючих газов или паров с воздухом зависят от многих факторов (температуры смеси, давления, влажности воздуха, различных примесей, турбулентности, мощности источника зажигания и др.).

Расчёт НКПВ и ВКПВ для смесей. Для смесей, содержащих несколько горючих газов, НКПВ и ВКПВ можно определить по формуле Ле Шателье, основанной на предположении аддитивности воспламенения газов:

$$n_1/N_1 + n_2/N_2 + \dots + n_k/N_k = 1,$$

где N_1, N_2, \dots, N_k , – пределы воспламенения для каждого горючего газа в отдельности;

n_1, n_2, \dots, n_k – процентное соединение газа в смеси соответственно НКПВ и ВКПВ.

Путем простого преобразования формула приводится к виду

$$\varphi_n = \frac{100}{n_1/N_1 + n_2/N_2 + \dots + n_k/N_k},$$

где φ_n – суммарное процентное содержание горючих газов в смеси с воздухом, соответствующее НКПВ или ВКПВ.

Пример 2.13.

Рассчитать НКПВ природного газа следующего состава в % (об): метана 80 (НКПВ – 5,28%), этана – 15 (НКПВ – 2,90%), пропана 4 (НКПВ – 2,30%), бутана – 1 (НКПВ – 1,80%):

$$\varphi_n = \frac{100}{n_1/N_1 + n_2/N_2 + \dots + n_k/N_k},$$

$$\varphi_n = \frac{100}{\frac{85}{6,2} + \frac{10}{2,3} + \frac{4}{2,30} + \frac{1}{1,8}} = 4,92 \% \text{ (об)}.$$

Ответ: $\varphi_n = 4,92 \% \text{ (об)}$.

Минимальная энергия (Дж) искрового разряда, необходимая для нагрева шарообразного объема горючей смеси радиусом r от начальной температуры T_0 до температуры горения, определяется по формуле

$$W_{\min} = \frac{4}{3} \pi r^2 C_p \rho (T_{\text{гор}} - T_0)$$

где C_p – теплоемкость смеси при постоянном давлении, Дж/(кг К); ρ – плотность смеси, кг/м³.

Температура горения. Температура горения ($T_{\text{гор}}$) – это температура, до которой нагреваются при горении продукты сгорания без учета потерь тепла (теоретическая температура горения) или с учетом потерь тепла (действительная температура горения).

Максимальную температуру (К) горения можно вычислить по формуле

$$T_{\text{гор}} = (Q - \Delta Q) / \sum C_p, \quad (2.25)$$

где Q – количество тепла, выделяющееся при горении, Дж; ΔQ – потери тепла, Дж; $\sum C_p$ – сумма теплоемкостей продуктов сгорания, Дж/К.

Температуры горения некоторых газов в смесях с воздухом и кислородом достаточно высоки (до 3000 °С), что вызывает тепловое самоускорение реакции (т. е. происходит саморазогрев системы «горючее – окислитель»).

При этом адиабатическая температура горения

$$T_r = T_0 + Q_H / (\sum C_{pi} \cdot V_{pi}^0), \quad (2.26)$$

а действительная температура горения

$$T_r = T_0 + Q_{пр} / (\sum C_{pi} \cdot V_{pi}^0) \quad (2.27)$$

где T_r и T_0 – соответственно адиабатическая и действительная температуры горения; T_0 – начальная температура; V_{pi}^0 – объем i -го продукта горения; Q_H – низшая теплота горения вещества; $Q_{пр}$ – теплота, пошедшая на нагрев продуктов горения; C_{pi} – теплоемкость i -го продукта горения при постоянном объеме.

При этом $Q_{пр} = Q_H (1 - \eta)$, (2.28)

где η – доля теплотерь в результате излучения энергии, химического и механического недожога.

Расчет температуры горения по формуле (2.27) или (2.28) может быть проведен только методом последовательных приближений, поскольку теплоемкость газов зависит от температуры горения (таблица 2.7).

Таблица 2.7. Расчет температуры горения методом последовательных приближений

№ п/п	Определяемые параметры	Примечание
1	Объем и состав продуктов горения	Таблица 2.5. Формулы для расчета объема и состава продуктов горения. $V_{\text{пг}i}$, кмоль/кмоль, м ³ /кг
2	Низшая теплота сгорания или количество тепла, пошедшего на нагрев продуктов горения (при наличии теплопотерь)	Таблица 2.1. $Q_{\text{пг}}$ или $Q_{\text{н}}$ кДж/кмоль, кДж/кг
3	Среднее значение энтальпии продуктов горения	$H_{\text{ср}} = Q_{\text{н(пг)}} / \sum V_{\text{пг}i}$ (2.29)
4	Температура горения T_1 по средней энтальпии с помощью табл.5 или 6, ориентируясь на азот (наибольшее содержание в продуктах горения)	
5	Теплосодержание продуктов горения с температурой T_1	$Q'_{\text{пг}} = \sum H_i \cdot V_{\text{пг}i}$ (2.30)
6	Если $Q'_{\text{пг}} < Q_{\text{н(пг)}}$, то $T_2 > T_1$ (в том случае, если $Q'_{\text{пг}} > Q_{\text{н(пг)}}$, то $T_2 < T_1$)	H_i - энтальпия i -го продукта горения; V_i - объем i -го продукта горения
7	$Q''_{\text{пг}}$ по формуле (2.30) Расчет проводим до получения неравенства $Q'_{\text{пг}} < Q_{\text{н(пг)}} < Q''_{\text{пг}}$	
4	Температура горения	$T_{\text{г}} = T_1 + [(Q_{\text{н(пг)}} - Q'_{\text{пг}})(T_2 - T_1)] / (Q''_{\text{пг}} - Q'_{\text{пг}})$ (2.31)

Температура взрыва, протекающего в изохорно-адиабатическом режиме (при постоянном объеме) рассчитывается по уравнению теплового баланса (2.25) по методике, приведенной в табл. 2.7. Отличие заключается в том, что при расчетах вместо средней энтальпии продуктов горения и их теплосодержания (пп. 3-7) используется значение внутренней энергии газов (табл. 5 приложения). Внутренняя энергия газов

$$U = C_v \cdot T,$$

где C_v – теплоемкость при постоянном объеме, кДж/(моль·К), кДж/(м³·К).

Действительная температура горения на пожаре для большинства газообразных, жидких и твердых веществ изменяется в достаточно узких пределах (1300-1800 К). В связи с этим расчетная оценка действительно температуры горения может быть значительно упрощена, если теплоемкость продуктов горения выбирать при температуре 1500 К:

$$T_G = T_0 + Q_n / (\sum C'_{pi} \cdot V_{пгi}),$$

Где C'_{pi} - теплоемкость i-го продукта горения при 1500 К (таблица 2.8).

Таблица 2.8.

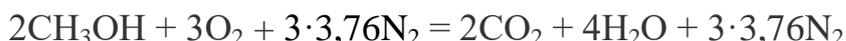
Вещество	Теплоемкость	
	кДж/(м ³ ·К)	кДж/(моль·К)
CO ₂	2,27	50,85·10 ⁻³
SO ₂	2,28	51,07·10 ⁻³
H ₂ O (пар)	1,78	39,87·10 ⁻³
N ₂	1,42	31,81·10 ⁻³
Воздух	1,44	32,26·10 ⁻³

Пример 2.14.

Определить адиабатическую температуру горения метилового спирта в воздухе.

Решение. Расчет проводим по схеме, приведенной в таблице 2.7.

1. Так как горючее - индивидуальное вещество, для определения объема и состава продуктов горения запишем уравнение химической реакции горения



Следовательно, продукты горения состоят из:

CO₂ V = 2 моля, H₂O V = 4 моля, N₂ V = 11,28 моля, V_{пг} = 17,28 моля.

2. Низшую теплоту сгорания определим по формуле (2.1).

Из таблицы 6 приложения находим теплоту образования горючего - 239 кДж/моль

$$Q_n = 2 \cdot 396,6 + 4 \cdot 242,2 - 2 \cdot 239 = 1284 \text{ кДж/моль}$$

3. Средняя энтальпия продуктов горения.

$$H_{cp} = 1284 / 17,28 = 74,3 \text{ кДж/моль.}$$

4. Так как H_{cp} выражена в кДж/моль, по табл. 1а приложения выбираем, ориентируясь на азот, первую приближенную температуру горения $T_1 = 1900$ °С.

5. Рассчитываем теплосодержание продуктов горения при 2000 °С:

$$Q'_{\text{пр}} = 108,6 \cdot 2 + 88,1 \cdot 4 + 66,8 \cdot 11,28 = 1323,1 \text{ кДж/моль}$$

6. Сравниваем $Q_{\text{н}}$ и $Q'_{\text{пр}}$, так как $Q'_{\text{пр}} > Q_{\text{н}}$, выбираем температуру горения равной 1900 °С.

7. Рассчитываем теплосодержание продуктов горения при 1900 °С по формуле 2.30.

$$Q''_{\text{пр}} = 102,6 \cdot 2 + 82,8 \cdot 4 + 63,1 \cdot 11,28 = 1248,2 \text{ кДж/моль}$$

8. Так как $Q''_{\text{пр}} < Q_{\text{н}} < Q'_{\text{пр}}$, определим температуру горения по формуле 2.31

$$T_{\text{г}} = T_2 + [(Q_{\text{н(пр)}} - Q''_{\text{пр}})(T_2 - T_1)] / (Q'_{\text{пр}} - Q''_{\text{пр}}),$$

$$T_{\text{г}} = 1900 + [(1284 - 1248,2)(2000 - 1900)] / (1323,1 - 1248,2) = 1948 \text{ °С}$$

Ответ: 1948 °С

2.6.2. Горение жидкостей

Важнейшим свойством жидкости является ее способность к испарению. В результате теплового движения часть молекул, преодолевая силы поверхностного натяжения жидкости, переходит в газовую зону, образуя над поверхностью ЛВЖ, ГЖ паровоздушную смесь. За счет броуновского движения в газовой зоне имеет место и обратный процесс — конденсация. Если объем над жидкостью замкнутый, то при любой температуре жидкости устанавливается динамическое равновесие между процессами испарения и конденсации.

Таким образом, над поверхностью (зеркалом) жидкости всегда существует паровоздушная смесь, которая в состоянии равновесия характеризуется давлением насыщенных паров жидкости или их концентрацией. При наличии источника зажигания такая смесь будет способна к воспламенению.

Температурой воспламенения называется наименьшая температура жидкости, при которой она, испаряясь, образует концентрацию пара в смеси с воздухом, способную воспламениться под действием источника зажигания и продолжать гореть после его удаления.

Температурой вспышки называется наименьшая температура жидкости, при которой она, испаряясь, образует концентрацию паров в смеси с воздухом, способную дать вспышку при наличии источника зажигания.

При этой температуре устойчивого горения жидкости не возникает, так как скорость испарения жидкости меньше, чем скорость сгорания паров. Устойчивое горение возникает лишь при температуре воспламенения, при которой скорость испарения жидкости становится равной или больше скорости ее горения.

Температура вспышки имеет большое практическое значение. По температуре вспышки все жидкости, способные гореть, классифицируются на легковоспламеняющиеся (ЛВЖ) с $T_{всп}$ до 61 °С и горючие (ГЖ) с $T_{всп}$ выше 61 °С.

По температуре вспышки применяемой жидкости определяются типы помещений:

взрывоопасные (В) – с применением ЛВЖ;

пожароопасные (П) – с применением ГЖ.

Температура вспышки необходима для классификации производств по степени пожаровзрывоопасности. Температура вспышки является главным параметром, характеризующим пожарную опасность жидкостей, способных гореть.

