

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Томский государственный университет
систем управления и радиоэлектроники

А. С. Апкарьян

Теория горения и взрыва

Учебное пособие

Томск
Издательство ТУСУРа
2023

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

Рецензенты:

Зуев Л. Б., заведующий лабораторией «Физика прочности»
ИФПМ СО РАН, д-р физ.-мат. наук, профессор.
Буякова С. П., заведующий лабораторией, зам. директора по науке
ИФПМ СО РАН, доктор технических наук, профессор.

Автор:

Апкарьян А.С.

Апкарьян, Афанасий Саакович

А764 Теория горения и взрыва: учеб. пособие / А. С. Апкарьян. –
Томск: Изд-во Томск. гос. ун-та систем упр. и радиоэлектроники,
2023. – 260 с.

ISBN 978-5-6050215-4-4

Изложены основы теории горения твердых, жидких, газообразных видов топлива, веществ и материалов. Приведены общие сведения о взрыве и взрывчатых веществах. Рассмотрены физико-химические процессы горения и взрыва, механизмы взрыва, возникновение и действие ударных волн и особенности взрыва в трёх средах – воздухе, грунте и воде.

Для студентов высших учебных заведений всех направлений подготовки, уровней и форм образования.

Печатается по решению научно-методического совета ТУСУРа
(протокол № 5 от 01.06.23)

УДК [536.46+662](075.8)
ББК 24.54я73

ISBN 978-5-6050215-4-4

© Апкарьян А. С., 2023
© Томск. гос. ун-т систем упр.
и радиоэлектроники, 2023

Оглавление

Введение	5
1 ГОРЮЧИЕ ВЕЩЕСТВА	
1.1 Основные виды горючих материалов	12
1.2 Твердые горючие материалы	14
1.2.1 Естественные твердые горючие материалы	14
1.2.2 Искусственные твёрдые горючие материалы	21
1.3 Жидкие горючие материалы	54
1.3.1 Естественные жидкие горючие материалы	54
1.3.2 Искусственные жидкие горючие материалы на основе нефти	63
1.3.3 Искусственные жидкие горючие материалы на основе каменного угля	75
1.4 Газообразные горючие материалы	77
1.4.1 Естественный газообразный горючий материал природный газ	77
1.4.2 Искусственные газообразные горючие материалы	82
Контрольные вопросы.....	85
2 ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ	
2.1 Физико-химические процессы горения. Основные понятия	86
2.2 Химическая кинетика реакции горения	103
2.3 Горение и условия его протекания	109
2.3.1 Горючее вещество	109
2.3.2 Окислители	111
2.3.3 Источники воспламенения	113
2.3.4 Химический состав различных горючих веществ	114
2.4 Расчёт горения веществ	120
2.4.1 Теплота сгорания горючего вещества	120
2.4.2 Полное и неполное горение	123
2.4.3 Количество и состав продуктов горения	125
2.5 Виды и режимы горения. Цепные реакции	131
2.5.1 Диффузионное и кинетическое горение	131
2.5.2 Дефлаграционное и детонационное горение.....	133
2.5.3 Гомогенное и гетерогенное горение	134
2.5.4 Ламинарное и турбулентное горение.....	136
2.5.5 Основы теории цепных реакций.....	136
2.6 Горение различных веществ и материалов.....	140
2.6.1 Горение газов.....	140
2.6.2 Горение жидкостей	145
2.6.3 Горение твердых веществ.....	148

2.6.4 Горение пылевоздушных смесей	152
Контрольные вопросы.....	156
3 ТЕОРИЯ ВЗРЫВА	
3.1 Классификация взрывчатых веществ	158
3.2 Характеристики взрывчатых веществ	172
3.3 Химические реакции взрывных превращений	175
3.4 Теплота взрыва	183
3.5 Температура взрыва	190
3.6 Давление продуктов взрыва	193
3.7 Ударные волны	198
3.7.1 Понятие об ударной волне	198
3.7.2 Параметры воздушной ударной волны	206
3.7.3 Отражение ударной волны от прочных преград.....	213
3.7.4 Явление детонации.....	215
3.7.5 Вычисление параметров детонационных волн в газовых и конденсированных системах	220
3.8 Действие взрыва	222
3.8.1 Основные факторы разрушающего действия ударной волны и элементы закона подобия при взрыве	222
3.8.2 Виды разрушений при взрыве.....	225
3.8.3 Действие взрыва на организм человека	226
3.8.4 Кумулятивный эффект и его использование	230
3.9 Особенности взрыва в грунте и воде.....	240
3.10 Классификация взрывов	245
3.10.1 Химические и физические взрывы	245
3.10.2 Ядерные, космические и иные виды взрывов	248
3.10.3 Искровой разряд	255
3.11 Меры безопасности при обращении со взрывчатыми веществами	260
3.11.1 Меры безопасности при хранении, транспортировке и производстве взрывчатых веществ.....	260
3.11.2 Обеспечение безопасности при проведении взрывных работ.....	262
Контрольные вопросы.....	265
Список основных принятых сокращений.....	268
Рекомендуемая литература.....	269

Введение

История горения и взрыва – это история зарождения и развития жизни на земле. Горение как физико-химический процесс является основным источником энергии для человечества в настоящее время. Более 85 % потребляемой энергии в мире имеет своим источником горение. Ключевые современные технологии основаны на использовании процесса горения, который представляет не только научный интерес, но также имеет большое практическое значение.

Изучение огня началось в каменном веке. Человек стал пользоваться огнем для обогрева и приготовления пищи 600 тысяч лет назад, а научился получать огонь 30 тысяч лет назад. Огню отводилось значительное место в ранних мифах и легендах. Следует отметить знаменитый греческий миф о Прометее, похитившем огонь у богов и отдавшем его людям.

Процессы горения и взрыва изучались великими учёными древности. Греческий философ Гераклит считал огонь одним из основных веществ.

Из первых теорий следует отметить теорию флогистона, которая появилась в XVII веке в связи с развитием металлургии и сыграла важную роль в развитии химии и изучении процесса горения. По этой химической теории все вещества, способные гореть, содержат особое вещество – флогистон, которое выделяется при горении (флогистон от греческого флогистос – горючий). Процесс горения заключается в разложении вещества на флогистон и остаток – землю. Считалось, что в углероде, сере, водороде содержится больше флогистона, чем в металлах. Однако ряд явлений, сопровождающих процесс горения, эта ошибочная теория объяснить не могла. Выделить чистый флогистон и изучить его также не удалось. Поэтому теория флогистона из фактора прогресса в развитии химии превратилась в его тормоз. Основная часть химиков того

времени придерживались теории флогистона. Английский ученый Роберт Бойль считал, что при нагревании металлов «огненная материя» соединяется с металлами и превращает их в окалину. Так как вес окалины больше веса металла, из которого она получена, то, по мнению Бойля, флогистон имеет вес.

Великий русский ученый М. В. Ломоносов (1711–1765) опроверг теорию флогистона. Он провел большое количество опытов с прокаливанием свинца и олова в открытых и запаянных сосудах, взвешивая вещество до и после прокаливания. В результате было показано, что металлы при прокаливании соединяются с воздухом и увеличиваются в весе. Прокаливая металл в запаянном сосуде, Ломоносов определил, что, хотя на металле и образуется окалина, общий вес сосуда с металлом остается неизменным. Ученый показал, что флогистон не проникает сквозь стекло запаянного сосуда, а окалина образуется за счет присоединения к металлу воздуха, находящегося в сосуде. Своими опытами Ломоносов выявил не только сущность процесса горения, но и установил основной закон современной химии – закон сохранения массы вещества (1756 г.). Позднее (1773 г.) Лавуазье повторил опыты М. В. Ломоносова и установил, что только часть воздуха соединяется с металлом, причем эта часть содержит около 20 % от объема воздуха, то есть составляет долю кислорода в воздухе.

Среди ученых XIX века наибольший вклад в развитие науки о горении внесли П. Бертелло, Р. Бунзен, Р. Бэкон, А. Лавуазье, М. В. Ломоносов, В. А. Михельсон, М. Фарадей, С. Чепмен и др.

В конце XIX в. русский академик А. Н. Бах разработал теорию автоокисления и доказал, что горение является частным случаем общих процессов окисления (через образование пероксидных соединений, которые неустойчивы, склонны к разложению и распадаются с выделением наиболее активного атомарного кислорода).

Основа теории теплового ускорения реакции горения, сформулированная в 1884 г. Вант-Гоффом, была развита в 1928 г. академиком Н. Н. Семеновым, за что он в 1956 г. был удостоен Нобелевской премии. Семенов является также теории цепных реакций горения. Эта теория позволяет объяснить механизм перехода управляемого процесса горения в неуправляемый (переход обыч-

ного

горения во взрывное), а также количественно оценить газовые взрывы. Школа, созданная академиком Н. Н. Семеновым, внесла существенный вклад в развитие современной теории горения.

Как и любой физико-химический процесс, горение и его распространение зависят от ряда факторов и определяются внешними и внутренними условиями. Этот процесс имеет свои особенности зарождения и границы распространения. По мере развития общества происходило исследование процесса горения.

Горение все чаще наряду с функцией разрушения стало принимать на себя функции созидания (освещение, металлургия, тепловые электростанции, двигательные установки паровозов и тепловых двигателей внутреннего сгорания и т. д.). На его основе возникли новые отрасли хозяйства: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, освоение космоса, горнорудная промышленность, разведка запасов полезных ископаемых, нетрадиционные методы получения новых веществ, эффективные способы обработки материалов, фейерверочные композиции, синтез алмазов, прокладка дорог, создание дамб, озер и т. д.

Огонь из «разрушителя» постепенно превратился в «созидателя». Все это кардинально изменило подход к горению и потребовало детального изучения его механизма и характерных особенностей. Возникла наука о горении и взрыве, позволяющая понять механизм, основные принципы возникновения и развития процесса горения и его прекращения.

Теория горения, как и любая другая наука, с течением времени претерпевала много изменений и дополнений. Наиболее активная фаза ее развития относится к XIX–XX векам.

В этот период в России создавалась отечественная школа горения, во главе которой стояли выдающиеся ученые – академики Н. Н. Семенов, Я. Б. Зельдович, Ю. Б. Харитон, Д. А. Франк-Каменецкий, А. Ф. Беляев, П. Ф. Похил, К. К. Андреев, В. Н. Кондратьев, Б. П. Жуков и др. (см. фото). Их фундаментальные исследования в области кинетики горения и взрыва стали классическими и признаны всей мировой научной общественностью.

Теория самовоспламенения Н. Н. Семенова, основоположника науки «химическая кинетика», базирующаяся на законах тепловыделения и теплопередачи, открыла пути решения многих практических задач по обеспечению безопасности использования горючих материалов.



Н. Н. Семенов



А. Ф. Беляев



Я. Б. Зельдович и Ю. Б. Харитон



П. Ф. Похил



О. И. Лейпунский



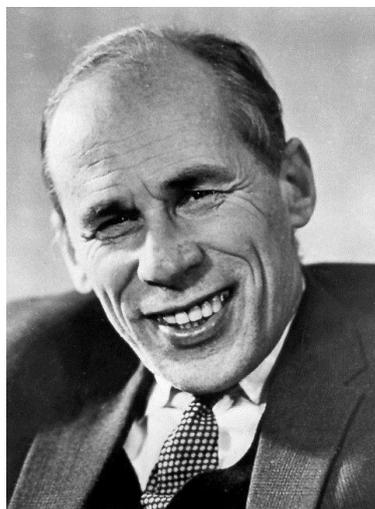
Ф. И. Дубовицкий



К. И. Щелкин



М. А. Садовский



В. В. Воеводский



А. С. Компанеец

Классические работы Д. А. Франк-Каменецкого по теории теплового взрыва, посвященные макрокинетике химических реакций в реальных условиях, в сочетании с физическими законами тепло- и массопереноса имеют фундаментальное значение. Эти работы являются основой синтеза химической кинетики, теплопередачи и диффузии.

Режим гетерогенной экзотермической реакции воспламенения и потухания сформулировали Я. Б. Зельдович и Д. А. Франк-Каменецкий. Теория теплового взрыва широко используется для исследования кинетических характеристик энергетических веществ, явлений, аналогичных тепловому взрыву при горении, пробоя диэлектриков, электрических и оптических разрядов, процессов по-

рошковой металлургии (спекание порошков металлов), механики течения полимеров.

Выводы теории теплового взрыва способствовали становлению теории катастроф. Теория горения и распространения газового пламени, созданная академиком А. Б. Зельдовичем (Б. Льюис и Г. Эльбе, С. М. Когарко), базирующаяся на кинетике высокотемпературных реакций (закон Аррениуса) и особенностях теплового баланса с внешней средой, позволила оценить тепловой эффект, скорость распространения и последствия горения.

Профессор А. Ф. Беляев сделал фундаментальное открытие в горении конденсированных летучих энергетических веществ через образование жидкой фазы и испарение. Это легло в основу теории горения конденсированных летучих веществ (жидких и твердых) академика Я. Б. Зельдовича.

Механизм горения обычных энергетических конденсированных смесей (А. Ф. Беляев, П. Ф. Похил, Б. П. Жуков) позволил сделать вывод о том, что высокотемпературная реакция в волне горения начинается уже в твердом веществе (конденсированной фазе) и сопровождается диспергированием конденсированного вещества в зону газового пламени, расширяя и усложняя структуру волны тепловыделения (горения).

Харитон Ю. Б. сформулировал критерий взрывоопасности веществ, т. е. дал определение критическому диаметру детонации взрывчатых веществ, который позволяет заранее прогнозировать условия эффективности и «безопасности» использования взрывчатых веществ.

Однако чисто тепловой и чисто диффузионный механизмы распространения пламени – идеализированные предельные случаи. Реальная ситуация значительно сложнее. Наряду с диффузией и теплопередачей важным фактором в механизме распространения пламени является газодинамика горения. Турбулизация газа – решающий процесс при возникновении детонации (механизм обратной связи по К. И. Щелкину). Спираль Щелкина – Трошина позволила расширить понятия о структуре детонационной волны, переходе горения в детонацию в газах.

Одновременно с классическими работами по исследованию стационарного горения активно изучаются процессы нестационарного горения, механизм горения пористых систем и переход горения в детонацию. Вместе с диффузией и теплопроводностью для этих процессов необходим учет фильтрации высокотемпературных продуктов реакции в конденсированную фазу.

Вновь создаваемые материалы и нетрадиционные направления их использования благодаря развитию общей теории горения способствуют появлению новых научных направлений в горении. Новые аспекты высокотемпературной деструкции и горения возникают при нагреве полимерных материалов.

Механизм горения металлов рассматривается как пример гетерогенного горения диспергируемых материалов с учетом специфики явления агломерации.

«Очаговое горение» с его особенностями находит эффективное применение в медицине, биологии, химии, синтезе новых материалов и т. д.

Важным аспектом теории горения является обратная задача по отношению к применению и повышению эффективности использования этого процесса, а именно борьба с несанкционированным возникновением и распространением очагов горения, борьба с пожарами и взрывами, разработка эффективных и нетрадиционных способов ликвидации пожаров. Здесь используются все достижения науки о горении по всем ее направлениям.

Основы фильтрационного горения привлекаются для анализа и разработки мер борьбы с горением торфяников и дисперсных материалов при хранении и транспортировке.

С использованием особенностей механизма горения газов разработаны «беспламенные» ИК-горелки, которые обеспечивают кинетическую полноту сгорания. Горелки пожаробезопасны, обладают высокими экологическими характеристиками и экономичностью.

Активное применение достижений науки горения и ее дальнейшее развитие позволяют во многом сохранить народнохозяйственный потенциал. Горение встало на службу борьбы с огнем.

1 ГОРЮЧИЕ ВЕЩЕСТВА

1.1 Основные виды горючих материалов

По возможности возгорания окружающую человека среду подразделяют на две группы:

– *негорючие материалы*, которые широко применяются в строительстве, при создании инженерных, транспортных коммуникаций;

– *горючие материалы* – топливо, смазки, сырье для предприятий органического синтеза, а также для многих других целей.

Горючие вещества, как и другие материалы, различают прежде всего по агрегатному состоянию: твёрдые, жидкие и газообразные.

Твёрдые горючие материалы

Твердые горючие материалы как природного, так и искусственного происхождения в большинстве своём относятся к органическим веществам и состоят в основном из углерода, азота, водорода, кислорода с небольшим включением атомов кремния, хлора, фтора, причем большая часть элементов горючие.

Значительно меньшая часть – это неорганические соединения: щелочные, щелочноземельные металлы, негорючие неметаллы и их кислотные соединения.

Многие мелкоизмельченные твердые горючие материалы становятся взрывоопасными, что учитывается при проектировании систем вентиляции, установок пожаротушения тех промышленных объектов, где их образование является неизбежной стадией технологического процесса производства.

К твердым сгораемым материалам относятся [1]:

1) древесина различных пород деревьев – от невесомой бальзы до твердых, плотных сортов граба, дуба в лесных природных массивах, лесопарках, а также заготовленная в виде балансовой древесины, технологическая щепка, дрова;

2) искусственные твердые материалы, полученные на деревообрабатывающих, целлюлозно-бумажных комбинатах, фабриках

по производству отделочных материалов, мебели из древесины. Это листовые ДСП, ДВП, фанера; картон, бумага различной жесткости, технологическая целлюлоза;

3) отходы лесной и деревообрабатывающей промышленности – обзол, кора, щепа, сучья, опилки, древесная пыль;

4) торф;

5) бурый уголь;

6) каменный уголь (энергетический, коксующийся);

7) горючие сланцы;

8) зерновые культуры;

9) хвоя, листья, сено, солома, сухая трава, являющиеся сырьем для низовых пожаров;

10) шерсть, хлопок, вата, лен; текстильные материалы из них, а также из горючих полимеров;

11) растительные смолы, канифоль;

12) различные виды пластмасс, пластиков, получаемых путем органического синтеза из углеводородного сырья;

13) битумы, парафин, плавящиеся при нагревании;

14) каучук, резина и изделия из них;

15) кожа;

16) активные металлы – калий, литий, алюминий, натрий, а также их соединения;

17) неметаллические неорганические вещества – селен, теллур, фосфор, мышьяк, кремний, бор, сера, их соединения – карбиды, сульфиды, гидриды;

18) органические материалы – мучная, угольная, сахарная пыль; неорганические – алюминиевая, серная, железная, кремниевая пыль.

Жидкие горючие материалы:

1) углеводородное сырье – нефть, газовый конденсат;

2) горюче-смазочные материалы – от авиационного керосина до флотского мазута, различные виды масел для смазки механизмов машин, агрегатов;

3) лакокрасочная продукция на основе органических растворителей;

4) этиловый, метиловый спирты;

5) гексан, пентан;

6) легковоспламеняющиеся растворители – различные эфиры, уайт-спирит, бензол, керосин, дихлорэтан, толуол, ацетон, диоксан, этилацетат. Большинство из них способно создавать взрывоопасные смеси с воздухом в закрытых объемах;

7) растительные масла;

8) продукция лесохимической промышленности – скипидар, талловое масло.

Горючие, взрывопожароопасные газы:

1) природные газы – сланцевый, болотный, рудничный;

2) метан, водород, сероводород;

3) пропан, бутан, ацетилен, бутадиен, изобутан;

4) бытовая газовая смесь;

5) доменный газ;

6) коксовый газ;

7) генераторный газ.

1.2 Твердые горючие материалы

1.2.1 Естественные твердые горючие материалы

Общим для всех видов естественных твёрдых горючих материалов является их агрегатное состояние и условия происхождения. Различают три химические возрастные стадии естественных твёрдых горючих материалов – торфяную, бурогольную, каменноугольную. Эти материалы характеризуются химическим составом, содержанием влаги и летучих веществ, зольностью, количеством серы и теплотой сгорания. В таблице 1.1 показаны элементарный состав и теплота сгорания твёрдых естественных горючих материалов [1]. Влажность определяет эффективность их использования.

Летучие вещества выделяются из материала при его термическом разложении и играют весьма важную роль в процессе сгорания твёрдого топлива, так как они воспламеняются первыми и способствуют развитию горения.

Твёрдые горючие материалы содержат негорючие элементы, составляющие основу золы. Чем больше количество негорючих элементов, тем больше зольность, а следовательно, ниже качество горючих веществ.

Таблица 1.1 – Элементарный состав и теплота сгорания твёрдого топлива

Вид топлива	Состав органической массы, %			Теплота сгорания органической массы, кДж/кг
	С	Н	О	
Древесина	50	6	44	18840
Торф	55–60	5,5–6,0	35–39	5000–5700
Бурые угли	67–78	5,0	17–28	27200–30900
Каменные угли	80–96	2–5	2–15	31800–36400

Сера – крайне вредная примесь твёрдого естественного горючего материала. При сжигании топлива, в состав которого входит сера, образуется диоксид серы SO_2 , являющийся очень сильным окислителем. Наличие SO_2 в продуктах сгорания наносит вред технологическим процессам и окружающей среде.

Древесина. Древесина – это твердый горючий материал, используемый преимущественно в быту и мелких котельных установках. Широкое применение имеют отходы деревообрабатывающего производства: горбыли, щепка, стружки, опилки, кора и др. Дрова применяют реже и в основном в быту.

Это объясняется низкими теплофизическими характеристиками древесины и ее ценностью как строительного материала. Древесина характеризуется высокой влажностью. Влажность сухих дров не превышает 25 %, полусухих составляет 35 %, свежесрубленных – 50 %. Опилки обычно имеют влажность 45–60 %. К полусухим относят дрова весенней заготовки, пролежавшие не менее 6 месяцев после рубки, в том числе не менее двух летних месяцев. К сухим относят дрова, пролежавшие после рубки около года в лесу, влажность которых не превышает 30 %.

Древесный горючий материал характеризуется высоким выходом летучих веществ (до 85 %) и незначительным содержанием золы (до 1 %), лишь в сплавной древесине зольность повышается до 5 %. Следовательно, балласт древесины определяется в основном

ее влажностью, от которой зависит теплота сгорания. Теплота сгорания мало зависит от породы древесины, что видно из таблицы 1.2 [1].

Таблица 1.2 – Характеристика древесины

Порода	Органический состав древесины, %				Выход летучих веществ, %	Теплота сгорания	
	С°	Н°	О°	Н°		МДж/кг	ккал/кг
Лиственная	50,5	6,1	42,8	0,6	85	18,67	4460
Хвойная	51	6,15	42,25	0,6	85	19,1	4560
Смешанная	51	6,1	42,3	0,6	85	18,9	4510

Примечание. С°, Н°, О°, Н° – содержание в органической массе С, Н, О, N.

Зольность древесины составляет 2–6 %. Для древесины характерен высокий выход летучих веществ (80–90 % органической массы) и низкое содержание серы.

Торф. Торф занимает промежуточное место между древесиной и каменным углём. Торф как горючий материал по своим свойствам близок к дровам. Влажность торфа колеблется от 30–40 % до 50–55 % в зависимости от способа добычи, условий сушки и хранения. Влажность фрезерного торфа выше кускового примерно на 5–10 %. Зольность торфа, добываемого в центральных областях России, колеблется от 7 до 15 %.

Теплота сгорания торфа составляет 8,38–10,72 МДж/кг (3511–4492 ккал/кг).

Состав органической массы торфа изменяется в широких пределах и зависит от возраста и района залегания. Торф широко применяют как местное топливо, заменяющее большое количество древесины.

Торф по способу добычи подразделяют на три основных вида:

- машинно-формовочный (багерный);
- гидравлический;
- фрезерный.

При машинно-формовочном способе добычи торфяная масса забирается из торфяного карьера экскаваторами (багерами) и подается на специальные прессы, где получает форму ленты, которая разрезается на кирпичи, а затем их транспортерами распределяют по полю сушки, после чего складывают в штабеля.

Гидравлический способ добычи основан на размывке торфяного массива струей воды, идущей под сильным напором. Получающаяся жижа – пульпа – пропускается через специальные растиратели, перекачивается насосами на площадку, где высушивается. Высушенная торфяная масса особыми машинами нарезается на кирпичи.

Фрезерный способ добычи заключается в том, что торфяное болото последовательно разрабатывается – вспахивается специальными машинами на глубину от 5 до 35 мм. Получаемая торфяная крошка подсушивается, а затем складывается в штабеля.

Бурые угли. Бурые угли следует рассматривать как продукт завершения превращений растительного материала. В буром угле нет остатков растений, хотя молодой бурый уголь трудно отличить от торфа. По своей структуре он отличается повышенным содержанием балласта и необычно высокой гигроскопичностью, вследствие чего влажность бурых углей составляет 17–55 %. Бурые угли не спекаются, характеризуются большим выходом летучих на горючую массу (33,5–58,5 %) и зольностью на сухую массу (10,5–34 %), высоким содержанием серы (0,6–5,9 %). Теплота сгорания бурых углей зависит от содержания углерода. Они способны самовозгораться при длительном хранении. Рабочая теплота сгорания 10,7–17,5 МДж/кг (4177 ккал/кг). Бурым углям свойственна низкая механическая прочность. Поэтому их нецелесообразно транспортировать на большие расстояния. Обычно они используются на предприятиях, которые расположены недалеко от месторождений. На бурых углях работают некоторые электростанции.

Каменные угли. Каменным углём называют осадочную породу, образующуюся при разложении остатков растений (древовидных папоротников, хвощей и плаунов, а также первых голосеменных растений). Основные запасы каменного угля, добываемого в настоящее время, образовались в период палеозоя, около 300–350 миллионов лет назад. Каменный уголь добывается уже несколько столетий и является одним из наиболее важных полезных ископаемых. Используется в качестве твёрдого топлива. Каменный уголь состоит из смеси высокомолекулярных ароматических соединений (преимущественно углерода), а также воды и летучих веществ с небольшим количеством примесей. В зависимости от состава угля меняется количество теплоты, выделяющейся при его сгорании, а также количество образующейся золы. Это соотношение определяет ценность угля и его месторождений.

Для образования полезного ископаемого необходимо, чтобы гниющий растительный материал накапливался быстрее, чем происходит его разложение. Именно поэтому каменный уголь образовывался в основном на древних торфяных болотах, где накапливались углеродные соединения, а доступ кислорода практически отсутствовал. Исходным материалом для возникновения угля является торф, который оказывается под другими наносами. Торф при этом спрессовывается, теряет газы и воду, в результате чего образуется уголь. От того, на какой глубине находятся угленосные породы, зависит способ добычи угля. Если уголь залегает на глубине до 100 м, то обычно используют открытый способ. Так называется снятие верхнего слоя земли над месторождением, чтобы полезное ископаемое оказалось на поверхности. Для добычи с большой глубины используется шахтовый метод, при котором доступ к полезным ископаемым осуществляется посредством создания специальных подземных ходов – шахт. Самые глубокие угольные шахты в России находятся на расстоянии около 1200 м от поверхности.