Существует несколько способов расчета температуры вспышки.

Методы расчета температуры вспышки.

Температуру вспышки можно рассчитать. Наиболее распространенным и достаточно точным является расчет температур вспышки и воспламенения по формуле В.И. Блинова:

$$T_{вс(вп)} = A / (p_{нп} \cdot D_0 \cdot n) \quad (2.32)$$

где $T_{вс(вп)}$ – температура вспышки (воспламенения);

$p_{нп}$ – давление насыщенного пара при температуре вспышки (воспламенения);

D_0 – коэффициент диффузии паров горючего вещества;

n – стехиометрический коэффициент при кислороде – количество молей кислорода, необходимое для полного окисления 1 моля горючего вещества;

A – константа метода определения, приведенная в таблице 2.9.

Таблица 2.9. Значение константы A

Температура, К	Значение параметра A , м ² ·К·Па
Вспышка в закрытом тигле	28
Вспышка в открытом тигле	45,3
Воспламенение	53,3

Коэффициенты диффузии некоторых газов и паров при нормальных условиях (D_0) приведены в таблице 3 приложения. Однако существует и метод расчета коэффициентов диффузии, которые определяют по формуле:

$$D_0 = 10^{-4} / \sqrt{\sum \Delta M_i \cdot \mu_i} \quad (2.33)$$

где D_0 – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$;

μ_i – количество i -го химического элемента в молекуле горючего вещества;

ΔM_i – атомные (элементные) составляющие горючего вещества (таблица 2.10).

Таблица 2.10 – Элементные составляющие горючего вещества

Наименование элемента	Значение ΔM_i	Наименование элемента	Значение ΔM_i
Углерод (C)*	25 – 50	Хлор (Cl)	37
Водород (H)	1	Бром (Br)	79
Кислород (O)	17	Йод (J)	104
Азот (N)	16	Фтор (F)	16
Сера(S)	48		

Примечание. Значение ΔM зависит от числа атомов углерода и их положения в молекуле горючего:

- 1) $\Delta M = 25$ – для атомов углерода, входящих в ароматический цикл;
- 2) $\Delta M = 25 + 3C$ – для атомов углерода в открытой цепи, если их количество меньше или равно восьми ($C \leq 8$);
- 3) $\Delta M = 50$ для атомов углерода в открытой цепи при $C > 8$;
- 4) $\Delta M = 25 + 2C$ – для атомов углерода, входящих в неароматический цикл при $C < 8$;
- 5) $\Delta M = 42$ – для атомов углерода, входящих в неароматический цикл, если $C > 8$.

При температуре, отличающийся от нормальной, коэффициент диффузии может быть рассчитан по соотношению:

$$D = D_0 (T/273)^n \quad (2,34)$$

где n – показатель, значение которого приведено в таблице 4 приложения.

Методы расчета температуры вспышки индивидуальных жидкостей в закрытом тигле.

Если для исследуемой жидкости известна зависимость давления, насыщенного пара от температуры, то температуру вспышки в $^{\circ}\text{C}$ вычисляют по формуле:

$$T_{всп} = [A_B / (p_{всп} \cdot D_0 \cdot \beta)] - 273 \quad (2,35)$$

где A_B – константа, равная $280 \text{ кПа} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \text{ К}$;

$p_{всп}$ – парциальное давление пара исследуемой жидкости при температуре вспышки, кПа;

D_0 – коэффициент диффузии пара в воздухе, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$;

β – стехиометрический коэффициент кислорода в реакции горения, определяемый по формуле:

$$\beta = m_c + m_s + 0,25(m_n - m_x) - 0,5m_o + 2,5m_p, \quad (2.36)$$

где $m_c, m_s, m_n, m_x, m_o, m_p$ – число атомов соответственно углерода, серы, водорода, галоида, кислорода и фосфора в молекуле жидкости.

Простым, но менее точным, является расчет температуры вспышки в закрытом тигле по формуле Элея:

$$T_{всп} = t_{кип} - 18\sqrt{k} \quad (2.37)$$

k – где – коэффициент, определяемый по формуле

$$k = 4m_C + m_H + 4m_S + m_N - 2m_O - 2m_{Cl} - 3m_F - 5m_{Br}, \quad (2.38)$$

где $m_C, m_H, m_S, m_N, m_O, m_{Cl}, m_F, m_{Br}$ – количество элементов углерода, водорода, серы, азота, кислорода, хлора, фтора, брома в молекуле горючего вещества.

Температура вспышки в закрытом тигле может быть определена по нижнему температурному пределу воспламенения t_H :

$$T_{всп} = (t_H + 2)/0,875. \quad (2.39)$$

Это выражение применимо, если $0 < T_{всп} < 160 \text{ }^\circ\text{C}$.

Пример 15.

По формуле Элея определить температуру вспышки бутилбензола в закрытом тигле.

Решение. Для расчета по формуле (2.36) необходимо знать температуру кипения бутилбензола ($C_{10}H_{14}$) и значений коэффициента k .

Температура кипения бутилбензола 433 К или $160 \text{ }^\circ\text{C}$. Величину k определим по формуле (2.38)

$$k = 4 \cdot 10 + 14 = 54.$$

Определим искомую величину температуры вспышки

$$t_{вс} = 160 - 18\sqrt{54} = 27,8 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Согласно справочным данным, температура вспышки путилбензола равна $28 \text{ }^\circ\text{C}$. Определим ошибку расчета.

$$\Delta = (27,4 - 28)/28 = \frac{300,8 - 301}{301} 100 = - 0,06 \%$$

Результат расчета занижен менее чем на 0,06 %.

Пример 16.

По формуле В.И. Блинова определить температуру воспламенения этилового спирта.

Решение.

1. Определим значение стехиометрического коэффициента $C_2H_5OH + 3O_2 = 2CO_2 + 3H_2O$. Следовательно, $n=3$.
2. Определим значение коэффициента диффузии по формуле (2.33). Для этого по таблице 2.10 устанавливаем, что $\Delta M = 25 + 3 \cdot 2 = 31$, тогда

$$D_0 = 10^{-4} / \sqrt{\sum \Delta M_i \cdot \mu_i}.$$

$$D_0 = 10^{-4} / \sqrt{31 \cdot 2 + 1 \cdot 6 + 17 \cdot 1} = 10^{-4} / 9,22 = 108,45 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}.$$

3. По таблице 2.9 выберем значение $A = 53,3$ и по формуле (2.32) определим произведение

$$T_{\text{вп}} \cdot P_{\text{нп}} = A / (D_0 \cdot n) = 53,3 / (108,45 \cdot 10^{-7} \cdot 3) = 0,1812 \cdot 10^{-7} = 1684,8 \cdot 10^3 \text{ К} \cdot \text{Па}.$$

4. Задаемся по таблице 7 приложения меньшей температурой 292 К.

Давление насыщенного пара при этом равно 5333 Па.

$$T_1 P_1 = 292 \cdot 5333 = 1557 \cdot 10^3 \text{ К} \cdot \text{Па}.$$

Сравнивая полученное значение с вычисленным в п.3, устанавливаем, что $T_{\text{вп}} \cdot P_{\text{нп}} > T_1 P_1$

5. Задаемся по таблице 7 приложения большей температурой 299 К.

Давление насыщенного пара при этом равно 7999 Па.

$$T_2 P_2 = 299 \cdot 7999 = 2392 \cdot 10^3 \text{ К} \cdot \text{Па}.$$

6. Так как $T_{\text{вп}} \cdot P_{\text{нп}} < T_2 P_2$, линейной интерполяцией находим значение температуры воспламенения.

$$T_{\text{вп}} = 292 + 10^3 (2392,7 - 1684,8) (299 - 292) / (2392 - 1557) 10^3 \approx 298 \text{ К}.$$

или 28 °С.

Ответ: $T_{\text{вп}} \approx 298 \text{ К}$. или $t = 25 \text{ °С}$.

Температурные пределы воспламенения насыщенных паров этанола в воздухе по справочникам от 11 до 41 °С;

Методы расчета температуры воспламенения жидкостей.

Если известна зависимость давления насыщенных паров от температуры жидкости, то температуру воспламенения индивидуальных жидкостей, состоящих из атомов С, Н, О, N, вычисляют формуле:

$$T_{\text{в}} = [A_{\text{в}} / (p_{\text{с}} \cdot D_0 \cdot \beta)] - 273$$

Где A_B – константа, равная $453 \text{ кПа} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \text{ К}$ (для фосфорорганических веществ $A_B = 1333 \text{ кПа} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \text{ К}$);

p_v – парциальное давление пара исследуемой жидкости при температуре воспламенения, кПа;

D_0 – коэффициент диффузии пара в воздухе при нормальных условиях, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$;

β – стехиометрический коэффициент кислорода в реакции горения, определяемый по формуле

$$\beta = m_c + m_s + 0,25(m_n - m_x) - 0,5m_o + 2,5m_p,$$

где $m_c, m_s, m_n, m_x, m_o, m_p$ – число атомов соответственно углерода, серы, водорода, галоида, кислорода и фосфора в молекуле жидкости.

Средняя квадратическая погрешность расчета составляет 6°С .

Температуру воспламенения алифатических спиртов и сложных эфиров вычисляют по формуле:

$$T_v = [(t_{\text{кип}} + 273)/1 + k(t_{\text{кип}} + 273)] - 273$$

где k – эмпирический коэффициент, равный $6 \cdot 10^{-4}$ для спиртов и $7 \cdot 10^{-4}$ для сложных эфиров.

Средняя квадратическая погрешность расчета составляет 2°С для спиртов и 4°С для сложных эфиров.

2.6.3. Горение твёрдых веществ

Определение температуры горения твёрдого горючего вещества.

Одной из главных характеристик горючего вещества является температура его горения.

Для расчета температуры горения воспользуемся порядком и формулами, сведёнными в таблицу 2. 7

Пример 17.

Определить адиабатическую температуру горения органической массы, состоящей из С – 65,6 %, Н – 5 %, О – 18 %, W – 9 %, S – 0,4 %, N – 2%/

Решение:

1. Горючее представляет собой сложное вещество, состав продуктов горения рассчитываем по формулам (2.9-2.12).

$$V_{\text{CO}_2} = 1,86 \text{ C}/100 = 1,86 \cdot 65,6/100 = 1,22 \text{ м}^3/\text{кг};$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 11,2\text{H}/100 + 1,24\text{W}/100 = 0,62 \text{ м}^3/\text{кг};$$

$$V_{\text{SO}_2} = 0,7\text{S}/100 = 0,003 \text{ м}^3/\text{кг};$$

$$V_{\text{N}_2} = 1/100[7\text{C} + 21(\text{H}-\text{O}/8) + 2,63\text{S} + 0,8\text{N}] = \\ = 1/100[7 \cdot 65,6 + 21(10 - 18/8) + 2,63 \cdot 2 + 0,8 \cdot 2] = 6,29 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Общий объем продуктов горения равен:

$$V_{\text{пр}}^0 = 8,13 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

2. Определяем низшую теплоту сгорания вещества по формуле Д.И. Менделеева (2.2).

$$Q_{\text{н}} = 339,4 C + 1257 H - 108,9 (O - S) - 25,1 (9 H + W) = 26758,4 \text{ кДж/кг}.$$

3. Определяем среднюю энтальпию продуктов горения:

$$H_{\text{ср}} = 26758,4/8,13 = 3291,3 \text{ кДж/м}^3.$$

4. Так как величина энтальпии рассчитана в кДж/м^3 , первую приближенную температуру выбираем по таблице 5,б, Ориентируясь на азот, принимаем $= 2000 \text{ }^\circ\text{C}$

5. Рассчитываем теплосодержание продуктов горения при $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ по формуле (2.30): $Q_{\text{пр}}^1 = \sum H_i \cdot V_{\text{пр}i}$

$$Q'_{\text{пр}} = 4847,2 \cdot 1,22 + 3928 \cdot 0,62 + 4667,6 \cdot 0,003 + 2979,9 \cdot 6,29 = 27106,6 \text{ кДж/кг}.$$

6. Из сравнения $Q_{\text{н}}$ и $Q'_{\text{пр}}$, так как $Q'_{\text{пр}} > Q_{\text{н}}$ выбираем вторую приближенную температуру, равную $1900 \text{ }^\circ\text{C}$.