Рассмотрим наиболее крупные месторождения каменного угля в России.

Эльгинское месторождение. Это угольное месторождение находится на юго-востоке Республики Саха (Якутия) в 415 км к

востоку от города Нерюнгри и является наиболее перспективным для открытой разработки. Площадь месторождения составляет 246 км².

Элегестское месторождение. Расположено в Республике Тува. Месторождение обладает запасами около 20 миллиардов тонн. Большая часть запасов (около 80 %) находится в одном пласте толщиной 6,4 м.

Минусинский угольный бассейн располагается в Минусинской котловине в Республике Хакасия. Добыча угля здесь началась ещё в 1904 году. К наиболее крупным месторождениям относятся Черногорское и Изыхское. По оценкам геологов, запасы угля на данной территории составляют 2,7 миллиарда тонн. В бассейне преобладают каменные длиннопламенные угли с высокой теплотой сгорания. Угли относятся к среднезольным. Максимальная зольность характерна для углей Изыхского месторождения, минимальная – для углей Бейского месторождения. Добыча угля ведётся разными способами: существуют как разрезы, так и шахты.

Кузнецкий угольный бассейн (Кузбасс) – одно из крупнейших угольных месторождений мира. Кузбасс располагается на юге Западной Сибири в неглубокой котловине между горными массивами Кузнецкого Алатау, Горной Шории и Салаирским кряжем. Это территория Кемеровской области. Сокращение «Кузбасс» является вторым названием области. Первое месторождение в районе Кемерово открыто в 1721 году, а в 1842 году геологом Чихачёвым был введён термин «Кузнецкий угольный бассейн». Добыча здесь также ведётся разными способами. На территории бассейна располагается 58 шахт и более 30 разрезов. По качеству угли Кузбасса разнообразны и относятся к числу лучших. Угленосная толща Кузнецкого угольного бассейна состоит примерно из 260 угольных пластов различной мощности, неравномерно распределённых по разрезу. Преобладающая мощность пластов угля от 1,3 до 4,0 м, но имеются и более мощные пласты – 9–15 м и даже 20 м, а в некоторых местах до 30 м. Максимальная глубина угольных шахт не превышает 500 м (средняя глубина около 200 м). Средняя мощность разрабатываемых угольных пластов 2,1 м, но до 25 % шахтной добычи угля приходится на пласты свыше 6,5 м.

Для промышленности большое значение имеют сорта угля, направляемые на коксование для металлургии и на теплоэнергетические установки – электростанции и котельные. В таблице 1.3 даны характеристики углей Кузнецкого бассейна. Кузнецкие угли малозольные и, что особенно ценно, малосернистые. Запасы угля в Кузнецком бассейне превышают 900 млрд т. В основном преобладают газовые и полугазовые угли. На коксовые и жирные угли приходится около 6 % от общегеологических запасов бассейна. Кузнецкий бассейн является основной базой коксующихся углей для уральской и сибирской металлургии [1].

Большую роль в снабжении топливом предприятий России играют месторождения *Кизеловского* района Печорского бассейна. Огромные запасы угля найдены в различных районах Восточной Сибири (Канско-Ачинское месторождение) и Дальнего Востока.

Таблица 1.3 – Характеристика углей Кузнецкого бассейна

Наименование месторождения	Марка угля	Состав органической массы, %							Теплота сгорания, кДж/кг	Выход летучих, %
		W	A	S ₀	C	H	N	O		
Кемеровское	К, ПС, СС, Г	9,0	15,5	0,5	64,9	3,8	1,5	4,8	25098	29
Ленинское-Кузнецкое	Г, Д	10,0	5,0	0,4	67,2	4,7	2,0	10,7	26397	40
Прокопьевско-Киселёвское	К, ПС, СС, Г	7,0	7,4	0,4	71,0	4,5	2,0	7,7	27821	30

Примечание. К – коксовый; Г – газовый; ПС – паровично-спекающийся; СС – слабоспекающийся; Д – длиннопламенный.

Горючие сланцы. Горючая масса сланцев характеризуется высоким содержанием водорода (до 8–10 %). Это значительно больше, чем в горючей массе других твёрдых топлив (в дровах, торфе, бурых углях около 6 %, в каменных углях 2–6 %). Благодаря содержанию такого количества водорода и около 60–70 % угле-

рода теплота сгорания горючей массы сланцев высокая – 27654–33520 кДж/кг. Однако теплота сгорания рабочего топлива очень невелика, так как в состав сланцев входит большое количество минеральной массы, значительную часть которой составляют карбонаты. Из-за низкой теплоты сгорания рабочей массы горючие сланцы рассматривают как топливо местного значения. При нагревании горючих сланцев без доступа воздуха можно получить значительное количество смолы и газа. В результате распада СССР за последние годы добыча сланцев в РФ осуществлялась только в Ленинградской области в районе города Сланцы – российская часть Прибалтийского бассейна.

1.2.2 Искусственные твёрдые горючие материалы

Кокс. Кокс образуется из каменного угля (коксующихся углей) в результате сухой перегонки (нагрева без доступа воздуха) в камерах коксовальных печей. При этом из угля удаляются летучие вещества – кокс содержит только углерод и золу. В рабочий состав кокса входит около 83–86 % углерода, 9–10 % золы и 4–5 % влаги. Средняя теплота сгорания кокса 28000 кДж/кг.

Термоантрацит. Каменный уголь антрацит подвергают особой термической обработке, в результате получают топливо, удовлетворяющее требованиям металлургов. Предварительную термическую обработку антрацита ведут в шахтных печах при продувании водяным паром. После термообработки в антраците снижается содержание влаги с 3,5 до 0,2 %, водорода с 1,2–1,4 % до 0,2–0,4 %, кислорода и азота с 1,6–2,9 % до 1,0–1,6 %, серы с 1,5–2,0 % до 0,9–1,0 %.

Полученный термоантрацит характеризуется большой пористостью и вместе с тем высокой механической прочностью по сравнению с антрацитом. Реакционная способность термоантрацита выше, чем исходного антрацита, но ниже, чем кокса.

Шерсть, хлопок, вата, лен; текстильные материалы из них, а также изготовленные из горючих полимеров. Эти материалы применяются в виде одежды, мебельной обивки, ковров, брезента, парусины, тросов и постельных принадлежностей. Кроме того, они могут перевозиться в качестве груза. Почти все тек-

стильные материалы горючи. Этим объясняется большое количество пожаров, связанных с возгоранием текстильных материалов, некоторые из них сопровождаются травмами и гибелью людей.

Растительные (натуральные) волокна, к которым относятся хлопок, джут, пенька, лен, сизаль, состоят в основном из целлюлозы. Хлопок и другие волокна горючи (температура самовоспламенения волокон хлопка 400 °С). Их горение сопровождается выделением дыма и теплоты, двуокиси углерода, окиси углерода и воды. Растительные волокна не плавятся. Частично сгоревшие растительные волокна могут представлять опасность пожара даже после того, как он был потушен. Полусгоревшие волокна всегда следует убирать из района пожара в те места, где повторное их воспламенение не создаст дополнительных сложностей. Большинство уложенных в кипы растительных волокон быстро впитывает воду. Кипы разбухают и увеличиваются в весе при подаче на них большого количества воды в процессе тушения пожара.

Волокна животного происхождения, такие как шерсть и шелк, отличаются от растительных по химическому составу и не горят так легко, как растительные волокна, они склонны к тлению. Например, шерсть, состоящая в основном из протеина, воспламеняется труднее, чем хлопок (температура самовоспламенения волокон шерсти 600 °С), горит медленнее, ее легче тушить. Шелк – наиболее опасное волокно. Он плохо воспламеняется и плохо горит. Для его горения обычно требуется наличие внешнего источника теплоты. При загорании шелк сохраняет тепло дольше других волокон. Кроме того, он поглощает большое количество воды. Влажный шелк может самовозгораться. При воспламенении кипы шелка внешние признаки пожара появляются лишь при прогорании кипы до наружной поверхности.

Синтетические текстильные материалы – это ткани, изготовленные полностью или в основном из синтетических волокон. К ним относятся вискоза, ацетат, нейлон, полиэстер, акрил и пластмассовая обертка. Пожарную опасность, связанную с синтетическими волокнами, часто трудно оценить, так как некоторые из них при нагревании дают усадку, плавятся и стекают. Синтетические текстильные материалы в разной степени горючи, температу-

ра воспламенения, скорость горения и другие свойства при горении у них существенно отличаются.

Характеристики горючести синтетических волокон зависят от материалов, использованных при их изготовлении.

Все горящие материалы выделяют горячие газы, пламя, тепло и дым, что ведет к снижению уровня содержания кислорода. Основные газы, образующиеся при горении, – это двуокись углерода, окись углерода и водяной пар.

Зерновые культуры, сено, солома, являющиеся сырьем для низовых пожаров. Солома пшеничная, представляющая собой высушенные до влажности 6,55 % стебли пшеницы, хорошо горит. Теплота горения 17084 кДж/кг. Температура воспламенения 200 °С, самовоспламенения 310 °С. Солома склонна к химическому (под действием окислителей) и тепловому самовозгоранию: температура самонагрева 80 °С.

Микробиологическое самовозгорание пшеничной соломы не наблюдается из-за недостаточного содержания в ней углеводов (питательной среды для жизнедеятельности микроорганизмов), что препятствует саморазогреву до температуры разложения клетчатки. В противоположность пшеничной гороховая солома, содержащая около 20 % углеводов, склонна к микробиологическому самовозгоранию. Пожарная опасность хлеба, находящегося в валках, аналогична пожарной опасности соломы.

Пожарная опасность зерновых культур определяется их способностью к возгоранию от посторонних источников зажигания и к самовозгоранию. Зерно главным образом самовозгорается при хранении его во влажном состоянии в кучах и без достаточного проветривания. При нагревании до 270–300 °С зерно превращается в уголь, который воспламеняется при повышении температуры. Медленное горение и малая скорость распространения горения в толще зерна объясняются незначительным воздушным пространством внутри его массы, плотным строением и небольшой удельной поверхностью зерна.

Наиболее частыми причинами пожаров в период уборки урожая являются неосторожное обращение с огнем взрослых и детей (разведение костров, сжигание пожнивных остатков, курение и

т. д.), техническая неисправность уборочных машин и нарушение правил пожарной безопасности при их эксплуатации. Причинами пожаров могут также быть искры проходящих тепловозов, прямые удары молнии, замыкание или обрыв проводов линий высоковольтных электропередач.

Пожары на хлебных массивах распространяются очень быстро. При высоком и густом массиве зерновых культур, сильном ветре и засушливой погоде линейная скорость распространения пожара может достигать 8,33–9,66 м/с. При редкой и низкой растительности и отсутствии ветра скорость распространения пожара составляет 0,25–0,3 м/с.

Во время пожаров от разности температур потока воздуха иногда образуются завихрения – смерчи, которые перебрасывают огонь на большие расстояния через искусственные и естественные преграды (пропаханные полосы, дороги, речки).

При пожарах хлебных полей в период созревания и уборки огнем уничтожаются растущие, скошенные, уложенные в валки или копны злаки, а также сельскохозяйственная техника. Пожары хлебных массивов нередко распространяются на травяной покров степей, находящиеся вблизи кустарники, леса, строения. Степные или лесные пожары могут в свою очередь перейти на хлебные массивы. Большие площади, занимаемые зерновыми культурами, отдаленность их от населенных пунктов, отсутствие или отдаленность водоисточников, недостаточное количество средств связи нередко способствуют распространению пожаров на значительные площади и затрудняют их тушение.

Противопожарные мероприятия при уборке урожая состоят в том, что скошенную траву на полосах отчуждения железных и шоссейных дорог складывают в копны на расстоянии не менее 30 м от хлебных массивов.

В период подготовки к уборке урожая противопожарными мероприятиями являются усиление агитационно-массовой работы, обучение всех занятых уборкой правилам пожарной безопасности (ППБ), составление схематического плана противопожарной защиты и осмотр сельскохозяйственной техники.

Горюче-смазочные материалы в полевых условиях хранят на специальных площадках, очищенных от сгораемого мусора и опа-

ханных полосой шириной не менее 4 м, или на пахоте на расстоянии не менее 100 м от токов, стогов сена и соломы, хлебных массивов и не менее 50 м от всякого рода строений. Для уменьшения нагрева цистерн солнечными лучами их окрашивают белой краской, а бочки накрывают брезентом или укладывают под навесом для уменьшения нагрева от солнечных лучей. Опорожненные бочки сразу же убирают или складывают на расчищенных площадках на расстоянии не менее 20 м от полевого склада горючего.

Откупорку бочек с горючим производят с помощью специального омедненного ключа. Не рекомендуется закрывать бочки деревянными пробками. При перевозке легковоспламеняющихся и горючих жидкостей (ЛВЖ и ГЖ) используют только исправные металлические бочки или цистерны, надежно закрепляя их. Укладывают бочки или цистерны на деревянные прокладки пробками вверх.