7. Рассчитываем теплосодержание продуктов горения при $1900 \text{ }^\circ\text{C}$:

$$Q''_{\text{пр}} = 4579,7 \cdot 1,22 + 3693,5 \cdot 0,62 + 4529,8 \cdot 0,003 + 2818,2 \cdot 6,29 = 25617 \text{ кДж/кг}.$$

8. Так как $Q''_{\text{пр}} < Q_{\text{н}} < Q'_{\text{пр}}$, определяем температуру горения:

$$T_{\text{г}}^0 = 1900 + [(26758,4 - 25617)(2000 - 1900)] / (27106,6 - 25617) \approx 1977 \text{ }^\circ\text{C}$$

Ответ: $T_{\text{г}}^0 \approx 1977 \text{ }^\circ\text{C}$.

III Взрыв

3.1. Взрывчатые вещества

Взрыв. Классификация взрывчатых веществ.

Взрыв процесс мгновенного преобразования состояния взрывчатого вещества, при котором выделяется значительное количество тепловой энергии и газов, образующих ударную волну.

Взрывчатые вещества представляют собой соединения, обладающие способностью подвергаться изменениям в физическом и химическом состоянии в результате внешнего воздействия с образованием взрыва.

Классификация типов взрывов

1. Физический – энергия взрыва представляет собой потенциальную энергию сжатого газа или пара. В зависимости от величины внутреннего давления энергии получается взрыв различной мощности. Механическое воздействие взрыва обусловлено действием ударной волны. Обломки оболочки обуславливают дополнительное поражающее действие.

2. Химический – взрыв обусловлен практически мгновенным химическим взаимодействием веществ, входящих в состав, с выделением большого количества тепла, а также газов и пара с высокой степенью сжатия. Взрывы подобных типов характерны, к примеру, для пороха. Возникающие в результате химической реакции вещества при нагреве приобретают большое давление. Взрыв пиротехники тоже относится к этому виду.

3. Атомные взрывы. Представляют собой молниеносные реакции ядерного расщепления или слияния, характеризующиеся огромной мощностью выделяемой энергии, в том числе тепловой. Колоссальная температура в эпицентре взрыва приводит к образованию зоны очень высокого давления. Расширение газа приводит к появлению ударной волны, являющейся причиной механических разрушений.

Понятие и классификация взрывов позволяют правильно действовать в чрезвычайной ситуации.

Тип действия. Взрывчатые вещества по типу действия классифицируются по следующим видам: конденсированные и объемные.

Конденсированные – это соединения, которые, будучи при нормальных условиях в твердом или жидком агрегатном состоянии, могут при внешнем воздействии начинать реакцию превращения, сопровождающуюся появлением перегретых паров и газов с образованием устойчивой зоны высокого давления. Резкое расширение газообразной среды приводит к возникновению ударного воздействия. Подобные реакции именуются взрывчатым превращением. Для начала реакции необходимо придать взрывчатым веществам некоторую начальную энергию механического, теплового, электрического, химического или другого типа. Группы взрывчатых веществ.

Различают три основные группы конденсированных взрывчатых веществ.

I. Особо опасные взрывчатые вещества. Склонны к вступлению в реакцию превращения, малостабильны. Опасность представляют даже в небольших количествах. Примеры: ацетиленид меди (I), трихлорид азота.

II. Первичные взрывчатые вещества. Более стабильны по сравнению с I группой. Легко детонируют от механического или теплового действия извне. Зачастую применяются в детонаторах. Примеры: азид свинца, фульминат ртути (II).

III Вторичные взрывчатые вещества. Инициация взрыва наступает лишь при сильном внешнем воздействии, например, от детонации. Относительно стабильны и предусматривают длительное хранение, возможно складирование. Примеры: динамит, тротил.

IV Порох Взрывы очень стабильны, слабо реагируют на внешнее механическое воздействие. Иницируются от тепла. В зависимости от условий окружающей среды могут гореть или взрываться (в случае замкнутого контура).

Классификация взрывчатых веществ по группам.

Взрывчатые вещества классифицируются на следующие группы:

– иницирующие взрывчатые вещества иницирующие взрывчатые вещества;

– бризантные (или дробящие) взрывчатые вещества;

– порох;

– пиротехнические составы.

• *Иницирующие взрывчатые вещества* — индивидуальные вещества или смеси, легко взрывающиеся под действием простого начального

импульса (удар, трение, луч огня) с выделением энергии, достаточной для воспламенения или детонации бризантных взрывчатых веществ. Характерная особенность инициирующих взрывчатых веществ — лёгкий переход горения во взрыв в тех условиях, в которых такой переход для вторичных взрывчатых веществ не происходит.

• *Бризантные ВВ.* Характеризуются относительно невысокой чувствительностью к простым видам начального импульса и высоким разрушительным (дробящим) действием на прилегающую среду, благодаря чему они применяются для изготовления разрывных зарядов артиллерийских снарядов, мин, боевых частей ракет, авиабомб, инженерных боеприпасов.

В отличие от инициирующих бризантные ВВ имеют особенности:

1) значительно меньшую чувствительность к простым импульсам (удар, накол, трение, нагрев);

2) сравнительно небольшое ускорение развития процесса взрывчатого превращения, вследствие чего критический диаметр детонации бризантных ВВ значительно больше, чем у инициирующих;

3) существенно более высокие значения взрывчато-энергетических характеристик (теплоты взрыва, скорости детонации, удельного объема продуктов взрыва, бризантности, фугасности).

• *Пороха.* Взрывчатые вещества, относящиеся к группе метательных. Используются как источник энергии в ствольных системах и в качестве твёрдого ракетного топлива. Пороха способны к протеканию в узкой зоне самораспространяющейся экзотермической химической реакции с образованием главным образом газообразных продуктов. Горение пороха происходит параллельными слоями в направлении, перпендикулярном поверхности горения заряда, и обусловлено передачей тепла от слоя к слою.

Скорость тепло- и газовыделения зависит от величины поверхности заряда и линейной скорости горения. Поверхность заряда определяется размером и формой пороховых элементов, выполненных в виде цилиндров различного диаметра и длины. В отличие от других взрывчатых веществ, благодаря исключению возможности проникновения продуктов горения внутрь вещества, горение пороха устойчиво (не переходит в детонацию) в широком интервале внешних давлений – до 108–109 Па. Скорость горения пороха увеличивается с повышением давления окружающего газа и температуры заряда.

• *Пиротехнические составы.* Пиротехническое изделие (ПИ) - это устройство, предназначенное для получения требуемого эффекта с помощью горения (взрыва) пиротехнического состава. В такой состав входит

смесь компонентов, генерирующая в процессе горения (взрыва) определенные газообразные и конденсированные продукты, тепловую и механическую энергию и создающая различные оптические, акустические, электрические и барические эффекты.

К пиротехническим составам относятся:

– Осветительные составы. Пиротехнические составы, применяемые для снаряжения осветительных элементов, предназначенных для освещения больших участков местности. Представляют собой смеси горючего (обычно порошка Mg или Al, а также их сплавов) с окислителями (обычно нитратами Na и Ba), небольшим колвом связующих (смола, парафин, стеарин, олифа) и других добавок.

– Зажигательные составы. Горючие вещества или смеси веществ, выделяющие при горении большое количество теплоты и предназначенные в основном для снаряжения зажигательных боеприпасов (бомб, снарядов, мин, патронов) и для огнемётов; используются для уничтожения военной техники, складов и цистерн с горючим, тыловых объектов, зданий и сооружений. Зажигательные снаряды подразделяют на две группы: составы, сгорающие за счёт кислорода воздуха, – нефтепродукты и органические горючие растворители, белый фосфор и прочие составы, содержащие окислитель – оксиды некоторых металлов, нитраты, хлораты или перхлораты щелочных металлов.

- Сигнальные составы. Дают при горении цветное пламя, например красного, желтого, зеленого, белого цвета. Сигнальные составы с пламенем синего цвета не применяют, так как его трудно различить на большом расстоянии. Для получения красного пламени в состав вводят соединения стронция, зеленого пламени – соединения бария, желтого – соли натрия, белого – соли бария и калия.

Для увеличения яркости в сигнальные составы вводят до 5 % алюминия или сплава алюминия с магнием. Сигнальные составы применяются в патронах для ракетниц. Высота подъема ракеты составляет 90 м, время горения заряда – 6,5 с, сила света пламени – 10 000 свечей.

- Дымовые составы. Предназначены для маскировки объектов и задымления боевых порядков противника. Применяются для производства дымовых шашек, снарядов, мин. По характеру процесса дымообразования такие составы делятся на три группы:

1) дымообразование в результате горения;

2) дымообразование в результате взаимодействия состава с влагой воздуха;

3) дымообразование в результате термической возгонки.

К первой группе относится белый фосфор. При температуре 50 °С он воспламеняется и горит с образованием густого белого дыма.

Ко второй группе относятся трехокись серы, четыреххлористое олово, хлорсульфоновая кислота.

Третью группу составляют дымовые шашки – шашки Ершова. Состав дымовой шашки: калийная селитра 10 %, хлористый аммоний 40 %, бертолетова соль 20 %, древесный уголь 10 %, нафталин 20 %. При горении смеси Ершова происходит возгонка хлористого аммония и нафталина, конденсация паров которых приводит к образованию дыма.

3.2. Характеристики взрывчатых веществ

Чувствительность взрывчатых веществ. Внешнее воздействие, результатом которого является взрывное превращение, протекающее в той или иной форме, называют начальным, или инициирующим, импульсом. Для возбуждения взрывчатого превращения необходимо сообщить ограниченному объему ВВ определенное количество энергии, называемое начальным импульсом. Таким импульсом может служить нагревание, удар, трение, действие взрыва другого ВВ и др.

Минимальная величина начального импульса, обеспечивающая возникновение взрыва, характеризует чувствительность ВВ, которая должна быть ограничена определенными пределами. Наибольшей чувствительностью обладают инициирующие взрывчатые вещества, которые легко воспламеняются и детонируют от слабого механического и теплового импульса. Поэтому служат для возбуждения взрыва других ВВ.

Чувствительность к тепловому импульсу характеризуют температурой вспышки, а к механическому – энергией удара, при которой получается определенная частота взрывов.

Исследования чувствительности ВВ к тепловым, механическим и ударно-волновым воздействиям, как наиболее часто встречающимся в практике обращения с ВВ и взрывными устройствами, являются составной частью проблемы соотношения опасности и работоспособности. Чувствительность к ударно-волновым воздействиям, кроме того, связана не

только с вопросами безопасности (стойкости) и надежности действия взрывных устройств, но и эффективностью и стабильностью действия ряда устройств, типа кумулятивных зарядов.

Стойкость взрывчатых веществ. Стойкость взрывчатых веществ – это способность сохранять физические и химические свойства при длительном хранении: зависит от строения молекул или состава ВВ, степени его чистоты, состава примесей и условий хранения. Разложение нестойкого взрывчатого вещества при хранении в неблагоприятных условиях может привести к самовоспламенению и взрыву. Практически химическую стойкость оценивают по времени достижения определенной (обычно небольшой) степени разложения при нагревании навески ВВ в стандартных условиях.

Энергия взрывчатого превращения.

Энергия взрывчатого превращения и действия взрыва – это максимальная работа, которая может быть произведена взрывом. Определяется теплотой взрывчатого превращения, объемом и составом газообразных продуктов реакции. Эти величины находят расчетом либо определяют экспериментально. В последнем случае взрывают заряд взрывчатого вещества в специальных бомбах, измеряют количество выделившегося тепла и давление газов и анализируют после охлаждения их состав.

Механический эффект взрыва. При оценке механического эффекта взрыва обычно различают дробящее действие (бризантность), проявляющееся в непосредственной близости к заряду и фугасное действие, проявляющееся на некотором расстоянии от заряда (образование полости в грунте, выброс). Дробящее действие зависит от скорости детонации и плотности ВВ и оценивается максимальным давлением во фронте детонации. Фугасное действие оценивается по увеличению канала свинцовой бомбы стандартных размеров после взрыва в нем небольшой навески (10 г) ВВ. Для возбуждения детонации ВВ служат капсули-детонаторы, представляющие собой металлическую или бумажную гильзу, в которую запрессованы небольшой (0,05...0,5 г) заряд инициирующего ВВ и несколько больший заряд мощного вторичного ВВ.

При действии луча огня или накале инициирующее ВВ детонирует и вызывает взрыв вторичного заряда, который возбуждает детонацию массы ВВ, где был помещен капсуль-детонатор.

3.3. Химические реакции взрывных превращений

Кислородный баланс. Расчет состава продуктов взрывчатого разложения веществ.

Кислородный баланс характеризует соотношение между содержанием во взрывчатом веществе горючих элементов и кислорода. Кислородный баланс — это разность между весовым количеством кислорода, содержащегося во взрывчатом веществе, и количеством кислорода, потребным для полного окисления горючих элементов, входящих в его состав. Количество кислорода характеризуется кислородным балансом (КБ) или кислородным коэффициентом α_K .

Кислородный баланс определяет избыток или недостаток кислорода для полного окисления горючих элементов до высших оксидов, например, CO_2 и H_2O .

Если ВВ содержит как раз столько кислорода, сколько нужно для полного окисления входящих в его состав горючих элементов, то кислородный баланс его равен нулю. Если избыток — КБ положителен, при недостатке кислорода — КБ отрицателен. Сбалансированность ВВ по кислороду соответствует $\text{КБ} = 0$; $\alpha_K = 1$.

Если взрывчатое вещество содержит углерод, водород, азот и кислород и описывается уравнением $\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_c\text{O}_d$, то величины кислородного баланса и кислородного определяются по формулам

$$\text{КБ} = \frac{\left[d - \left(2a + \frac{b}{2} \right) \right] \cdot 16}{12a + b + 14c + 16d} \cdot 100, \%, \quad (1)$$

$$\alpha_K = \frac{d}{2a + \frac{b}{2}}, \quad (2)$$

где a , b , c и d — число атомов соответственно С, Н, N и О в химической формуле ВВ; 12, 1, 14, 16 — округленные до целого числа атомные массы соответственно углерода, водорода, азота и кислорода; знаменатель дроби в уравнении (1) определяет молекулярную массу ВВ: $M = 12a + b + 14c + 16d$.

По кислородному балансу все ВВ подразделяются на три группы:

I группа — ВВ с положительным кислородным балансом: углерод окисляется до CO_2 , водород до H_2O , азот и избыток кислорода выделяются в элементарном виде.

II группа — ВВ с отрицательным кислородным балансом, когда кислорода недостаточно для полного окисления компонентов до высших оксидов и углерод частично окисляется до CO (но все ВВ превращаются в газы).

III группа – ВВ с отрицательным кислородным балансом, но кислорода недостаточно для превращения всех горючих компонентов в газы (в продуктах взрыва имеется элементарный углерод).

Пример 3.1. Пример решения задач для первой группы взрывчатых веществ. При составлении уравнений реакций взрыва ВВ с положительным кислородным балансом руководствуются следующими положениями: углерод окисляется до углекислоты CO_2 , водород до воды H_2O , азот и избыток кислорода выделяются в элементарном виде (N_2 , O_2).

Составить уравнение реакции (определить состав продуктов взрыва) взрывчатого разложения индивидуального ВВ.

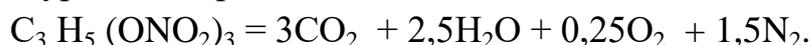
Нитроглицерин: $\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$, $M = 227$.

1. Определяем величину кислородного баланса для нитроглицерина:

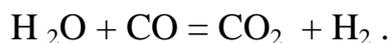
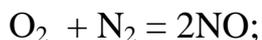
$$\text{КБ} = \frac{\left[d - \left(2a + \frac{b}{2} \right) \right] \cdot 16}{M} \cdot 100 = \frac{\left[9 - \left(2 \cdot 3 + \frac{5}{2} \right) \right] \cdot 16}{227} \cdot 100 = 3,5\%$$

$\text{КБ} > 0$.

2. Запишем уравнение реакции:



3. Кроме основной реакции протекают реакции диссоциации:



Так как $\text{КБ} = 3,5$ (намного больше нуля) – реакции смещены в сторону образования CO_2 , H_2O , N_2 , следовательно доля газов CO , H_2 и NO в продуктах взрывчатого разложения незначительна и ими можно пренебречь.

Пример 3.2. Пример решения задач для второй группы взрывчатых веществ. При составлении уравнений реакций взрывчатого разложения ВВ второй группы необходимо учитывать следующие особенности: водород окисляется до H_2O , углерод окисляется до CO , оставшийся кислород окисляет часть CO до CO_2 и азот выделяется в виде N_2 .

Составить уравнение реакции взрывчатого разложения тэна $\text{C}(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_4$. $M_{\text{тэна}} = 316$. Кислородный баланс равный – 10,1%.

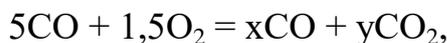
1. Из химической формулы тэна видно, что кислорода до полного окисления водорода и углерода недостаточно (для 8 водородов необходимо 4

ат. кислорода, чтобы превратить в $\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_2\text{O}$) (для 5 атомов углерода необходимо 10 атомов кислорода, чтобы превратить в $\text{CO}_2 = 5\text{CO}_2$) итого требуется: $4 + 10 = 14$ атомов кислорода, а их всего 12 атомов.

2. Составляем уравнение реакции разложения ТЭНа:



3 Для определения величины коэффициентов CO и CO_2 :



$x + y = n$ – сумма атомов углерода,

$x + 2y = m$ – сумма атомов кислорода,

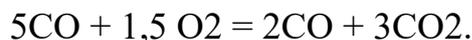
или

$$x + y = 5 \quad x = 5 - y$$

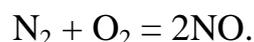
$$x + 2y = 8 \quad \text{или} \quad x = 8 - 2y$$

$$\text{или } 5 - y = 8 - 2y; \quad y = 8 - 5 = 3; \quad x = 5 - 3 = 2.$$

Таким образом, коэффициент при CO $x = 2$; при CO_2 $y = 3$, т. е.



4. Вторичные реакции (диссоциации):



Пример 3.3. При написании уравнений реакции взрывчатого разложения для третьей группы ВВ необходимо придерживаться следующей последовательности:

- 1) определить по химической формуле ВВ его КБ;
- 2) водород окислить до H_2O ;
- 3) углерод окислить остатками кислорода до CO ;
- 4) написать остальные продукты реакции, в частности C , N и т.д.;
- 5) проверить коэффициенты.

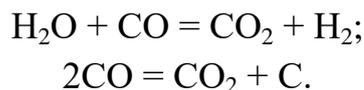
Пример. Составить уравнение реакции взрывчатого разложения тротила $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{CH}_3$.

Молярная масса $M = 227$; КБ = $-74,0\%$.

1, Из химической формулы видим, что кислорода недостаточно для окисления углерода и водорода: для полного окисления водорода необходимо 2,5 атома кислорода, неполного окисления углерода – 7 атомов (всего 9,5 по сравнению с имеющимися 6 атомами). В этом случае уравнение реакции разложения тротила имеет вид:



Вторичные реакции:



Расчёт объёма продуктов взрывчатого разложения.

Газообразные продукты взрыва являются рабочим телом, выделяющаяся энергия которого превращается в работу. Расчёт объёма и состава газообразных продуктов взрыва даёт возможность определять максимальную температуру взрыва.

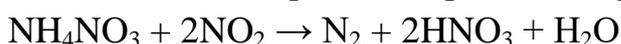
Объём продуктов взрыва одного килограмма ВВ определяется по формуле:

$$V_0 = \frac{V_\mu (n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2\text{O}} + \dots + n_{\text{N}_2})}{n_{\text{ВВ}} \cdot M}, \text{ м}^3/\text{кг},$$

где $V_\mu = 22,4$ м³/кмоль – объём 1 кмоль газа (при 0 °С и 101325 Па); $n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2\text{O}} + \dots + n_{\text{N}_2}$ и $n_{\text{ВВ}}$ – число n молей диоксида углерода, оксида углерода, паров воды, других газообразных компонентов продуктов взрыва, азота и исходного ВВ в уравнении реакции взрывчатого разложения.

Пример 3.4. Определить объём продуктов взрыва 1 кг. нитрата аммония $\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$. Ответ введите с точностью до двух знаков после запятой.

Решение: Уравнение реакции взрывчатого разложения:



Определяем объём:

$$V_0 = \frac{V_\mu (n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2\text{O}} + \dots + n_{\text{N}_2})}{n_{\text{ВВ}} \cdot M}, \text{ м}^3/\text{кг},$$

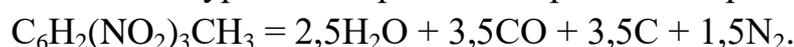
$$V_0 = 22,4(1+2+1)/1 \cdot 80 = 1,12 \text{ м}^3/\text{кг}$$

Ответ: 1,12 м³/кг.

Пример 3.5. Определить объём продуктов взрыва 1 кг тротила $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{CH}_3$. Ответ введите с точностью до двух знаков после запятой.

Решение:

1. Запишем уравнение реакции взрывчатого разложения:



Определяем объём:

$$V_0 = \frac{V_{\mu} (n_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2})}{n_{\text{ВВ}} \cdot M}$$

$$V_0 = 22,4(2,5+3,5+3,5+1,5)/1 \cdot 227 = 1,085 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

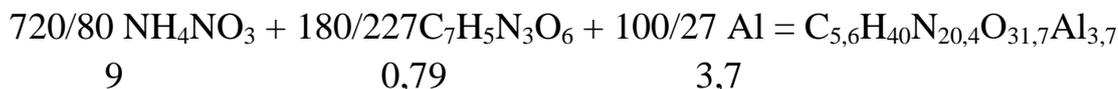
Ответ: $V_0 = 1,09 \text{ м}^3/\text{кг}$.

Пример 3.6. Определить КБ и кислородный коэффициент. Составить уравнение разложения смесевого взрывчатого вещества.

- аммиачная селитра 72% (NH_4NO_3 , $M = 80$);
- тротил 18 % ($\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$, $M = 227$);
- алюминий 10 % (Al а.м. $M = 27$).