Растительные смолы, канифоль. Растительные смолы и сосновая канифоль относятся к умеренно опасным веществам. Вдыхание паров канифоли может вызвать сложности с дыханием, физический контакт с ней – раздражение или аллергическую реакцию. Из-за того что канифоль довольно сильный раздражитель и аллерген, ее использование в качестве пищевой добавки (Е915, использовалась в основном в производстве жевательной резинки) запрещено в России и ЕС.

Канифоль воспламеняется от открытого огня и самовозгорается при температуре 321 °С. Пыль канифоли взрывоопасна.

Хранят канифоль вдали от нагревательных приборов, открытого огня, взрывоопасных и горючих веществ в помещении или на открытом воздухе, но под навесом. В качестве тары используют емкости из дерева, фанеры, картона, стали, полиэтилена.

Битум. Искусственный и природный битум благодаря своим свойствам нашел широкое применение в различных производствах. Его используют не только для благоустройства дорог, но и в лакокрасочном производстве, в качестве изоляционного материала и герметика.

Битум (горная смола) по виду напоминает твердую смолистую субстанцию темно-коричневого или черного цвета. Он содержит соединения серы, азота, металлов, кислорода. Битум отличается высоким сцеплением с различными покрытиями, поэтому используется в качестве связующего материала при строительных и ремонтных работах. Материалы, пропитанные им, становятся нечувствительными к влаге и пару.

Органическое вещество битума представляет собой смесь углеводов и их производных (неметаллических). В нем содержится 70–87 % углерода, 8–12 % водорода, 0,5–7 % серы, 0,2–12 % кислорода и до 2 % азота.

В зависимости от происхождения плотность битума колеблется в диапазоне 0,95–1,5 г/см³, теплоемкость лежит в диапазоне 1,8–1,97 кДж/кг·°С.

Вещество аморфно: являясь твердым материалом, при воздействии температуры 160–200 °С битум переходит в жидкое состояние. При охлаждении происходит процесс полимеризации битума, благодаря чему объекты, смоченные им, надежно склеиваются, а битум застывает, образуя непроницаемый слой. Вязкость битума напрямую зависит от температуры: на холоде он густеет очень быстро.

Битумы являются горючими веществами с температурой вспышки 220–240 °С и минимальной температурой самовоспламенения 300–368 °С.

Битум устойчив к действию воды и агрессивных веществ: щелочей, кислот, солевых растворов, но растворяется в ацетоне, бензоле и других растворителях.

Существует несколько разновидностей битума, но все они включают в свой состав:

- смолы (20–40 % от общего объема), которые улучшают сцепление с поверхностями;
- нефтяные масла (30–60 %), отвечающие за пластичность и вязкость;
- асфальтогеновые кислоты (до 3 %), необходимые для обеспечения липкости покрытия;

– асфальтены (10–40 %), придающие веществу твердость и тугоплавкость.

Битумы по методу их получения делятся на две группы – природные, извлекаемые как ископаемое из горных битумных пород, и искусственные. Битумы природные отличаются от нефтяных низким содержанием парафина и высоким – минералов.

Искусственный битум (технический) – это вторичный продукт нефтеперегонки. Гудрон, образующийся после отбора из исходного сырья топлива и смазки, подвергают нагреву или продуву, получая эластичный нефтяной битум с высоким показателем теплоустойчивости.

К группе природных битумов, доля которых в общем объеме потребления достигает 90 %, принадлежат:

- чистый битум, содержащий не более 10 % минеральных примесей;
- асфальтовые породы – известняки и доломиты;
- асфальтиты – высокоплавкие материалы;
- асфальты – смесь из минералов и асфальтового материала.

Используя вакуумную технологию переработки нефти, получают битум повышенной твердости с низким показателем вязкости. Крекингový битум повышенной хрупкости получают методом разложения нефти при высокой температуре.

Торфяной битум добывают из торфа при помощи органических растворителей. Его используют в производстве пластмасс, в медицине, литейной промышленности. Угольный битум получают из некоторых видов угля, также пользуясь органическими растворителями. Ценностью этого вида является выделение в дальнейшем смол – необходимой составляющей в производстве клеев, лаков, воска. Из-за повышенной канцерогенности данный вид битума применяется в дорожно-строительном деле только после дополнительной обработки.

Для транспортировки битума служат железно- и автодорожные цистерны, в которые горячий материал помещается способом герметичного налива. Это делается в целях профилактики возможного поражения обслуживающего персонала.

Материал огнеопасен, поэтому емкости проверяют на строгое соответствие стандартам. Хранят битумную смесь в цилиндрических емкостях, которые можно располагать как горизонтально, так и вертикально. При длительном хранении емкости оборудуют подогревом. Качество смеси остается неизменным, если она хранится неподвижно. Если есть циркуляция, то из-за окислительных процессов качество может снижаться.

При ликвидации возгорания нефтепродуктов использовать воду, огнетушащие вещества на ее основе запрещено. Жидкость не перекрывает доступ кислорода из-за своей высокой плотности, закипает, становится причиной выброса вредных газов. В результате площадь пожара увеличивается, нефтепродукты начинают гореть сильнее.

Каучук, резина и изделия из них. Каучуки – это натуральные или синтетические высокомолекулярные материалы (эластомеры).

Три главные характеристики всех каучуков – это эластичность, непроницаемость для воды и газа, электроизоляция.

Из каучуков путем вулканизации получают резины и эбониты.

Натуральный каучук – аморфное, способное кристаллизоваться твердое тело. Каучук, как и большая часть полимеров, в зависимости от температуры может быть в одном из трех состояний: высокоэластичном, вязкотекучем, стеклообразном.

При обычных температурных условиях каучук высокоэластичен. Его плотность 910–920 кг/м³.

Чистый каучук – это бесцветное высокомолекулярное соединение. Однако сырье натурального каучука или синтетические каучуки в своем многообразии редко бывают прозрачными. Цвет каучуковых веществ изменяется от белого до черного, а также они могут быть желтоватого, кремового, коричневого, красноватого и серого оттенков. Обилие цветов объясняется примесями или степенью окисления материала.

Каучук обладает упругостью, так как состоит из макромолекул, свернутых в клубки. При воздействии определенной силы клубки разматываются и вещество тянется, проявляя способность восстанавливать форму после деформации. Сжатие натурального

каучука сопровождается поглощением, растяжение – выделением тепла.

Каучук меняет агрегатное состояние при 120 °С – превращается в вязкую жидкость, размягчается и теряет эластичность.

Для каучука характерны хрупкость и стеклование. При охлаждении до –70 °С каучук становится хрупким и теряет эластичность. При хранении на воздухе каучуки постепенно теряют эластичность вследствие окисления по кратным связям.

Натуральный каучук имеет сладковато-приторный запах, синтетический каучук запаха не имеет. При плавлении и горении каучука ощущается резкий запах.

Резина – это эластичное вещество, получаемое из каучука путем вулканизации. Исходно природные каучуки слишком чувствительны к перепаду температур. По степени вулканизации резина бывает:

- мягкая (1–3 % серы);
- полутвердая;
- твердая (более 30 % серы);
- эбонит (высоковулканизированный каучук с содержанием серы 30–50 %).

Эбонит, в отличие от других резин, не проявляет высокую эластичность при обычных температурах и больше похож на твердую пластмассу. От натуральных каучуков резина отличается большей химической и температурной стойкостью.

Физические свойства резины:

- плотность около 1200 кг/м³;
- модуль упругости при малых деформациях $E = 1–10$ МПа;
- коэффициент Пуассона $\mu = 0,4–0,5$;
- соотношение модуля упругости и модуля сдвига G : $E = 3G$.

Теплотворная способность резины примерно в два раза выше, чем других твердых горючих материалов. Так, например, теплотворная способность резины составляет 17,9–106 кДж, а древесины сосны – 8,6–106 кДж. Многие виды резины при горении размягчаются и текут, способствуя тем самым быстрому распространению пожара.

Из всех видов каучуков натуральный каучук наиболее пожароопасен. Он имеет сравнительно низкую температуру самовоспламенения (129 °С). Разложение каучука при температуре выше 250 °С сопровождается выделением различных газообразных продуктов. Температура самовоспламенения этих газов примерно 260 °С, что способствует образованию взрывоопасных концентраций продуктов разложения и при определённых условиях может повлечь за собой взрыв. При горении каучук плавится и растекается. Температура горения может достигать 1500–1700 °С. Пламя яркое, коптящее, характеризуется большим тепловым излучением. Резина из синтетического каучука ведет себя аналогично, но температура, при которой она начинает быстро разлагаться, несколько выше.

Горящие каучуки выделяют газы, теплоту, пламя и дым, при этом образуются продукты сгорания, воздействие которых может привести к интоксикации или смерти. Горящая резина выделяет плотный черный жирный дым, содержащий два токсичных газа – сероводород и двуокись серы. Оба газа опасны, так как в определенных условиях их вдыхание может привести к смерти. Синтетический каучук в процессе горения выделяет токсичные газы, а также огромное количество жирной сажи, что делает невозможным проведение эвакуации или спасательных работ во время пожара. Ведь хотя у спасателей и есть кислородные аппараты, их нет у людей, находящихся в помещении. Кроме того, жирная сажа, оседая на масках, ослепляет спасателей. В таблице 1.4 [1] представлены характеристики горючести некоторых синтетических видов каучука.

Таблица 1.4 – Характеристики горючести некоторых синтетических видов каучука

Наименование каучука	Группа горючести	Температура воспламенения, °С	Температура самовоспламенения, °С	Примечание
Натуральный	Горючий	129	375	–
Изопреновый	Горючий	290	340	–
Бутадиеннит-	Горючий	305–316	406–445	–

рильный				
Хлоропрено- вый найрит	Горючий	250	475	Тлеет при темпера- туре вос- пламене- ния
Фторкаучук	Трудно- горючий	–	536	–
Этиленпропи- лендиеновый	Горючий	–	435	–

Различные виды пластмасс, получаемых путем органического синтеза из углеводородного сырья. Пластмассы (пластики) – материалы, обязательным компонентом которых являются полимеры. В период формования изделий полимер находится в вязкотекучем или высокоэластичном состоянии, а в готовых материалах и изделиях – в твёрдом состоянии. Кроме полимеров, в состав большинства пластмасс входят наполнители, пластификаторы, красители и специальные добавки.

В настоящее время пластмассы заняли заметное место во всех отраслях, в том числе и в строительстве. Несмотря на значительно более высокую стоимость, они оказались конкурентоспособными по отношению к традиционным строительным материалам. Основная причина этого заключается в их высокой технологичности. Они легко перерабатываются в самые различные материалы и изделия, из которых в свою очередь чрезвычайно просто получать готовые конструкции.

У пластмасс довольно необычный набор свойств (как положительных, так и отрицательных):

- высокая прочность при малой плотности (при средней плотности менее 1500 кг/м^3 , а у газонаполненных пластмасс уникально низкая плотность $50\text{--}10 \text{ кг/м}^3$);
- низкий (в 10 и более раз), чем у традиционных материалов, модуль упругости и соответственно высокая деформативность; заметная ползучесть (развитие деформаций при длительном воздействии нагрузок);
- высокая износостойкость при малой поверхностной твердости;

- водостойкость, водонепроницаемость и универсальная химическая стойкость (к кислотам, щелочам, растворам солей);
- невысокая теплостойкость (в основном 100–200 °С; для некоторых пластмасс 300–350 °С) и зависимость механических свойств от температуры;
- декоративность – способность окрашиваться в яркие тона и принимать нужную текстуру поверхности;
- хорошие электроизоляционные свойства и склонность к накоплению статического электричества;
- склонность к старению (особенно под действием УФ-излучения и кислорода воздуха);
- горючесть, усугубляемая токсичностью продуктов горения;
- экологическая проблемность пластмасс.

В состав пластмасс входят следующие основные компоненты: полимер, наполнитель, пластификатор, краситель и специальные добавки.

Полимер выполняет роль связующего и определяет основные свойства пластмассы.

Наполнитель уменьшает расход полимера и придает пластмассе определенные свойства.

По виду и структуре наполнители могут быть порошкообразные (мел, тальк, древесная мука), грубодисперсные (стружка, песок, щебень), волокнистые (стекловолокно, целлюлозные волокна и т. п.), листовые (бумага, древесный шпон и т. п.). Волокнистые и листовые наполнители создают армирующий эффект, существенно повышая прочность и модуль упругости пластмасс. Так, стеклопластики, углепластики, бумажно-слоистые пластики очень прочные и легкие конструкционные материалы. Пластмассы могут быть наполнены воздухом (до 90–95 % по объему). Такие материалы, называемые пенопластами, обладают очень высокими теплоизоляционными свойствами.

Пластификаторы – вещества, повышающие эластичность пластмасс. Например, жесткий поливинилхлорид в линолеуме пластифицирован слаболетучими вязкими жидкостями (диоктилфталатом, трикрезилфосфатом и др.). Они, проникая между молекулами полимера, повышают их подвижность. Это делает материал

пластичным. Пластификаторы также облегчают переработку пластмасс, снижая температуру перехода в вязкопластичное состояние.

Пигменты, применяемые в пластмассах, могут быть как минеральные, так и органические. Чтобы пластмасса длительно сохраняла цвет, от пигментов требуется в основном светостойкость, так как полимеры, будучи сами химически инертными, защищают пигменты от других агрессивных воздействий.

Стабилизаторы и антиоксиданты – необходимые компоненты многих пластмасс, так как полимеры под действием солнечного света и кислорода воздуха стареют (происходит деструкция полимера и окислительная полимеризация), что приводит к потере их эксплуатационных свойств и разрушению.

Отвердители и вулканизаторы используются в тех случаях, когда необходимо произвести отверждение жидких олигомеров (например, отверждение эпоксидной смолы аминными отвердителями) или сшивку макромолекул термореактивного полимера (например, вулканизация каучука серой, отверждение фенолформальдегидных смол уротропином). В любом случае происходит укрупнение молекул исходных продуктов с образованием пространственных сеток с помощью низкомолекулярных веществ. В ряде случаев отвердителями могут служить кислород или влага, содержащиеся в воздухе.

Пластмассы относятся к сгораемым материалам, но процесс их горения имеет некоторые отличия от горения других материалов. Например, пластмассы нагреваются с разной скоростью, меняют свое агрегатное состояние при нагревании (жидкое, газообразное), выделяют токсичные и пламягасящие газы, образуют негорючий скелет из наполнителей углеродного остатка и т. п.

Основной горючий компонент пластмасс – полимеры. Механизм их горения довольно сложен и изучен неполно. Горение обусловлено выделением летучих компонентов, реакциями термического разложения (термоокислительной деструкции), реакциями пиролиза (разложение без доступа воздуха), физической деструкцией (отделение полимера от наполнителей) и другими процессами.

ми. Кроме полимера, источником горения пластмасс могут быть органические наполнители (древесная мука, шпон, бумага, ткани).

Разнообразная номенклатура и свойства пластмасс затрудняют систематизацию сведений об их горючести, поэтому данные приводятся лишь для пластмасс, наиболее часто применяемых в промышленности.

При оценке пожарной опасности пластмасс определяют группу возгорания (горючести) по ГОСТ 17088-71 и учитывают требования противопожарных норм проектирования зданий и сооружений. Определяют также температуру воспламенения, самовоспламенения, тления; склонность к самовозгоранию (тепло- и звукоизоляционных материалов); распространение огня по поверхности (облицовочных материалов); дымовыделение и каплеобразование. Кроме того, принимают во внимание теплотворную способность пластмасс и выделение из них токсичных веществ при термическом

разложении. Многие пластмассы обладают повышенной (до 42 МДж/кг) теплотворной способностью. Например, 1 кг угля выделяет при горении 30–32 МДж, а древесина и продукты на ее основе (фанера, древесно-стружечные плиты) – 16–17 МДж.

К показателям пожарной опасности пластмасс относятся изменение их физико-механических свойств при высокой температуре и деформируемость под нагрузкой. Так, величина модуля упругости пластмасс при нагревании значительно снижается, что может привести к уменьшению механической прочности конструкции.

Другой важный показатель – скорость распространения пламени по поверхности. Эта характеристика особенно важна для облицовочных материалов и обшивок панелей, например декоративных бумажно-слоистых пластиков, стеклопластиков, древесных плит, облицованных пленками, и т. п. Так, скорость распространения пламени по поверхности бумажно-слоистого пластика зависит от его толщины и вида основы, на которой он укреплен. В случае применения тонких (0,5 мм) пластиков распространение пламени замедляется по сравнению с листами толщиной 2 мм. Важную

роль играет и материал основы. Например, при наклейке пластика толщиной 2 мм на огнезащитную плиту толщиной 24 мм пламя распространяется медленнее, чем в случае крепления к деревянной решетке.

К особенностям поведения некоторых пластмасс при пожаре (например, полистирольных облицовочных листов, пенополистирола) относится разбрызгивание горящих капель расплавленного полимера и возникновение новых источников возгорания. Это следует учитывать при проектировании интерьера общественных и жилых зданий, бытовых приборов и различных конструкций.

Пониженной горючестью обладают поливинилхлоридные пластмассы (пленки, облицовки, покрытия, листы и т. п.), применяемые для обшивки стен, оболочек пневматических конструкций, облицовки панелей.

Многие пластмассы теряют свои эксплуатационные свойства уже в начальной стадии нагревания. Так, органическое стекло (полиметилметакрилат), из которого изготавливают световые колпаки промышленных зданий и светопрозрачные панели ограждения, сохраняет конструкционные свойства только до 90 °С. При 125–150 °С его несущая способность теряется, а при 200–220 °С материал плавится. Винипласт размягчается при 65 °С, а при 40 °С его прочность уменьшается вдвое. Полиуретановый заливочный пенопласт горюч и допускает нагревание до 170 °С. Поэтому для конструкций применяют огнезащищенный самозатухающийся пенополиуретан ППУ-304-Н. К трудносгораемым относятся также фенольные (пенопласт ФРП-1) и кремнийорганические пенопласты.

Пластмассы, способные длительно выдерживать температуру 200 °С и выше, относят к термостойким. Это свойство достигается определенными условиями синтеза полимеров, применением огнезащитных добавок и другими методами.

Можно выделить пять способов снижения горючести пластмасс:

- 1) введение минеральных наполнителей, способных выдерживать высокие температуры (1100–2000 °С);

2) введение веществ, плавящихся при температурах пожара и образующих негорючие защитные пленки, прекращающие доступ воздуха к горящему участку материала;

3) введение соединений, выделяющих при повышенной температуре газы, не поддерживающие горение;

4) модифицирование полимеров неорганическими соединениями и радикалами;

5) синтез полимеров с высокой энергией связи в цепях, сопротивляющихся термораспаду, обладающих минимальной теплотой сгорания.

Наполнение полимеров негорючими материалами полезно тем, что наполнитель разбавляет горючие компоненты в единице объема или поверхности, снижая скорость горения и количество выделяемого тепла. К таким наполнителям относятся пылевидный асбест, графит, каолин, оксиды цинка и сурьмы, аммонийные соли и галогенсодержащие соединения. Снижение горючести зависит от степени наполнения. Например, 60 % оксида сурьмы, добавленные в полимерные краски, делают их практически негорючими.

Способностью плавиться и образовывать защитные пленки при высоких температурах обладают соединения фосфора, силикаты, бораты. Эти добавки используют в технологии лакокрасочных покрытий. Особенно эффективны соединения, которые наряду с фосфором содержат галоген, например трихлорэтилфосфат, бензилфосфаты и др. Фосфорсодержащие добавки при плавлении способны диффундировать к поверхности. Их защитные свойства зависят от температуры плавления.

Способность пластмасс выделять при пожаре газы, не поддерживающие горение, достигается введением в полимеры галогенов или соединений, выделяющих диоксид углерода, аммиак, азот. Многие полимеры сами имеют галоген в структуре (поливинилхлорид, перхлорвинил, хлоркаучук, хлорированные полиэферы). Горючесть заметно снижается, если полимер или пластмасса содержит не менее 20 % хлора или 5 % брома от массы полимера. К бромсодержащим добавкам относятся пентабромэтан, тетрабромбутан, винилбромид. Добавление азотсодержащих сульфенамидов

в количестве 0,5–3 % снижает долю вводимых галоидов до 0,1–8 %.

Модифицирование и направленный синтез полимеров с целью снижения их горючести проводятся путем образования соединений, содержащих атомы алюминия, титана, бора, фосфора, кремния. Фосфорорганические и кремнийорганические полимеры широко применяют в качестве малогорючих связующих в красках, лаках, клеях, пластиках и пропиточных составах для огнезащиты древесины. Их термостойкость обусловлена большой энергией связи элементов, образующих полимер.

Для снижения горючести пластмасс в них вводят гидратированные соединения (гидратированный оксид алюминия, соединения бора и т. д.). Эти добавки, распадаясь, поглощают тепло и выделяют воду, ограничивая интенсивность горения. Однако в большом количестве они ухудшают физические свойства полимера. Эффективны такие добавки, как диоксид сурьмы, трикрезилфосфат, арилфосфаты и др.

Предотвратить горение пластмасс огнезащитными добавками полностью не удается, но они ограничивают распространение пламени, замедляют горение, гасят пламя после удаления источника огня. Быстрота затухания пластмасс зависит, кроме того, от формы конструкционного элемента, его размеров, времени действия огня и т. д. В дополнение к способам снижения горючести огнестойкость элементов из пластмасс повышают, покрывая их теплоотражающими металлическими экранами, теплоизолирующими или вспучивающимися материалами.

Чтобы добавки были эффективны, они должны совмещаться с основным полимером. Полярные добавки, в частности, хорошо совмещаются с полярными полимерами. При выборе добавок необходимо учитывать также возможность их взаимодействия с другими компонентами пластмасс – наполнителями, пластификаторами, катализаторами. Добавки могут изменить кинетику отверждения, снизить атмосферостойкость пластмасс, так как сравнительно легко гидролизуются.

Количество вводимых добавок зависит от природы полимера и побочных действий самих добавок. В частности, для пластмасс на основе галогенсодержащих полимеров (поливинилхлорид) концентрации галогенсодержащих добавок уменьшают. Некоторые огнезащитные добавки одновременно обладают пластифицирующими свойствами (триметил-, триэтил-, трибутил- и трикрезил-фосфаты), что требуется учитывать в составах эпоксидных, винилхлоридных и других пластмасс.

Огнезащитное действие различных минеральных солей – фосфатов, боратов, сульфатов, карбонатов, галогенидов, перфторборатов, солей аммония, металлоаммиачных – основано на взаимодействии летучих продуктов деструкции полимера с указанными соединениями и с кислородом воздуха.

Горючесть поливинилхлорида, пенополиуретана, полиметилметакрилата, полиэфигов, полистирола также уменьшают соединениями хлора, брома, фосфора и сурьмы. В полиуретаны и полистиролы вводят эпоксиэтанполифосфаты (1–50 % по массе).

Самозатухание полиэтилена достигается добавкой смеси хлорированного парафина и диоксида сурьмы. Полиметилметакрилат, целлюлозные полимеры, эпоксидные и полиэфирные смолы защищают от горения галогенсодержащими алкенилзамещенными олефинами (1,5–20 % по массе).

Один из простых способов снижения горючести пенопластов – пропитка в растворе антипирена до 6–25 %-го поглощения. Антипиреном служат продукты взаимодействия аминов или аммиака с кислотными эфирами фосфорной кислоты и алифатических многоатомных спиртов.

Снижение горючести пластмасс (листовых, теплоизоляционных) достигается также добавлением в них 2–95 % молотого графита, предварительно обработанного кислотами. При горении антипирированных этим способом материалов происходит вспучивание графита с увеличением объема до 40 раз. Образующийся защитный слой препятствует распространению пламени.

Для повышения огнестойкости светопрозрачных пленок пневматических конструкций разработаны светопрозрачные галоген- и фосфорсодержащие антипирирующие добавки. Используют,

например, дифенилхлорид, хлорированный парафин, тетрафторфталевый ангидрид, тетрахлорбисфенол, фосфорные соединения (трифенилфосфат или триалкилфосфат).

Большое внимание уделяется снижению горючести стеклопластиков, так как эти материалы находят самое широкое применение в строительных конструкциях. Воспламенение стеклопластиков, изготовленных на эпоксидных и полиэфирных связующих, происходит при температуре 600–700 °С. После продолжительного действия на них открытого огня они сами загораются и дают сильную копоть. Для уменьшения горючести стеклопластиков в полиэфирную или эпоксидную смолу вводят 10 % триоксида сурьмы, хлорпарафин и другие пламягасящие хлорпроизводные. В полиэфирную смолу, кроме того, вводят многофункциональные соединения, содержащие азот. В некоторых случаях стеклопластики содержат в небольших количествах каолин, кварцевую муку или мел, повышающие температуру воспламенения и гасящие пламя при удалении источника огня.

Активные металлы. Щелочные металлы – представители химически активных неорганических веществ: калий, натрий, литий, цезий, рубидий, франций. Их широко используют в быту, технике, различных промышленных и научных областях, производстве других металлов и сплавов; в источниках тока; аккумуляторах; в противогазах и дыхательных аппаратах; в оптических приборах; оружейных прицелах ночного видения; в составе лекарственных средств; в роли катализаторов химических процессов. Изотопы цезия входят в состав средства для стерилизации медицинских инструментов. Соединения рубидия используют не только в химической, но и в атомной промышленности.

Металлы этой группы очень опасны, так как способны воспламеняться просто от контакта с водой или кислородом воздуха, поэтому работать с ними необходимо очень осторожно и хранить в особых условиях.

Результат воздействия воды – гидроксиды. Они также растворимы, потому называются щелочами.

Щелочная группа представлена на планете по-разному.

Самые распространенные элементы – натрий и калий.

Литий, рубидий, цезий причислены к редким и рассеянным.

Самым редким щелочным металлом является франций. По редкости этот радиогенный материал – второй на планете: суммарный объем в земной коре не превышает трети килограмма.

Из-за повышенной активности щелочные металлы в природе не встречаются, а лишь как соединения с другими элементами.

Поставщиками натрия и калия являются:

– хлорид натрия – обычная каменная соль. Ее содержит вода морей и океанов;

– глауберова соль;

– соли калия, находящиеся в почве.

Металлы входят в структуру ряда минералов. Это в основном алюмосиликаты: альбит – натриевый; ортоклаз (полевой шпат) – калийный.

Для получения щелочных металлов используют несколько способов.

- Электролиз. Материалом служат расплавы хлоридов (или других галогенидов) либо гидроксиды металлов. Конечным продуктом становятся водород и щелочи.