Решение:

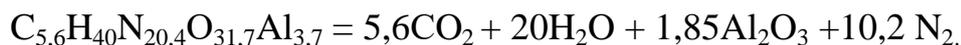
1. Запишем уравнение реакции взрывчатого разложения:



$$\text{КБ} = \frac{\left[d - \left(2a + \frac{b}{2} + \frac{3}{2}e \right) \right] \cdot 16}{1000} \cdot 100; \quad \alpha_{\text{K}} = \frac{d}{2a + \frac{b}{2} + \frac{3}{2}e},$$

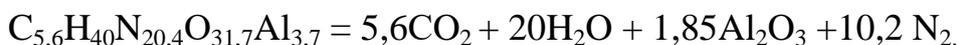
$$a = 5,6 \quad b = 40 \quad c = 20,3 \quad d = 31,7 \quad e = 3,7.$$

$$\text{КБ} = 8,0\% \quad \alpha_{\text{K}} = 0,86$$



Ответ:

$$\text{КБ} = 8,0\% \quad \alpha_{\text{K}} = 0,86$$



3.4. Теплота взрыва

При горении газовых смесей в замкнутом объеме продукты горения не совершают работу, поэтому энергия взрыва расходуется на нагрев продуктов взрыва.

Теплота взрыва — это количество тепловой энергии, выделяющейся при взрывном превращении (горении или детонации) определенной массы ВВ.

Единица измерения теплоты взрыва килоджоуль на килограмм (кДж/кг). Для определения теплоты взрыва применяются два метода: расчетный и экспериментальный.

Теплоту взрыва рассчитывают на основе закона Гесса, согласно которому тепловой эффект химического превращения системы зависит только от начального и конечного ее состояния и не зависит от промежуточных состояний, т. е. от пути перехода. Согласно закону Гесса, выделившаяся при взрыве теплота определяется по формуле

$$Q_v = Q_1 - Q_2,$$

где Q_1 – сумма теплоты образования продуктов взрыва;

Q_2 – теплота образования ВВ.

Существуют несколько методов расчета теплоты взрыва

1. Определения теплоты взрыва индивидуальных ВВ.

При вычислении теплоты взрыва по этому методу используют следующие исходные данные:

- теплоту образования ВВ;
- теплоту образования продуктов взрыва;
- уравнение реакции взрывчатого разложения.

Теплота взрыва 1 кг ВВ определяется по формуле (кДж/кг)

$$Q_v = \frac{\sum_{j=1}^k n_j Q_{vj} - Q_{V_{ВВ}}}{M} \cdot 1000,$$

где n_j – число молей j -го продукта взрывчатого разложения в уравнении реакции;

Q_{vj} – теплота образования j -го продукта взрывчатого разложения при постоянном объеме, кДж/моль;

$Q_{V_{ВВ}}$ – теплота образования ВВ при постоянном объеме, кДж/моль;

M – масса ВВ, численно равная его молярной массе, кг/моль.

Последовательность расчета теплоты взрыва [3, 4];

- написать уравнение взрывчатого разложения;
- найти значения по таблицам [4,7];

- при необходимости произвести пересчет теплоты образования веществ при постоянном давлении в теплоту образования при постоянном объеме ;
- рассчитать теплоту взрыва данного ВВ.

Пересчет Q_p в (ккал/моль) осуществляется по формуле

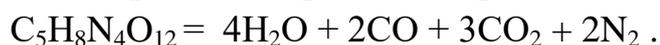
$$Q_v = Q_p + q = Q_p + 0,58n,$$

где 0,58 – множитель, представляющий собой работу расширения 1 моль газов при их нагревании от 0 до 18 °С, связанного с изменением объема при постоянном давлении, равном 101325 Па, ккал;
 n – число молей ВВ и газообразных продуктов.

Пример 3.7. Определить теплоту взрыва 1 кг пентрита $C_5H_8N_4O_{12}$: $M = 316$, теплота образования $Q_p = 542,06$ кДж/моль.

Решение:

Запишем уравнение реакции взрывчатого разложения:



Находим из таблицы 6 величины теплоты образования продуктов разложения:

- вода (газ) H_2O – 242,1 кДж/моль ;
- оксид углерода CO – 112,7 кДж/моль;
- диоксид углерода CO_2 – 396,6 кДж/моль
- азот (газ) N_2 – 0,00 кДж/моль.

Вычисляем суммарную теплоту образования продуктов взрыва при постоянном давлении:

$$Q_p = 4 \cdot 242,1 + 2 \cdot 112,7 + 3 \cdot 396,6 = 2383,96 \text{ кДж/моль.}$$

Произведем пересчет Q_p в Q_v взрывчатого вещества (пентрита):

$$Q_{V_{ВВ}} = Q_p + 0,58n = 542,06 + 0,58 \cdot 1 = 542,64 \text{ кДж/моль;}$$

$$Q_{V_{ПВ}} = Q_p + 0,58n = 2383,96 + 0,58(4 + 2 + 3) = 2389,18 \text{ кДж/моль.}$$

Рассчитываем теплоту взрыва 1 кг пентрита :

$$Q_v = 1000 \cdot (Q_{V_{ПВ}} - Q_{V_{ВВ}}) / M = 1000 \cdot (2389,18 - 542,64) / 316 = 5843,48 \text{ кДж/кг.}$$

Ответ: $Q_v = 5843,48$ кДж/кг.

2. Метод Г. А. Авакяна.

Основой метода является гипотеза, что суммарная теплота образования продуктов взрыва есть однозначная функция кислородного коэффициента ВВ:

$$\alpha_K = \frac{d}{2a + \frac{b}{2}} \cdot 100,$$

где a , b и d – число атомов соответственно углерода, водорода и кислорода, входящих в ВВ (условная формула).

Теплота взрыва (ккал/моль) по этому методу определяется по формулам

$$Q_v = K(94a + 28,7b) - Q_{ВВ} \text{ при } \alpha_K \geq 100 \%;$$

$$Q_v = K(47d + 5,25b) - Q_{ВВ} \text{ при } \alpha_K < 100 \%,$$

где $K = 0,32 \alpha_K^{0,24}$ – коэффициент реализации, согласующий результаты расчета с экспериментальными данными.

Пример 3.8. Определить теплоту взрыва 1 кг пентрита $C_5H_8N_4O_{12}$:
 $M = 316$; $Q_p = 542,06$ кДж/моль.

Определяем кислородный коэффициент:

$$\alpha_K = \frac{d}{2a + \frac{b}{2}} \cdot 100 = \frac{12}{2 \cdot 5 + \frac{8}{2}} \cdot 100 = 85,7 \%.$$

Производим пересчет в Q_v :

$$Q_{vпв} = Q_p + 0,58n = 542,06 + 0,58 \cdot 1 = 542,64 \text{ кДж/моль.}$$

Вычисляем теплоту взрыва 1 моль пентрита :

$$Q_v^M = 0,32 \cdot 85,7^{0,24} (47 \cdot 12 + 5,25 \cdot 8) - 542,64 \approx 1820 \text{ кДж/моль.}$$

Рассчитываем теплоту взрыва 1 кг пентрита:

$$Q_v = 1000 \cdot Q_v^M / M = 1000 \cdot 1820 / 316 = 5759,5 \text{ кДж/кг.}$$

Ответ: $Q_v = 5759,5$ кДж/кг

3. Метод ориентировочного определения теплоты взрыва смесевых взрывчатых веществ [5,6,7].

Для определения теплоты взрыва смесевых веществ часто используют правила аддитивности (значение величины целого равно сумме величин его частей). При таком расчёте, каждый компонент вносит вклад в теплоту взрыва пропорционально своему содержанию в смеси:

$$Q_v = \sum_{i=1}^n V_i Q_{Vi},$$

где V_i и Q_{Vi} – массовая доля и теплота взрыва i -го компонента в смеси.

Пример 3.9. Определить теплоту взрыва 1 кг смеси октогена с нитроглицерином ОН 50/50 (октогена и нитроглицерина по 50 % по массе).

1. Из таблицы 8 находим теплоту взрыва: кДж/кг октогена – 5120 кДж/кг, нитроглицерина – 6170 кДж/кг.

2. Определяем теплоту взрыва смеси ТГ 50/50:

$$Q_v = \sum_i^n V_i Q_{vi} = 0,5 \cdot 5120 + 0,5 \cdot 6170 = 5645 \text{ кДж/кг.}$$

Ответ: 5645 кДж/кг.

3.5. Температура взрыва

Определение температуры взрыва.

Температура взрыва — максимальная температура, до которой нагреваются продукты химических реакций, протекающих при взрыве.

Температура взрыва зависит от состава взрывчатого вещества, параметров заряда (размеры, плотность, влажность и др.) и условий взрывания (наличие оболочки, способ инициирования и др.).

Под температурой взрыва понимают наибольшее значение температуры, до которого нагреваются продукты взрывчатого разложения. В основе вычисления этой температуры заложено предположение, что взрывчатое превращение – адиабатический процесс (система не обменивается теплотой с окружающей средой), протекающий при постоянном объеме и, таким образом, выделяющееся в процессе взрыва тепло расходуется только на нагрев продуктов взрыва. На основании изложенного теплота взрыва при постоянном объеме определяется по формуле

$$Q_B^M = C_V \cdot t_{\text{ПВ}}, \text{ кал/моль},$$

где C_V – суммарная молярная теплоемкость всех продуктов взрыва в интервале температур от нуля до температуры взрыва, кал/моль·град.;

$t_{\text{ПВ}}$ – температура продуктов взрыва, °С.

Теплоемкость C_V является функцией температуры, ее можно определить по формуле Малляра и Ле Шателье (для температур более 1000 °С):

$$C_V = a + bt_{\text{ПВ}}, \text{ кал/моль·град.}$$

Тогда теплота взрыва определится выражением

$$Q_B^M = (a + bt_{\text{ПВ}}) t_{\text{ПВ}}$$

Отсюда

$$t_{\text{ПВ}} = \frac{-a \pm \sqrt{a^2 + 4bQ_V^M}}{2b}.$$

Значения теплоемкостей 1 моля продуктов взрыва можно определить, используя следующие выражения, кал/моль·град:

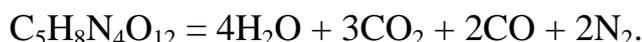
- для двухатомных газов (CO, N_2) $C_V = 4,8 + 4,5 \cdot 10^{-4}t_{\text{ПВ}}$;
- для воды $C_V = 4,0 + 21,5 \cdot 10^{-4}t_{\text{ПВ}}$;
- для диоксида углерода $C_V = 9,0 + 5,8 \cdot 10^{-4}t_{\text{ПВ}}$;
- для четырехатомных газов $C_V = 10 + 4,5 \cdot 10^{-4}t_{\text{ПВ}}$;
- для пятиатомных газов $C_V = 12 + 4,5 \cdot 10^{-4}t_{\text{ПВ}}$;
- для твердых продуктов взрыва $C_V = 6,4$.

Порядок определения температуры продуктов взрыва:

- 1) составить уравнение реакции взрывчатого разложения;
- 2) определить теплоту взрыва;
- 3) вычислить теплоемкость продуктов взрыва;
- 4) подсчитать суммарную молярную теплоемкость;
- 5) определить температуру продуктов взрыва.

Пример 3.10. Определить температуру продуктов взрыва пентрита $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_{12}$: $M = 316$.

Уравнение реакции взрыва пентрита :



Теплота взрыва 1 моля пентрита:

$$Q_v^M = (Q_{V_{\text{ПВ}}} - Q_{V_{\text{ВВ}}}) = 2389,18 - 542,64 = 1846,54 \text{ кДж/моль.}$$

Или $Q_v^M = 440000$ кал/моль.

(см. пример 3.7).

Решение.

1. Записываем уравнения для расчета молярных теплоемкостей продуктов взрыва и вычисляем их суммарную теплоемкость:

$$C_V = m(a + vt_{\text{ПВ}}), \text{ кДж/моль} \cdot \text{град};$$

$$\text{для } \text{H}_2\text{O}: 4(4,0 + 0,00215t_{\text{ПВ}}) = 16,0 + 0,00880t_{\text{ПВ}};$$

$$\text{для } \text{CO}_2: 3(9,0 + 0,00058t_{\text{ПВ}}) = 27,0 + 0,00174t_{\text{ПВ}};$$

$$\text{для } \text{CO}: 2(4,8 + 0,00045t_{\text{ПВ}}) = 9,6 + 0,00090t_{\text{ПВ}};$$

$$\text{для } \text{N}_2: 2(4,8 + 0,00045t_{\text{ПВ}}) = 9,6 + 0,00090t_{\text{ПВ}}.$$

Суммарная теплоемкость $C_V = a + vt_{\text{ПВ}} = 62,2 + 0,01234 t_{\text{ПВ}}$.

$$t_{\text{ПВ}} = \frac{-a \pm \sqrt{a^2 + 4bQ_V^M}}{2b}.$$

$$t_{\text{ПВ}} = \frac{-62,2 + \sqrt{62,2^2 + 4 \cdot 0,01234 \cdot 440000}}{2 \cdot 0,01234} = 4006 \text{ }^\circ\text{C}$$

Абсолютная температура продуктов взрыва пентрита :

$$T = 4006 + 273 = 4279 \text{ K}.$$

Ответ: $t_{\text{ПВ}} = 4006 \text{ }^\circ\text{C}$

3.6. Давление продуктов взрыва

Давление (P) – физическая величина, характеризующая интенсивность сил, действующих на элемент поверхности тела нормально к этой поверхности.

При равномерном распределении силы F на поверхности площадью S давление выражается формулой

$$P = F/S, \text{ Н/м}^2.$$

Эта единица называется паскалем (Па) $1\text{Па} = 1\text{Н/м}^2$.

В технической термодинамике различают давление:

- атмосферное (барометрическое);
- избыточное (манометрическое);
- вакуумметрическое;
- абсолютное.

Атмосферное давление – гидростатическое давление, оказываемое атмосферой на все имеющиеся в ней предметы. Для измерения атмосферного давления применяют ртутные и металлические барометры, измеряющие давление в миллиметрах ртутного или водяного столба.

Избыточное, сверхбарометрическое давление не является параметром состояния газа и в зависимости от давления окружающей среды может принимать различные значения для одного и того же газа. Избыточное давление измеряют специальными приборами – манометрами.

Вакуумметрическое давление (разряжение) – разность между атмосферным и абсолютным давлением меньше атмосферного (измеряется вакуумметрами).

Под абсолютным давлением подразумевается полное давление, под которым находится газ (сумма избыточного давления и давления окружающей среды).

Давление горения – давление, создаваемое газообразными продуктами горения ВВ в частично или полностью замкнутой оболочке.

Давление продуктов взрыва $P_{взр}$ – максимальное давление продуктов взрывчатого разложения в объеме самого ВВ, отвечающее как бы мгновенному взрыву всей его массы перед началом расширения продуктов взрыва. Давление продуктов взрыва является энергетической характеристикой, по которой сравнивают работоспособность различных ВВ. Чем больше величина $P_{взр}$ при прочих равных условиях, тем большую работу может совершить данное ВВ. Давление продуктов взрыва единицы массы ВВ можно определить аналитическим расчетом или экспериментально.

Расчёт давления продуктов взрыва. В практике инженерных расчетов величины РВЗР используется уравнение состояния реального газа Ван-Дер-Ваальса [6,7]:

$$(P + \beta) \cdot (V - \alpha) = nRT,$$

где $P = P_{взр}$ – давление продуктов взрыва, Па;

β – приращение давления за счет сил взаимодействия между молекулами, уменьшающееся с увеличением температуры; в рассматриваемом случае (для взрыва) температура газообразных продуктов высока, поэтому величиной β пренебрегают, т. е. $\beta = 0$;

V – объем, занимаемый продуктами взрыва, подсчитанный по заданной плотности заряда ВВ $\rho_{ВВ}$ по формуле

$$V = m / \rho_{ВВ} \cdot \text{м}^3,$$

R – газовая постоянная, $R = 8,34$ Дж/моль·К;

α – коволюм (объем газов, сжатых до плотности твердого вещества при взрыве); его величина тем больше, чем выше давление продуктов взрыва:

$$\alpha = 0,001 V_0, \text{м}^3,$$

где V_0 – объем продуктов взрывчатого разложения,

$$V_0 = V_{\mu} (n_{CO_2} + n_{CO} + n_{H_2O} + n_{N_2}) / n_{ВВ} \cdot \text{М} \cdot \text{м}^3,$$

где $V_{\mu} = 22,4$ м³/кмоль,

n_{CO_2} ... – число молей соответствующих газообразных продуктов взрывчатого разложения;

$\rho_{ВВ}$ – плотность взрывчатых веществ определяется отношением массы ВВ к его объёму без учёта оболочки. Различают собственно плотность взрывчатых веществ и плотность заряжения. Собственно, плотность жидких ВВ (эмульсионных, суспензионных) – величина постоянная, а сыпучих ВВ возрастает при приложении нагрузки. Плотность сыпучих ВВ (порошкообразных, гранулированных) в естественном состоянии называют насыпной или гравиметрической. Плотность заряжения определяется как отношение массы ВВ к занимаемой ею части объёма зарядной камеры, огранич. длиной (высотой) заряда, включая незаполненные ВВ пустоты. Плотность промышленных ВВ обычно составляет (кг/м³): насыпная – 800-1000, патронов – 1000-1300, шашек – 1400-1600, водных суспензий и эмульсий – 1300-1500.

Число молей газообразных продуктов взрывчатого разложения 1 кг ВВ определяется по формуле

$$n = 1000(n_{CO_2} + n_{CO} + n_{H_2O} + n_{N_2}) / M,$$

где n_{CO_2} , n_{CO} , n_{H_2O} , n_{N_2} – число молей всех газообразных компонентов продуктов взрывчатого разложения.

При отрицательном $КБ_{ВВ}$ взрывчатое разложение сопровождается образованием конденсированных частиц, например, углерода. Кроме того, в смесевых ВВ часто присутствуют металлические добавки, например, Al, образующие при взрыве конденсированные частицы окислов металлов. Объем, занимаемый этими частицами α_k так же необходимо учитывать.

Удельные объемы некоторых твердых веществ, при давлении и температуре взрыва следующие, м³/кг:

– углерод аморфный С – 0,008;

– оксид алюминия Al_2O_3 – $0,026 \cdot 10^{-3}$.

Величину α_k можно определить по формуле

$$\alpha_k = (M_k / M_{ВВ}) \cdot n_k \cdot (1 / \rho_k), \text{ м}^3,$$

где M_k n_k – атомная (молекулярная) масса и число молей вещества, образующего конденсированные частицы;

ρ_k – плотность конденсированных частиц, кг/м³, углерода С – 2250; оксида алюминия Al_2O_3 – 4000.

С учетом изложенного, уравнение по расчету давления продуктов взрыва примет вид:

$$P_{взр}(V - \alpha - \alpha_k) = nRT_{взр}.$$

Отсюда максимальное давление продуктов взрыва 1 кг ВВ определится по следующей формуле

$$P_{\text{взр}} = (nRT_{\text{взр}})/(V - \alpha - \alpha_{\text{к}}), \text{ Па.}$$

Последовательность определения давления продуктов взрыва:

- 1) определить объем продуктов взрыва 1 кг ВВ перед началом их расширения по заданной плотности заряда ВВ;
- 2) написать уравнение реакции взрывчатого разложения;
- 3) определить число молей газообразных продуктов взрывчатого разложения 1 кг ВВ;
- 4) определить температуру взрыва;
- 5) вычислить коэф. продуктов взрывчатого разложения;
- 6) при необходимости определить объем занимаемой твердыми частицами в составе продуктов взрыва;
- 7) подсчитать величину давления продуктов взрыва.

Расчёт давления взрыва при сгорании паровоздушной смеси стехиометрического состава в замкнутом объеме.

При сгорании паровоздушной смеси стехиометрического состава в замкнутом объёме создается максимальное давление. Величина такого давления в основном определяется степенью температурного расширения продуктов горения и является функцией отношения температуры взрыва к начальной температуре горючей смеси.

Температура взрыва определяется энергетическими свойствами горючего материала. Чем выше теплота сгорания горючего материала, тем выше температура взрыва и, соответственно, больше давление взрыва.

Расчет максимального давления взрыва производится по следующей формуле:

$$P_{\text{взр}} = \frac{P_0 \cdot T_{\text{взр}}}{T_0} \cdot \frac{m}{n},$$

где P_0 – начальное давление, кПа (МПа);

T_0 – начальная температура, К;

$T_{\text{взр}}$ – температура взрыва, К;

m – число молей (киломолей) газообразных продуктов горения;

n – число молей (киломолей) исходных газообразных веществ.

Пример 3.11.

Определить давление продуктов взрыва 1 кг тетрила $C_6H_6(NO_2)_4CH_3N$, $M=287$, $\rho_{\text{ВВ}} = 1000 \text{ кг/м}^3$.

Уравнение реакции: $C_6H_6(NO_2)_4CH_3N = 5H_2O + 6CO + 8C + 5N_2$ (таблица 8).

Температура взрыва $T_{\text{взр}} = 2950 \text{ К}$.

Начальный объем продуктов взрыва $V_0 = 0,76 \text{ м}^3/\text{кг}$

Плотность конденсированных частиц, кг/м^3 , углерода $C - \rho_k = 2250$;

Решение:

1. Вычислим объем продуктов взрыва 1 кг ВВ по заданной плотности заряда:

$$V = m/\rho_{\text{ВВ}} = 1/1000 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$$

2. Определим число молей газообразных продуктов взрывчатого разложения 1 кг тетрила:

$$n = 1000(n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{N}_2}) / M = 1000(6+5+5)/287 = 55$$

3. Вычисляем коэфф. продуктов взрывчатого разложения:

$$\alpha = 0,001 V_0 = 0,001 \cdot 0,76 = 0,76 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

4. Определяем объем, занимаемый твердыми частицами (углерод) в составе продуктов взрыва.

$$\alpha_k = (M_k/M_{\text{ВВ}})n_k \cdot 1/\rho_k = (12/287) \cdot 5 \cdot (1/2250) = 0,092 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$$

5. Рассчитываем давление продуктов взрыва 1 кг тетрила:

$$P_{\text{взр}} = (nRT_{\text{взр}}) / (V - \alpha - \alpha_k) = \\ (55 \cdot 8,314 \cdot 2950) / (1 - 0,76 - 0,092) \cdot 10^{-3} = 9114503378,38 \text{ Па} = 9,1 \text{ ГПа}$$

Ответ: $P_{\text{взр}} = 9,1 \text{ ГПа}$

Пример 3.12.

Определить давление продуктов взрыва 1 кг ТЭНа, $C_5H_8N_4O_{12}$.

$M_{\text{ТЭНа}} = 316$.

Уравнение реакции: $C_5H_8N_4O_{12} = 4H_2O + 2CO + 3CO_2 + 2N_2$.

Температура взрыва $T_{\text{взр}} = 4279 \text{ К}$, начальный объем продуктов взрыва $V_0 = 0,81 \text{ м}^3/\text{кг}$, $\rho_{\text{ВВ}} = 1000 \text{ кг/м}^3$.

Решение.