- Восстановление из бромида, хромата либо хлорида металла. Восстановителями выступают магний, цирконий, кальций, кремний. Процесс протекает в вакууме при температурах порядка 1000 °С. Натрий восстанавливают из карбоната. Ингредиенты: уголь, известняк, температура 990 °С. Для промышленных нужд синтезируют гидроксид из крепкого раствора поваренной соли.

Щелочь хранят в пластиковой таре, так как она может разъедать стекло или фарфор.

Тара должна герметично закрываться, иначе щелочь впитывает влагу из воздуха, тем самым теряя свои свойства.

Чтобы щелочь лучше хранилась, ее фасуют небольшими партиями.

Часто щелочь хранят в виде раствора. Металлы щелочного сегмента имеют общие и оригинальные физические и химические свойства:

- мягкость. Любой (кроме лития) легко режется;

- легкость. Плотность лития, натрия, калия меньше единицы. Они не тонут в воде;

- серебристо-белый цвет. Только цезий наделен желтоватостью на серебристом фоне;

- металлический отблеск.

Оксиды этой группы реагируют с водой, кислотами, их оксидами. У каждого свой цвет. Устойчивость и цветность оксидов щелочных элементов связана с размером атома.

Главная особенность щелочной группы – чрезмерная химическая активность.

- Разогретые щелочные элементы реагируют с азотом, кремнием, галогенами, серой, фосфором, углеродом. Результат – соответствующие продукты (галогениды, сульфиды, карбиды, силициды, др.).

- При нагревании с другими металлами образуются полуметаллы.

- На воздухе эти металлы сгорают.

- При взаимодействии металлов с водой выделяется водород, возможен взрыв. Окраска пламени щелочных металлов представлена в таблице 1.5 [2].

Таблица 1.5 – Окраска пламени щелочных металлов

Щелочной металл	Цвет пламени
Li	Красно-пурпурный
Na	Жёлтый
K	Фиолетовый
Rb	Буро-красный
Cs	Фиолетово-красный

Все щелочные металлы бурно реагируют с водой. Процесс сопровождается водородным фонтаном, затем пламенем, взрывом. Окраска пламени соединениями щелочных металлов представлена в таблице 1.6 [2].

Таблица 1.6 – Окраска пламени соединениями щелочных металлов

Формула кислородного соединения	Цвет
Li_2O	Белый
Na_2O	Белый
K_2O	Желтоватый
Rb_2O	Жёлтый
Cs_2O	Оранжевый
Na_2O_2	Светло-жёлтый
KO_2	Оранжевый
RbO_2	Тёмно-коричневый
CsO_2	Жёлтый

Щелочные металлы очень опасны, способны воспламеняться и взрываться просто от контакта с водой или воздухом. Многие реакции протекают бурно, поэтому работать с ними допускается только после тщательного инструктажа, с применением всех мер предосторожности, в защитной маске и защитных очках.

Растворы калия, натрия и лития в воде являются сильными щелочами (гидроксиды калия, натрия, лития); контакт с кожей приводит к глубоким болезненным ожогам. Попадание щелочей даже низкой концентрации в глаза может привести к слепоте. Реакции с кислотами, аммиаком, спиртами проходят с выделением пожаро- и взрывоопасного водорода.

Щелочные металлы хранят под слоем керосина или вазелина в герметичных емкостях. Манипуляции с чистыми реактивами проводят в аргоновой атмосфере.

Необходимо тщательно следить за утилизацией остатков после работы с щелочными металлами. Все остатки металлов предварительно должны быть нейтрализованы.

Алюминий и его пожароопасные свойства. Алюминий – горючий металл, атомная масса 26,98; плотность 2700 кг/м^3 , температура плавления $660,1 \text{ }^\circ\text{C}$; температура кипения $2486 \text{ }^\circ\text{C}$; теплота сгорания 31087 кДж/кг .

Алюминиевая стружка и пыль могут загораться при местном действии малокалорийных источников зажигания (пламени спички, искры и др.). При взаимодействии алюминиевого порошка, стружки, фольги с влагой образуется оксид алюминия и выделяется большое количество тепла, приводящее к их самовозгоранию при скоплении в кучах. Этому процессу способствует загрязненность указанных материалов маслами. Выделение свободного водорода при взаимодействии алюминиевой пыли с влагой облегчает ее взрыв. Температура самовоспламенения образца алюминиевой пыли дисперсностью 27 мкм составляет 520 °С; температура тления – 410 °С; нижний концентрационный предел распространения пламени – 40 г/м³; максимальное давление взрыва – 1,3 МПа; скорость нарастания давления средняя – 24,1 МПа/с, максимальная – 68,6 МПа/с.

Предельная концентрация кислорода, при которой исключается воспламенение аэрозвеси электрической искрой, 3 % объема. Осевшая пыль пожароопасна. Температура самовоспламенения 320 °С. Алюминий легко взаимодействует при комнатной температуре с водными растворами щелочей и аммиака с выделением водорода. Смешивание алюминиевого порошка с щелочным водным раствором может привести к взрыву. Энергично реагирует со многими металлоидами. Алюминиевая стружка горит, например, в броме, образуя бромид алюминия. Взаимодействие алюминия с хлором и бромом происходит при комнатной температуре, с йодом – при нагревании. При нагревании алюминий соединяется с серой. Если в пары кипящей серы всыпать порошок алюминия, то он загорается. Сильно измельченный алюминий вступает в реакцию с галоидированными углеводородами. Присутствующий в небольшом количестве хлорид алюминия, образующийся в процессе этой реакции, действует как катализатор, ускоряя реакцию, в ряде случаев приводящую к взрыву. Такое явление наблюдается при нагревании порошка алюминия с хлористым метилом, четыреххлористым углеродом, смесью хлороформа и четыреххлористого углерода до температуры около 150 °С.

Алюминий в виде компактного материала не взаимодействует с четыреххлористым углеродом. Смешивание алюминиевой пыли с некоторыми хлорированными углеводородами и спиртом приводит к самовозгоранию смеси. Смесь алюминиевого порошка с оксидом меди, оксидом серебра, оксидом свинца и особенно диоксидом свинца горит со взрывом. Смесь нитрата аммония, алюминиевого порошка с углем или нитросоединениями – взрывчатое вещество. Средства тушения: сухой песок, глинозем, магнетитовый порошок, асбестовое одеяло. Применять воду и огнетушители запрещается.

В чистом виде алюминий в природе не встречается, потому что очень быстро окисляется кислородом воздуха с образованием прочных оксидных плёнок, защищающих поверхность от дальнейшего взаимодействия.

В качестве конструкционного материала обычно используют не чистый алюминий, а разные сплавы на его основе, которые характеризуются сочетанием прочности, хорошей пластичности, свариваемости и коррозионной стойкости. Кроме того, эти сплавы отличаются высокой вибростойкостью.

Неметаллические неорганические вещества. Неметаллы в периодической системе расположены справа от диагонали «бор – астат». Это элементы главных подгрупп III, IV, V, VI, VII, VIII групп. К неметаллам относятся бор, углерод, кремний, азот, фосфор, мышьяк, кислород, сера, селен, теллур, водород, фтор, хлор, бром, йод, астат, а также благородные газы: гелий, неон, криптон, ксенон, радон.

Среди неметаллов два элемента – водород и гелий – относятся к s-семейству, все остальные принадлежат к p-семейству.

На внешнем электронном слое у атомов неметаллов находится различное число электронов: у атома водорода – один электрон ($1s^1$), у атомов гелия – два электрона ($1s^2$), у атома бора – три электрона ($2s^2 2p^1$).

Элементы-неметаллы образуют простые вещества, которые при обычных условиях существуют в разных агрегатных состояниях:

– газообразном (гелий, неон, криптон, ксенон, радон, водород, кислород, азот, фтор, хлор);

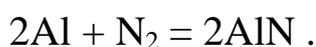
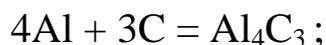
– жидком (бром);

– твердом (йод, углерод, кремний, фосфор и др.).

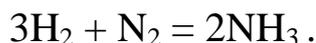
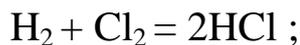
Семь элементов-неметаллов образуют простые вещества, существующие в виде двухатомных молекул (H_2 , O_2 , N_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2).

Кристаллические решетки металлов и твердых веществ-неметаллов отличаются между собой. Атомы металлов образуют плотно упакованную кристаллическую структуру, в которой между атомами существуют ковалентные связи. В кристаллической решетке неметаллов, как правило, нет свободных электронов. В связи с этим твердые вещества-неметаллы, в отличие от металлов, плохо проводят тепло и электрический ток, не обладают пластичностью.

Неметаллы могут действовать как окислители. Окислительные свойства неметаллов проявляются в первую очередь при их взаимодействии с металлами. Например:



Все неметаллы играют роль окислителя при взаимодействии с водородом. Например:



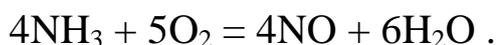
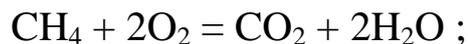
Любой неметалл выступает в роли окислителя в реакциях с теми неметаллами, которые имеют более низкую электроотрицательность. Например:



В этой реакции сера – окислитель, а фосфор – восстановитель, так как электроотрицательность фосфора меньше электроотрицательности серы.

Окислительные свойства неметаллов проявляются в реакциях с некоторыми сложными веществами. Важно отметить окисли-

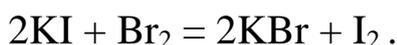
тельные свойства кислорода в реакциях окисления сложных веществ:



Не только кислород, но и другие неметаллы (фтор, хлор, бром и другие) могут играть роль окислителя в реакциях со сложными веществами. Например, сильный окислитель Cl_2 окисляет хлорид железа (II) в хлорид железа (III):

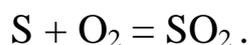
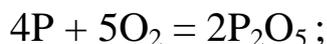


На разной окислительной активности основана способность одних неметаллов вытеснять другие из растворов их солей. Например, бром как более сильный окислитель вытесняет йод в свободном виде из раствора йодида калия:



Неметаллы (кроме фтора) могут проявлять и восстановительные свойства. При этом электроны атомов неметаллов смещаются к атомам элементов-окислителей. В образующихся соединениях атомы неметаллов имеют положительные степени окисления. Высшая положительная степень окисления неметалла обычно равна номеру группы.

Все неметаллы выступают в роли восстановителей при взаимодействии с кислородом, так как электроотрицательность кислорода больше электроотрицательности всех других неметаллов (кроме фтора):

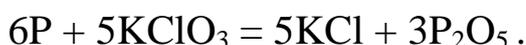


Многие неметаллы выступают в роли восстановителей в реакциях со сложными веществами-окислителями:

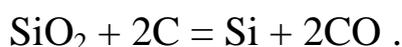
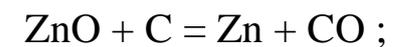
– с кислотами-окислителями:



– с солями-окислителями:



Наиболее сильные восстановительные свойства имеют углерод и водород:



Таким образом, практически все неметаллы могут выступать как в роли окислителей, так и в роли восстановителей. Это зависит от того, с каким веществом взаимодействует неметалл.

Пожарная опасность волокон. В текстильной промышленности используют разнообразные волокнистые материалы, которые по своему происхождению делятся на природные и химические. В качестве сырья для прядильных фабрик применяют хлопковые, льняные, конопляные, пенько-джутовые, шерстяные, шелковые, искусственные (вискозное, ацетатное) и синтетические (капроновое, лавсановое и др.) волокна. Искусственные и синтетические волокна часто используют в смеси с хлопком для повышения прочности, уменьшения сминаемости и улучшения потребительских качеств вырабатываемых тканей.

Природные волокна представляют собой органические легкогорючие вещества, пожарная опасность которых определяется количественным содержанием в них целлюлозы. Так, в состав льняного волокна входит до 83 % целлюлозы, в состав пеньки – до 79 % целлюлозы, а хлопок по составу представляет собой почти чистую целлюлозу (90–94 %). Волокнистые материалы растительного происхождения состоят из отдельных волокон, имеющих пустотные каналы, образованные после высыхания клеточного сока и заполненные воздухом. Это способствует их окислению, горению даже без доступа воздуха извне (при помещении кип в диоксид углерода или погружении в воду). Имея развитую поверхность и поры, заполненные воздухом, волокно загорается от малокалорийных источников зажигания (механических искр, образующихся при работе двигателей внутреннего сгорания, и т. д.). Чем больше поры в строении вещества, тем более оно опасно. Так, хлопок, имея самые большие поры (каналы), легче загорается и интенсивнее горит, чем другие волокнистые вещества.

Волокнистые вещества животного происхождения ввиду отсутствия пор загораются труднее, они менее опасны в пожарном отношении, чем волокнистые материалы растительного происхождения.

При нагревании природных волокон до 130 °С начинается процесс их разложения, сопровождающийся выделением газообразных веществ, а при температуре 280 °С происходит обугливание. Температура самовоспламенения волокон около 400 °С. Длительное нагревание приводит к их самовоспламенению уже при температуре 200 °С.

Вымоченные и высушенные стебли льна и конопли (треста), подвергающиеся механической обработке, могут самовоспламениться при температуре 250–280 °С. Теплота горения тресты 17472 кДж/кг, скорость горения ее в разрыхленном состоянии 0,15 м/с.

При механической обработке тресты получается до 75 % отходов (костра), которые состоят в основном из целлюлозы. Теплота горения костры 20900 кДж/кг. Она имеет примерно ту же температуру воспламенения и самовоспламенения, что и треста. Пыль костры в смеси с воздухом способна образовывать взрывоопасные концентрации. Отложения сухой пыли горят со скоростью до 0,19 м/с.