1. Вычисляем объем продуктов взрыва 1 кг ВВ по заданной плотности заряда:

$$V = m/\rho_{\text{ВВ}} = 1/1000 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$$

2. Определяем число молей газообразных продуктов взрывчатого разложения 1 кг тэна.

$$n = 1000(n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{N}_2}) / M = 1000(4+2+3+2)/316 = 34, 8$$

3. Вычисляем коэффциент продуктов взрывчатого разложения:

$$\alpha = 0,001 V_0 = 0,001 \cdot 0,81 = 0,81 \cdot 10^{-3}, \text{ м}^3.$$

4. Рассчитываем давление продуктов взрыва 1 кг тэна:

$$P_{\text{взр}} = (nRT_{\text{взр}}) / (V - \alpha - \alpha_k) = \\ (34,8 \cdot 8,314 \cdot 4279) / (1 - 0,81 - 0) \cdot 10^{-3} = 6,52 \text{ ГПа}$$

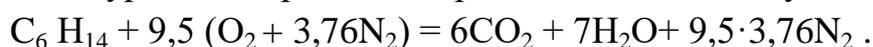
Ответ: $P_{\text{взр}} = 6,52 \text{ ГПа}$.

Пример 3.13.

Вычислить максимальное давление взрыва смеси гексана C_6H_{14} с воздухом, если начальное давление 101,3 кПа, начальная температура 273 К, температура взрыва 2355 К.

Решение.

1. Составляем уравнение реакции горения гексана в воздухе



2. Рассчитаем число молей (киломолей) газообразных веществ до и после взрыва:

$$m = 6 + 7 + 9,5 \cdot 3,76 = 48,72 \text{ моль};$$

$$n = 1 + 9,5 + 4,76 = 46,22 \text{ моль}.$$

3. Максимальное давление взрыва составит:

$$P_{\text{взр}} = \frac{101,3 \cdot 2355}{273} \cdot \frac{48,72}{46,22} = 921,1 \text{ кПа}.$$

Ответ: $P_{\text{взр}} = 921,1 \text{ кПа}$.

Заключение

Теория горения и взрыва представляет собой теоретическую дисциплину, изучающую вопросы, связанные с физико-химическими процессами, рассматривает методы снижения уровня опасности от горения и взрыва.

Решение научных и технических проблем по обеспечению пожаровзрывобезопасности наряду с мерами административного, экономического и юридического характера, проведением технических мероприятий необходимо расширять систему научных исследований о механизмах воздействия и развития процессов горения и взрыва, а также проведения расчетов горения на разных его стадиях.

Настоящие методические указания и примеры решения задач позволят студентам и всем знакомящимся с горением и взрывом закрепить теоретические знания практическими навыками.

В первой главе указаны цели, задачи и содержание курса. В начале 2 главы (Горение) и 3 главы (Взрывы) кратко приведены основные сведения по рассматриваемому вопросу, предложены примеры решения задач.

В результате освоения материалов, изложенных в данном учебном пособии, у обучающихся формируются следующие профессиональные компетенции (ОПК):

ОПК-1 Способен учитывать современные тенденции развития техники и технологий в области техносферной безопасности, измерительной и вычислительной техники, информационных технологий при решении типовых задач в области профессиональной деятельности, связанной с защитой окружающей среды и обеспечением безопасности человека.

ОПК-2 Способен обеспечивать безопасность человека и сохранение окружающей среды, основываясь на принципах культуры безопасности и концепции риск-ориентированного мышления

Приложения.

Таблица 1.

Атомный вес некоторых элементов

Название	Химический знак	Порядковый номер	Атомный вес
Азот	N	7	14
Аргон	Ar	18	39,95
Водород	H	1	1,01
Гелий	He	2	4,0
Йод	I	53	126,9
Кислород	O	8	16
Неон	Ne	10	20,18
Сера	S	16	32,06
Углерод	C	6	12,01
Фосфор	P	15	30,97
Фтор	F	9	19,0
Бром	Br	35	79,9
Хлор	Cl	17	35,45

Таблица 2.

Физические константы некоторых горючих газов

Газ	Формула	M	V_0 , дм ³	ρ , кг/м ³	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C
Воздух		28,98	22,40	1,293	-231	-192
Окись углерода	CO	28,011	22,40	1,25	-205	-192
Диоксид углерода	CO ₂	44,01	22,26	1,977	-56,6 (52,МПА)	Возг. -78,6
Метан	CH ₄	16,043	22,36	0,717	-182,5	-161,5
Этан	C ₂ H ₆	30,07	22,16	1,357	-182,8	-88,6
Пропан	C ₃ H ₈	44,097	22,00	2,019	-182,7	- 42,1
Н-Бутан	C ₄ H ₁₀	58,124	21,50	2,703	-138,4	- 0,5
Этилен	C ₂ H ₄	28,054	22,24	1,26	-169,2	-103,7
Пропилен	C ₃ H ₆	42,081	21,96	1,915	-187,7	- 47,8
Ацетилен	C ₂ H ₂	26,038	22,22	1,173	- 80,8	Возг. - 83,8
Водород	H ₂	2,016	22,43	0,09	- 259,2	- 252,7
Азот	N ₂	28,013	22,4	1,251	- 210	- 195,8
Оксид азота	NO	30,06	22,39	1,34	-163,7	-151,8
Сероводород	H ₂ S	34,08	22,14	1,539	- 85,6	- 60,7
Аммиак	NH ₃	17,031	22,08	0,771	- 77,7	- 33,35
Диоксид серы	SO ₂	60,063	21,89	2,927	- 72,7	- 10,08
Серный ангидрид	SO ₃	80,062	22,49	3,60	16,8	44,8
Кислород	O ₂	31,999	22,39	1,429	- 218,4	- 182,9
Озон	O ₃	47,988	21,60	1,658	- 251,5	- 111,5
Хлористый водород	HCl	36,461	22,25	1,639	- 112	- 84
Хлор	Cl ₂	70,906	22,02	3,214	- 102	- 34
Фтор	F ₂	37,997	22,42	1,695	- 223	- 187
Вода	H ₂ O	18,015	22,45	0,768	0	100
Гелий	He	4,003	22,42	0,178	-272,2 (26 МПа)	- 268,9

M – молекулярная масса газа;

V_0 – объём, занимаемый одним молем газа при нормальных условиях;

ρ – плотность газа при нормальных условиях;

$t_{пл}$ – температура плавления и $t_{кип}$ – температура кипения газа при нормальных условиях.

Таблица 3.

Физико – химические константы некоторых горючих жидкостей

Название	Химическая формула	M	ρ , кг/ м ³	d по возд.	$t_{пл}$, °С	$t_{кип}$ °С	$D_0 \cdot 10^{-4}$, м ² /с	ΔH_j , кДж/моль
Ацетон	C ₃ H ₆ O	58,08	790,8	2,0	95,35	56,2	0,086	248,1
Бензол	C ₆ H ₆	78,11	879	2,77	5,5	80,1	0,096	- 34,8
Гексан	C ₆ H ₁₄	86,18	659,3	3	- 95,3	68,7	-	211,2
Глицерин	C ₃ H ₆ O ₃	92,09	1260,4	3,2	17,9	290	0,08	675,4
Метанол	CH ₃ OH	32,04	795	1,1	-97,8	64,7	0,162	239,0
Этанол	C ₂ H ₅ OH	46,07	789,3	1,6	-114,6	78,37	0,132	278,2
Пропанол-1	C ₃ H ₇ OH	60,10	804,4	2,1	-127	98,8	0,080	307,1
Бутанол-1	C ₄ H ₉ OH	74,12	809,8	2,6	-79,9	117,5	0,0681	3411,5
Трет-Бутиловый спирт	(CH ₃) ₃ COH	74,12	788,7	2,6	26,5	82,8	-	-
н-Амиловый спирт	C ₅ H ₁₁ OH	88,15	814,4	1,1	- 78,5	138	0,089	359,1
Толуол	C ₆ H ₅ CH ₃	92,14	866,9	3,2	- 95	110,6	0,084	4,19
Эфирдиэтиловый спирт	C ₃ H ₆ O ₃	74,12	713,5	2,6	117,6	35,6	0,896	283,2
Этиленгликоль	C ₂ H ₆ O ₂	62,07	1114	2,15	-15,6	107,8	-	456,4
Бензин Б70		-	745	-	-	-	-	-
Керосин тракторный		-	823	-	-	-	-	-
Масло подсолнечное		91,0	913	-	-	-	-	-
Нефть		-	813	-	-	-	-	-
Скипидар		-	870	4,7	-	160	-	-

M – молекулярная масса газа; ρ – плотность газа при нормальных условиях; d по возд. – относительная масса (для воздуха 1,000); $t_{пл}$ – температура плавления и $t_{кип}$ – температура кипения газа при нормальных условиях и при давлении 101,325 Па; ΔH_j – теплота образования.

Таблица 4.

Константы уравнения Антуана

Вещество	Химическая формула	<i>M</i>	Константы уравнения Антуана				
			<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i> ₀ , см ² /с	<i>n</i>
н-Амилацетат	C ₇ H ₁₄ O ₂	130,196	7,16870	1579,510	221,365	0,0520	1,87
Амилен	C ₅ H ₁₀	70,134	6,78568	1014,294	229,783	0,0690	1,84
н-Амелиновый спирт	C ₅ H ₁₂ O	88,149	7,182146	1287,625	161,330	0,0661	1,87
Аммиак	NH ₃	17,030	-	-	-	0,198	1,88
Анилин	C ₆ H ₇ N	93,128	6,92129	1457,020	176,195	0,0622	1,87
Ацетальдегид	C ₂ H ₄ O	44,053	7,19160	1093,537	233,413	0,11	1,83
Ацетилен	C ₂ H ₂	26,038	-	-	-	0,18	1,79
Ацетон	C ₃ H ₆ O	58,080	7,25058	1281,721	237,088	0,19	1,90
Бензол	C ₆ H ₆	78,113	6,48898 6,98426	902,275 1252,776	178,099 225,178	0,0775	1,86
Бугадиен 1,3	C ₄ H ₆	54,091	-	-	-	0,0806	1,82
н-Бутан	C ₄ H ₁₀	58,123	-	-	-	0,0605	1,87
Бутен-1	C ₄ H ₈	56,107	-	-	-	0,0801	1,83
транс-Бутен-2	C ₄ H ₈	56,107	-	-	-	0,0801	1,82
н-Бутилацетат	C ₆ H ₁₂ O ₂	116,160	7,00641	1340,743	199,757	0,0574	1,87
н-Бутиловый спирт	C ₄ H ₁₀ O	74,122	9,59730	2664,684	279,638	0,0681	1,86
Водород	H ₂	2,016	-	-	-	0,66	1,78
Винилхлорид	C ₂ H ₃ Cl	62,499	-	-	-	0,104	1,82
н-Гексадекан	C ₁₆ H ₃₄	226,448	6,78749	1656,405	136,869	0,0347	1,86

Таблица 5(а).

Энтальпия (теплосодержание) газов при постоянном давлении (H)

Температура, °С	Теплосодержание, кДж/моль						Температура, °С
	O ₂	N ₂	Воздух	CO ₂	H ₂ O	SO ₂	
0	0	0	0	0	0	0	0
100	3,0	2,9	2,9	3,8	3,3	4,1	100
200	6,0	5,8	5,8	8,0	6,8	8,5	200
300	9,1	8,8	8,9	12,5	10,4	13,2	300
400	12,4	11,8	11,9	11,9	17,3	14,0	400
500	15,7	14,9	15,1	22,3	17,8	23,3	500
600	19,1	18,1	18,3	27,5	21,7	28,5	600
700	22,5	21,3	21,5	32,8	25,8	33,9	700
800	26,0	24,6	24,8	38,32	29,9	39,3	800
900	29,6	28,0	28,2	43,8	34,2	44,8	900
1000	33,1	31,3	31,6	49,4	38,6	50,3	1000
1100	36,8	34,8	35,1	55,1	43,2	55,9	1100
1200	40,4	38,2	38,6	60,9	47,8	61,5	1200
1300	44,0	41,7	42,1	66,8	52,6	67,2	1300
1400	47,7	45,3	45,6	72,7	57,4	72,8	1400
1500	51,5	48,8	49,2	78,6	62,3	78,4	1500
1600	55,2	52,4	52,8	84,6	67,3	84,1	1600
1700	59,0	55,9	56,4	90,5	72,4	89,8	1700
1800	62,8	59,5	60,0	96,6	77,6	95,6	1800
1900	66,6	63,1	63,6	102,6	82,8	101,2	1900
2000	70,4	66,8	67,3	108,6	88,1	107,1	2000
2100	74,2	70,4	71,0	114,7	93,4	112,7	2100
2200	78,1	74,1	71,7	120,8	98,8	110,5	2200
2300	82,0	77,8	78,4	126,9	104,2	124,2	2300
2400	85,9	81,5	82,1	133,0	109,6	130,0	2400
2500	89,9	85,1	85,9	139,1	115,1	135,8	2500
2600	94,0	89,0	89,3	145,3	119,4	141,6	2600
2700	97,9	92,6	93,1	101,5	124,8	147,3	2700
2800	101,8	96,4	96,8	107,6	130,3	153,0	2800
2900	105,1	100,5	100,5	163,8	135,8	158,8	2900
3000	110,1	103,8	104,2	169,9	141,2	164,7	3000

Таблица 5(б).

Энтальпия (теплосодержание) газов при постоянном давлении (Н)

Температура, °С	Теплосодержание, кДж/м ² ×10 ⁻²						Температура, °С
	O ₂	N ₂	Воздух	CO ₂	H ₂ O	SO ₂	
0	0		0	0	0	0	0
100	1,3	1,3	1,3	1,7	1,5	1,8	100
200	2,7	2,6	2,6	3,6	3,0	3,8	200
300	4,1	3,9	3,9	5,6	4,7	5,9	300
400	5,5	5,3	5,3	7,7	5,9	8,2	400
500	6,7	6,7	6,7	9,3	6,3	10,3	500
600	8,5	8,1	8,1	12,3	9,7	12,7	600
700	10,0	9,5	9,6	14,6	11,5	15,1	700
800	11,6	11,0	11,1	17,1	13,4	17,5	800
900	13,2	12,5	12,6	19,5	15,3	19,9	900
1000	14,8	14,0	14,1	22,1	17,2	22,4	1000
1100	16,4	15,5	15,6	24,6	19,3	24,9	1100
1200	18,0	17,1	17,2	27,2	21,3	27,4	1200
1300	19,7	18,6	18,8	29,8	23,5	29,8	1300
1400	21,3	20,1	20,4	32,4	25,6	22,4	1400
1500	23,0	21,8	21,9	35,1	27,8	34,9	1500
1600	24,6	23,4	23,6	37,7	30,0	37,5	1600
1700	26,3	25,0	25,2	40,4	32,3	40,0	1700
1800	28,0	26,6	26,8	43,1	34,6	42,5	1800
1900	29,7	28,2	28,4	45,8	36,9	45,3	1900
2000	31,4	29,8	30,0	48,5	39,3	47,9	2000
2100	33,1	31,4	31,7	51,2	41,7	50,6	2100
2200	35,0	33,0	33,3	53,9	44,1	53,4	2200
2300	36,6	34,7	35,0	56,6	46,7	56,1	2300
2400	38,3	36,3	36,6	59,3	48,9	58,9	2400
2500	40,0	38,0	38,3	62,1	51,4	61,7	2500
2600	41,8	39,5	40,0	64,9	53,9	64,6	2600
2700	43,7	41,4	41,6	67,6	56,4	67,5	2700
2800	45,5	43,0	43,2	70,3	59,0	70,5	2800
2900	47,3	44,7	44,8	73,1	61,6	73,5	2900
3000	49,4	46,3	46,5	75,9	64,3	76,6	3000

Таблица 6.**Теплота образования некоторых веществ**

Вещество	Теплота образования, кДж/моль
Альдегид	
муравьиный (ж)	121,1
уксусный (ж)	166,3
Аммиак (газ)	46,1
Анилин (ж)	29,7
Антрацен (тв)	-101,4
Ацетилен (газ)	-224,6
Ацетон (ж)	248,1
Бензол (ж)	-34,8
Бутадиен-1,3 (ж)	-104,3
н-Бутан (газ)	132,4
н-Бутан (ж)	153,8
Бутен-1 (газ)	6,3
Винилхлорид (газ)	-37,7
Винилхлорид (ж)	-17,2
Вода (ж)	286,6
Вода (газ)	242,2
н-Гексан	167,2
н-Гептан	239,7
Глицерин	675,4
Двуокись	
серы	297,5
углерода	396,6
Диоксон (ж)	375,4
Дифенил (тв)	-80,4
Изобутан (ж)	159,2
Кислота	
бензойная (тв)	394,3
масляная	525,0
муравьиная (ж)	419,0
олеиновая	625,1
пропионовая (ж)	458,4
стеариновая (тв)	937,7
уксусная (ж)	485,6
Метан	75,0
Мочевина	—
Нафталин	-62,8
Нитроэтан (ж)	144,1
Окись углерода	112,7
н-Пентан (ж)	184,1

Окончание таблицы 6

Вещество	Теплота образования, кДж/моль
Пропан (газ)	109,4
Пропан (ж)	125,3
Сероводород	201,1
Сероуглерод (ж)	88
Спирт	
н-амиловый	359,1
н-бутиловый	341,5
н-гексиловый	385,1
метиловый (ж)	239,0
пропиловый (ж)	307,1
этиловый (ж)	278,2
Теофен (ж)	81,7
Тетралин	81,7
Толуол (ж)	4,19
Этан (газ)	88,4
Этилбензол (ж)	33,1
Эфир	
диметиловый (ж)	207,8
диэтиловый (ж)	283,2
уксусноамиловый	594,7
уксуснобутиловый (ж)	542,2
уксуснометиловый (ж)	411,9
уксуснопропиловый (ж)	513,7
уксусноэтиловый (ж)	480,2

Таблица 7.

Давление насыщенных паров некоторых индивидуальных веществ, Па

Вещество	133,3 22	1333, 22	2666, 44	5332, 88	7999, 32	13332 ,2	26664 ,4	53328 ,8	1013 25
	Температура, К								
Акриловая кислота	276,5	312,0	325,0	339,2	348,0	359,1	376,3	395,0	414,0
Альдегид уксусный	191,5	216,2	225,2	235,2	241,6	250,4	263,0	277,9	293,3
Ангидрид уксусный	274,7	309,0	321,8	335,1	343,8	355,2	373,0	392,8	412,6
Ацетон	213,6	241,9	252,2	263,6	271,0	280,7	295,7	312,5	329,5
Бензол	236,3	261,5	270,4	280,6	288,4	299,1	315,2	333,6	353,1
409,9 432,2 456,1	198,7	225,5	235,2	246,3	253,5	263,0	287,5	294,0	294,0
Бутилбензол	295,7	335,0	349,3	365,4	375,6	389,2	409,9	432,2	456,1
Бутилформиат	246,6	271,1	291,0	304,6	312,8	324,0	340,9	359,2	379,0
Метилэтилкетон	224,2	255,3	266,5	279,0	287,0	298,0	314,6	333,0	352,6
Метилциклогексан	237,1	269,8	281,7	295,0	303,5	315,1	332,6	252,6	373,9
3-Метил-2-бутанол	253,1	281,3	291,3	302,6	309,2	318,5	332,0	346,8	361,9
2-Метилбутан	190,1	216,0	225,7	236,5	243,4	-	267,1	283,5	300,8
Окись этилена	198,0	224,0	233,7	244,5	251,7	261,0	275,1	290,8	307,5
Октан 398,6	259,0	281,3	304,5	318,1	326,8	338,7	356,0	377,0	398,, 6
Пропилбензол	279,3	316,4	329,8	344,6	354,1		386,5	408,7	432,2
Спирт									
аллиловый	253,0	283,5	294,7	306,4	313,3	323,0	337,5	353,2	369,6
амиловый	286,6	317,9	328,8	341,0	348,5	358,8	375,0	392,8	410,8
бензиловый	331,0	365,6	378,8	392,8	402,3	414,7	433,0	456,,0	477,7
бутиловый	271,8	303,2	314,5	326,4	333,3	343,1	357,3	373,8	390,5
этиловый	241,7	270,7	231,0	292,0	299,0	307,9	321,4	336,5	351,4

Таблица 8.

Характеристика взрывчатых превращений

Вещество	Молекулярная масса	Реакция разложения	Кислородный баланс, %	Объем газов взрыва, л/кг	Температура взрыва, °С	Теплота взрыва, кДж/кг
Нитроглицерин	227	$C_3H_5(ONO_2)_3 = 3CO_2 + 2,5H_2O + 0,25O_2 + 1,5N_2$	+3,5	715	4100	6535
Нитроглицоль	152	$C_2H_4(ONO_2)_2 = 2CO_2 + 2H_2O + N_2$	0	738	4200	7120
Тротил	227	$C_7H_5N_3O_6 = 2,5H_2O + 3,5CO + 3,5C + 1,5N_2$	- 74,0	750	2950	3455
Аммиачная селитра	80	$2NH_4NO_3 = 2N_2 + 4H_2O + O_2$	+28,0	980	1950	1425
Гексоген	222	$C_3H_6N_6O_6 = 3 H_2O + 3CO + 3N_2$	- 21,6	800	3800	5700
ТЭН	416	$C_5H_8N_4O_{12} = 4H_2O + 3CO_2 + 2CO + 2N_2$	- 10,1	700	4000	5950
Тетрил	287	$C_6H_6(NO_2)_4CH_3N = 5H_2O + 6CO + 8C + 5N_2$	- 47,4	740	3900	4870
Октоген	296	$C_4H_8N_8O_8 \rightarrow 2CO_2 + 4H_2O + 4N_2 + C_2$	-21,6	782	3670	5120

Литература

1. Апкарьян А.С. Теплофизика: учеб. пособие/А.С.Апкарьян. - Томск: Изд-во Томск. гос. ун-та систем упр. и радиоэлектроники, 2021. - 196 с.
2. Теория горения и взрыва: практикум: учебное пособие / В.А. Девисилов, Т.И. Дроздова, С.С. Тимофеева; под общ. ред. В.А. Девисилова.- М. : ФОРУМ, 2012.- 352 с.
3. Голотин Г.И. Теория горения и взрыва: конспект лекций / под ред. А.В. Хашковского. - Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 1999. - Ч. I. 84 с.
4. Голотин Г.И., Зубанова И.В. Теория горения и взрыва: учеб. пособие к практическим занятиям / под ред. А.И. Сидорова. - Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2000. - Ч. I. 82 с.
5. Пожарная безопасность. Взрывобезопасность: справ. изд. / А.Н. Баратов, Е.Н. Щеглов, А.Я. Корольченко [и др.]. - М.: Химия, 1987. - 272 с.
6. Дроздова, Т.И. Теория горения и взрыва. Процессы горения и взрыва: учеб. пособие / Т.И. Дроздова, А.И. Скушникова. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2010.
7. Теория горения и взрыва: учебное пособие к практическим занятиям /М.Ю. Бабкин, С.И. Боровик. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. - 62 с.