Хлопок легко загорается от искры и теплоты местного нагрева. Его теплота горения 17347 кДж/кг. Горение сопровождается выделением большого количества дыма. Разрыхленный хлопок горит быстрее уплотненного; его скорость горения при отсутствии движения воздуха находится в пределах 0,1–0,15 м/с. При высоких степенях уплотнения огонь внутрь кип не проходит, так как воздуха в этом случае там очень мало. Температура воспламенения хлопка 210 °С. Он склонен к тепловому и химическому (при действии окислителей, азотной и серной кислот) самовозгоранию. Температура его самонагревания 120 °С; температура тления 205 °С. Растительные масла, попадая на волокна льна, конопли, хлопка и их отходы, легко окисляются, вызывая их самовозгорание.

Базы и склады волокнистых материалов в зависимости от количества хранимого сырья делятся на 4 разряда: малые (не более 7 тыс. т волокон); средние (не более 14 тыс. т); большие (не более 28 тыс. т); сверхразрядные (свыше 28 тыс. т.).

Особенность пожарной опасности складов волокнистых материалов – наличие большого количества легкогорючего материала, легкость его воспламенения, быстрота распространения огня и трудность тушения, если огонь проник внутрь штабеля волокнистых материалов, хранящихся в кипах.

Источниками зажигания на складах волокнистых материалов являются искры автомобилей, тракторов, паровозов, сварочного и производственного оборудования; тепловые проявления молнии, неисправного электрооборудования, а также открытый огонь при нарушениях правил пожарной безопасности.

Пожарно-профилактические мероприятия на складах волокнистых материалов и веществ направлены на устранение источников зажигания и успешную ликвидацию возможных пожаров. В закрытых складах спрессованные кипы хлопка, лубяных культур, шерсти, шелка, синтетических волокон укладываются в штабели, между которыми напротив ворот устраивают продольный и поперечные проходы шириной, равной ширине ворот, но не менее 2 м.

Предотвращение загорания от искр и других внешних источников огня достигается изоляцией штабелей от внешней среды, для чего они на открытых площадках и под навесами укрываются брезентами (под навесами – с боков). В жаркую погоду и в условиях опасности переброса огня брезенты смачиваются водой.

На закрытых складах применяют только пылеводонепроницаемые светильники. Штабели укладывают такой высоты, чтобы их вершины отстояли от конструкций перекрытия и от светильников на расстоянии не менее 1 м. Проводку выполняют только в стальных трубах. Выключатели располагают вне помещения у входа.

Пожарная опасность зерна и муки. Теплопроводность и теплоемкость зерна зависят от его пористости и влажности. Пористостью называется объем межзернового пространства, выраженный в процентах к общему объему зерна. Пористость зерна нормальной влажности находится в зависимости от его вида и колеблется от

35 % для гречихи до 68 % для овса. Нагревание зерна свыше 100 °С вызывает выделение летучих компонентов и обугливание, при температуре 350 °С зерно загорается. Из-за относительно небольшой пористости зерновой массы и, следовательно, недостатка кислорода горение зерна протекает в виде тления, в основном по поверхности массы с температурой около 700 °С. Во взвешенном состоянии зерно горит интенсивнее. Температура горения при этом достигает 900–1000 °С. Из-за малой теплопроводности и теплоемкости зерновая масса при горении прогревается вглубь медленно, что в определенных условиях может привести к самозатуханию пожара.

При хранении зерна вследствие жизнедеятельности микроорганизмов в глубине зерновой массы может иметь место процесс саморазогрева и аккумуляции тепла. Но из-за недостатка кислорода воздуха температура очага саморазогрева обычно не достигает температуры самовоспламенения зерна.

Транспортировка и обработка зерна сопровождаются выделением значительного количества зерновой и мучной пыли. В зависимости от размеров частиц пыль может находиться во взвешенном состоянии (аэрозоль) и осевшем (аэрогель). Величина частиц колеблется от 0,5 до 250 мкм. Зерновая пыль, образующаяся при очистке зерна от примесей и оболочек, имеет наиболее крупные частицы. Мучная пыль более дисперсна, чем зерновая, и поэтому более опасна в пожарном отношении: 80 % мучной пыли составляют частицы размером от 2 до 25 мкм. Наличие большого количества мелких частиц обуславливает образование пылевого облака.

Пожарная опасность зерновой и мучной пыли в производственных помещениях характеризуется:

- температурой самовоспламенения взвешенной и осевшей пыли;
- температурой вспышки аэровзвеси;
- нижним пределом воспламеняемости.

Пожаровзрывоопасность угольной пыли. Установлено, что угольная пыль может взрываться при полном отсутствии метана.

Она может превратить взрыв небольшого количества метана во взрыв большой силы.

Присутствие в воздухе тонкой и сухой угольной пыли снижает нижний предел взрывчатости смеси метана с воздухом; смесь становится взрывчатой при содержании метана меньше 5 %.

При участии угольной пыли во взрыве продукты его всегда содержат большое количество окиси углерода, которая может стать причиной гибели людей.

Температура воспламенения угольной пыли составляет 700–800 °С, а метановоздушной смеси – 650–750 °С.

Взрыв угольной пыли имеет ряд особенностей:

- взрыв пылевого облака определяется степенью дисперсности пыли, ее способностью к агрегации, содержанием влаги, геометрией пространства, мощностью источника воспламенения;
- химический состав пыли обуславливает выход летучих продуктов, которые принимают участие в горении и взрыве;
- горению и взрыву предшествует накопление тепла в результате реакции окисления и образование газообразных продуктов;
- облако угольной пыли способно самовозгораться вследствие электрического разряда, возникающего от трения пылинок друг о друга;
- при горении и взрыве пыли всегда образуется много окиси углерода.

Одним из основных факторов, характеризующих склонность пыли к взрыву, является выход летучих веществ при термическом разложении угля без доступа воздуха.

К горючим составляющим летучих веществ относятся метан, водород, окись углерода, углекислый газ, этан, тяжелые углеводороды и др.

Нижний предел взрывчатости смеси газообразных продуктов термического разложения угля практически постоянен и равен 4,2 %.

Взрывчатость обуславливается одновременным влиянием всех горючих компонентов.

Степень взрывчатости пыли может характеризоваться давлением в месте взрыва. Увеличение выхода горючих веществ (V_{daf}) ведет к возрастанию давления взрыва. Угольная пыль подразделяется на слабовзрывчатую ($V_{daf} < 15\%$) и сильновзрывчатую ($V_{daf} > 15\%$).

Дисперсный состав пыли является существенным фактором, определяющим ее взрывчатость. При больших размерах частиц пыли наблюдается почти линейный рост силы взрыва с увеличением дисперсности или удельной поверхности пыли. Однако это возрастание, начиная с частиц диаметром 100 мкм, продолжается значительно медленнее. Сила взрыва в отдельных случаях достигает максимума при диаметре частиц около 10 мкм.

Взрывчатость угольной пыли растет с увеличением степени ее измельчения, поэтому в шахте по мере удаления от источника пылеобразования она становится потенциально более взрывоопасной.

Существенное значение имеет состав среды, в которой происходит взрыв. Если в шахтной атмосфере содержится метан, взрыв возможен при более низких концентрациях пыли.

Установлено, что нижний предел взрываемости сильновзрывчатой пыли равен 17–18 г/м³, а в присутствии 2,5 % метана он понижается до 5–6 г/м³. Верхний предел взрывчатости составляет 300–400 г/м³.

Влажность пыли обязательно учитывается при оценке ее взрывчатости. Влага действует как инертная добавка. Так как теплоемкость воды больше теплоемкости инертной пыли, то с учетом теплоты испарения вода поглощает тепла в 5 раз больше, чем инертная пыль.

Взвешенная в шахтном воздухе пыль с любым содержанием влаги при наличии мощного источника воспламенения может взорваться.

Основным фактором в защитном действии влаги от взрыва является связывание осевшей пыли на почве и боковых поверхностях горных выработок.

Наличие золы снижает взрывчатость угольной пыли, поскольку часть образующегося тепла расходуется на нагрев частичек

инертной пыли, что приводит к снижению температуры аэрозоля. Естественного содержания золы в угле обычно недостаточно, чтобы предупредить взрыв. Поэтому применяют искусственное озонирование пыли в выработках – осланцевание.

В зависимости от скорости распространения фронта пламени и движения газообразных продуктов при взрыве угольной пыли различают:

- воспламенение – спокойное сгорание пыли, которое происходит в случае недостаточного содержания кислорода в пылевоздушной смеси;
- вспышку – давление до 2 атм и скорость горения от 4 до 10 м/с;
- взрыв – скорость горения более 100 м/с;
- детонацию – скорость распространения фронта пламени более 1000 м/с.

В шахте нет условий для протекания взрывов угольной пыли типа детонации. Взрывчатая пылевоздушная среда в выработках шахт образуется постепенно по мере развития взрыва. Поэтому взрыв угольной пыли в шахте относят к типу дефляграции (выгорания).

При воспламенении угольной пыли и распространении горения по выработке впереди пламени со скоростью звука распространяется волна сжатия. Давление позади этой волны превышает начальное и воздух движется со скоростью 30 м/с. Ударная волна поднимает находящуюся на стенках пыль и создает на всем протяжении выработки между пламенем и волной сжатия взрывчатую пылевоздушную среду, в которой и распространяется пламя.

Распространение взрыва замедляется при наличии препятствий, мешающих движению воздуха в выработке, – изгибов, тупиков, уменьшения сечения выработки. Увеличение сечения выработок увеличивает интенсивность взрыва.

Взрыв угольной пыли в шахте можно рассматривать как итог последовательно происходящих процессов:

- приведение пыли во взвешенное состояние;
- появление источника тепла;

– воспламенение пыли и передача тепла от слоя горячей пыли следующим слоям.

Образование взрывчатой пылевоздушной среды зависит от давления при начальном взрыве, так как под действием этого давления резко возрастает скорость движения воздуха, что в свою очередь сопровождается более интенсивным взвихриванием пыли. Основными факторами, от которых зависит воспламенение и горение угольной пыли при взрыве, являются температура среды и наличие кислорода в ней. Обычно при взрыве сгорают только тонкие фракции пыли, горение более крупных частиц после израсходования кислорода переходит в тление. Температура горения зависит от теплоты сгорания пыли и теплоемкости аэрозоля.

С целью предупреждения взрывов проводятся мероприятия, направленные на снижение запыленности воздуха:

- применение механизмов, при работе которых пылеобразование является наименьшим;
- предварительное увлажнение пластов;
- орошение мест пылеобразования и осевшей пыли;
- эффективное проветривание;
- периодическая очистка от пыли откаточных и вентиляционных выработок (3–4 раза в год);
- расположение скиповых подъемов в стволах с исходящей струей воздуха;
- расположение сортировок и фабрик с сухим обогащением таким образом, чтобы пыль не заносилась в шахту.

1.3 Жидкие горючие материалы

1.3.1 Естественные жидкие горючие материалы

К естественным жидким горючим материалам относится только сырая нефть, которую в качестве топлива используют в ограниченном количестве, так как переработка нефти даёт неизмеримо более высокий эффект, чем применение её в сыром виде.

Месторождения нефти. В настоящее время эксплуатируются мощные месторождения нефти на обширной территории между Волгой и Уралом, а также в Западной Сибири. Большую часть

нефти добывают в Башкортостане, Татарстане, Самарской, Волгоградской, Пермской и Тюменской областях. Благодаря широкому применению прогрессивных методов добычи нефти себестоимость её значительно ниже себестоимости каменного угля. Нефть на нефтеперерабатывающие заводы транспортируют по нефтепроводам. В таблице 1.7 [2] представлены мировые запасы нефти, ее производство и потребление, а на рисунке 1.1 показана карта основных месторождений нефти в России.

Нефть – это маслянистая жидкость, чаще всего темная, практически нерастворимая в воде.

На начальном этапе развития нефтяной промышленности основным показателем качества нефти была плотность ρ . Нефть делили на лёгкую ($\rho < 0,828$), утяжелённую ($\rho = 0,828–0,884$) и тяжёлую ($\rho > 0,884$).

Таблица 1.7 – Мировые запасы нефти, ее производство и потребление (% к мировым)

Регион	Запасы	Производство	Потребление
Россия	5	10	4
США	3	10	26
Китай	2	1	7
EU15	1	4	18
EU25	1	4	20
Ближний Восток	65	30	6
Северная и Латинская Америка	15	28	37
ОЭСР	8	28	62
ОПЕК	78	41	–



Рисунок 1.1 – Основные месторождения нефти в Российской Федерации

В лёгкой нефти содержится больше бензиновых и керосиновых фракций и сравнительно мало серы и смол. Из нее вырабатывают смазочные масла высокого качества. Тяжёлая нефть характеризуется высоким содержанием смолисто-асфальтовых веществ, гетероатомных соединений и поэтому малопригодна для производства масел и топлива.

Грозненским нефтяным научно-исследовательским институтом предложена химическая классификация нефти. За основу этой классификации принято преимущественное содержание в нефти одного углеводорода или нескольких групп углеводородов. Различают шесть типов нефти: парафиновую, парафинонафтеновую, нафтеновую, парафинонафтеноароматическую, нафтеноароматическую и ароматическую.

В парафиновой нефти все фракции содержат значительное количество алканов: бензиновые не менее 50 %, а масляные 20 % и более. Количество асфальтенов и смол очень мало.

В парафинонафтеновой нефти и ее фракциях преобладают алканы и циклоалканы, содержание аренов и смолисто-асфальтовых соединений мало. Такова нефть Урала, Поволжья и Западной Сибири.

Для нафтеновой нефти характерно высокое (до 60 % и более) содержание циклоалканов во всех фракциях. Она содержит минимальное количество твёрдых парафинов, смол и асфальтенов. В парафинонафтоароматической нефти содержится примерно равное количество углеводородов всех трёх групп, твёрдых парафинов не более 1,5 %. Количество смол и асфальтенов доходит до 10 %. Нафтоароматическая нефть содержит преобладающее количество цикланов и аренов, особенно в тяжёлых фракциях. Алканы присутствуют в лёгких фракциях в небольшом количестве, количество смол и асфальтенов в них около 15–20 %. Ароматическая нефть характеризуется преобладанием аренов во всех фракциях и высокой плотностью.

К основным физическим характеристикам нефти и нефтепродуктов относятся:

- плотность;
- молекулярная масса;
- вязкость;
- температуры вспышки, воспламенения и самовоспламенения; температуры помутнения, замерзания;
- электрические свойства;
- оптические свойства;
- растворимость и растворяющая способность.

Плотность. В практике нефтепереработки используется величина относительной плотности. Это безразмерная величина, численно равная отношению массы нефтепродукта при температуре определения к массе чистой воды при 4 °С, взятой в том же объеме. Относительным удельным весом называется отношение веса нефтепродукта при температуре определения к весу чистой воды при 4 °С в том же объеме. При одной и той же температуре плотность и удельный вес численно равны, так как вес вещества пропорционален его массе. В ряде стран, в том числе в России, приня-

то определять плотность ρ и удельный вес d при 20 °С. Зависимость плотности нефтепродуктов от температуры имеет линейный характер:

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t + \gamma(t - 20),$$

где ρ_4^{20} – относительная плотность нефтепродукта при 20 °С; ρ_4^t – относительная плотность нефтепродукта при температуре t ; γ – температурная поправка к плотности на 1 град, находится по таблицам или может быть рассчитана по формуле

$$\gamma = (18,310 - 13,233) \cdot 10^{-4}.$$

Плотность нефти в среднем колеблется от 0,80 до 0,90. Высоковязкая смолистая нефть имеет плотность, близкую к единице. На величину плотности нефти оказывает существенное влияние наличие растворенных газов, ее фракционный состав и количество смолистых веществ в ней. В большинстве случаев чем больше геологический возраст и соответственно больше глубина залегания пласта, тем меньшую плотность имеет нефть.

У бензиновых фракций плотность заметно возрастает с увеличением количества бензола и его гомологов.

Молекулярная масса нефти и нефтепродуктов – это усредненная величина, поскольку они являются сложными смесями органических соединений различного строения и молекулярной массы. Молекулярная масса изменяется в широких пределах, но для большинства типов нефти она колеблется в пределах 220–300. Она, как и плотность, возрастает у нефтяных фракций с повышением температуры кипения.

По мере увеличения пределов кипения нефтяных фракций их молекулярная масса ($M_{\text{ср}}$) плавно увеличивается от 90 (для фракции, кипящей в пределах 50–100 °С) до 480 (для фракции, кипящей в пределах 550–600 °С).

Под средней молярной температурой кипения нефтепродукта ($T_{\text{ср.м}}$) понимают среднюю температуру между началом и концом кипения фракции (таблица 1.8) [2].

Таблица 1.8 – Молекулярная масса нефтяных фракций

Фракция	$T_{\text{ср.м}}, ^\circ\text{C}$	Фракция	$T_{\text{ср.м}}, ^\circ\text{C}$	Фракция	$T_{\text{ср.м}}, ^\circ\text{C}$	Фракция	$T_{\text{ср.м}}, ^\circ\text{C}$
50–100	90	200 – 250	155	350 – 400	260	500 – 550	412
100–150	110	250 – 300	187	400 – 450	305	550 – 600	480
150–200	130	300 – 350	220	450 – 500	350		

Зависимость молекулярной массы от относительной плотности выражается формулой Крэга

$$M_{\text{ср}} = \frac{4,29\rho_{15}^{15}}{1,03 - \rho_{15}^{15}},$$

где ρ_{15}^{15} – относительная плотность воды и нефтепродукта при температуре 15 °С.

Более точные результаты дает формула Войнова – Эйгенсона, выведенная с учетом характеризующего фактора K :

$$M_{\text{ср}} = 7K - 21,5 + (0,76 - 0,04K)T_{\text{ср.м}} + (0,0003K - 0,00245)T_{\text{ср.м}}^2,$$

где K – функция плотности и средней молярной температуры кипения нефтепродукта, отражающая его химическую природу.

Средние значения характеризующего фактора для некоторых нефтепродуктов:

парафинистые нефтепродукты – 12,5–13,0;

нафтеноароматические – 10–11;

ароматизированные – 10;

продукты крекинга – 10–11.

Формула Крэга применима только для нормальных алканов с числом углеродных атомов от 4 до 15. Формула Войнова – Эйгенсона более универсальна, поскольку содержит характеризующий химическую природу фактор K , однако обладает недостаточно высокой точностью.

Для расчетов молекулярной массы $M_{\text{ср}}$ любых углеводородов и нефтяных фракций (с относительной погрешностью менее 1,5 %) С. А. Ахметовым предложена следующая формула:

$$M_{\text{ср}} = 39,802\tau_s^{\alpha_0 + \frac{\alpha_1}{\tau_s} + \alpha_2\tau_s + \alpha_3\rho\frac{20}{4} + \alpha_4(\rho_4^{20})^2},$$

где $\tau_s = \frac{T_{\text{кип}}}{100}$; $T_{\text{кип}}$ – температура кипения вещества; $\alpha_0 = 3,1612$;

$\alpha_1 = 1,3014$; $\alpha_2 = -0,0287$; $\alpha_3 = -2,3986$; $\alpha_4 = 1,0844$.

При экспериментальном определении молекулярной массы пользуются криоскопическим и эбулиоскопическим методами.

Криоскопический метод определения молекулярной массы вещества основан на измерении понижения температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя. В качестве чистого растворителя обычно используют бензол.

Эбулиоскопический метод основан на превышении температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя.

Вязкость является важнейшей характеристикой нефти, так как используется при подсчете запасов нефти, проектировании и разработке месторождений, выборе способа транспорта и схемы переработки нефти.

На вязкость нефти и нефтепродуктов существенное влияние оказывает температура. С ее понижением вязкость увеличивается. Вязкостно-температурные свойства нефтепродуктов зависят от их фракционного и углеводородного состава. Наименьшей вязкостью и наиболее пологой вязкостно-температурной кривой обладают алифатические углеводороды, а наибольшей – ароматические углеводороды (особенно ди- и полициклические).

Вязкость нефтепродуктов имеет большое практическое значение. От вязкости масла зависит ряд эксплуатационных свойств механизмов: износ трущихся деталей, отвод тепла от них и расход масла. С повышением температуры вязкость уменьшается и сильно возрастает при ее понижении. Эти изменения численно характеризуются индексом вязкости, представляющим собой температурный коэффициент вязкости.

Различают три вида вязкости: динамическую, кинематическую и относительную.

Динамическую, или абсолютную, вязкость, определяют как силу, которая необходима для взаимного перемещения со скоростью 1 см/с двух слоев жидкости с поверхностью 1 см², находящихся на расстоянии 1 см друг от друга. Динамическую вязкость η определяют при помощи вискозиметра Уббелюде – Голде или по времени истечения жидкости через капиллярные трубки и рассчитывают по формуле

$$\eta = \frac{\pi Pr^4 \tau}{8\nu L},$$

где P – давление, при котором происходит истечение жидкости; τ – время истечения жидкости в объеме ν ; L – длина капилляра; r – радиус капилляра.

Величина, обратная динамической вязкости, называется текучестью.

Кинематической вязкостью ν называют отношение динамической вязкости η при данной температуре к плотности ρ при той же температуре:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}.$$

Единицу кинематической вязкости называют *стоксом* (Ст). Практической единицей измерения кинематической вязкости является сантиск (сСт). Единица кинематической вязкости в СИ – квадратный метр на секунду (м²/с). Она равна кинематической вязкости такой жидкости, динамическая вязкость которой составляет 1 Н·с/м², а плотность – 1 кг/м³. Эта единица в 10⁴ раз больше стокса.

Относительная (условная) вязкость μ не представляет собой физической характеристики нефтепродукта, так как она зависит от способа определения, конструкции прибора и других условий, но удобна как сравнительная величина. В расчетах, технических нормах, при арбитражных и контрольных испытаниях используют только абсолютную (кинематическую и динамическую) вязкость.

Относительной вязкостью нефти и нефтепродуктов называют отношение вязкости данной среды к вязкости воды при 0 °С:

$$\mu = \frac{\eta}{\eta_{\text{H}_2\text{O}; 0^\circ\text{C}}} = \frac{\eta}{1,789},$$

где 1,789 – вязкость воды при 0 °С.

Условная вязкость представляет собой отношение времени истечения определенного объема исследуемого продукта ко времени истечения такого же объема стандартной жидкости при определенно установленной температуре. В качестве стандартной жидкости используют дистиллированную воду при температуре +20 °С. Условную вязкость выражают условными единицами, градусами или секундами. В различных странах в зависимости от выбора стандартной аппаратуры для определения условной вязкости приняты различные единицы ее измерения. Чаще всего условная вязкость выражается градусами Энглера. *Числом градусов Энглера* называют отношение времени истечения из вискозиметра Энглера 200 мл испытуемого продукта при данной температуре ко времени истечения 200 мл дистиллированной воды при 20 °С. Эту величину обозначают E_t . Для пересчета кинематической вязкости в условную и обратно используют специальные таблицы или эмпирические формулы, например

$$\nu = 7,24E_t - \frac{6,25}{E_t}.$$

Температура вспышки – это минимальная температура, при которой пары нефтепродукта (или нефти) образуют с воздухом смесь, способную к кратковременному образованию пламени при внесении в нее внешнего источника воспламенения (пламени, искры). Она зависит от фракционного состава нефти или нефтепродукта.

Температура воспламенения – температура, при которой нагреваемый в определенных условиях нефтепродукт загорается при поднесении к нему пламени и горит при этом не менее 5 с. Температура воспламенения всегда выше температуры вспышки.

Температура самовоспламенения – температура, при которой нагретый нефтепродукт в контакте с воздухом воспламеняется самопроизвольно.

Температура замерзания – это температура, при которой нефть или нефтепродукт в стандартных условиях теряет подвижность. Температура замерзания нефти и нефтепродуктов зависит от их химического состава. Она изменяется от -62 до $+35$ °С. Малопарафиновые виды нефти имеют низкие температуры замерзания, а высокопарафиновые – высокие.

1.3.2 Искусственные жидкие горючие материалы на основе нефти

Основную массу искусственных жидких горючих материалов составляют продукты переработки сырой нефти (рисунок 1.2).

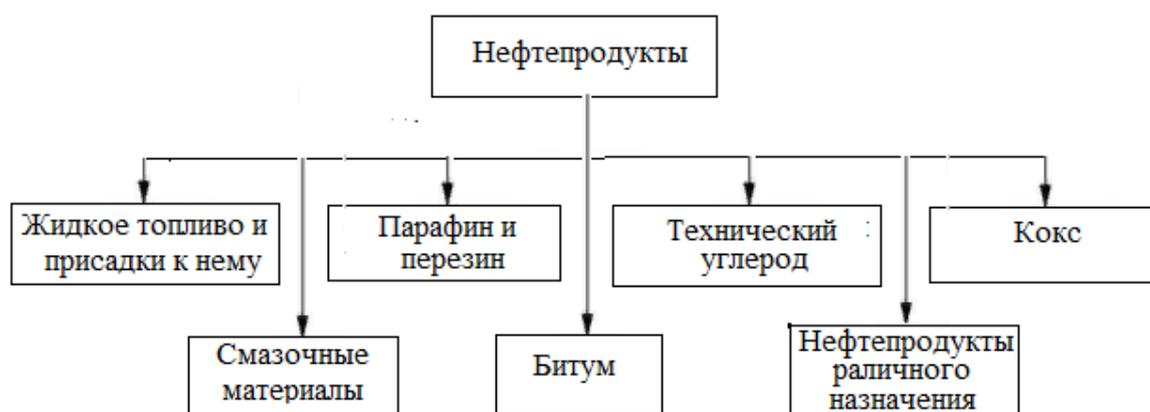


Рисунок 1.2 – Продукты переработки сырой нефти

Бензин. Бензин представляет собой жидкое топливо, состоящее из легкокипящих фракций нефти (температура кипения до 200 °С). Плотность бензина, получаемого из нефти различных месторождений, колеблется в пределах $0,72-0,76$. Элементарный состав бензина зависит от содержания в нём различных углеводородов. В среднем можно считать, что бензин состоит из 85 углерода и 15 водорода. Низшая теплота сгорания составляет около 41900 кДж/кг. Температура вспышки бензина очень низкая, что объясняется высокой упругостью его паров при низких температурах. Бензин служит топливом для авиационных и автомобильных двигателей.

Маркировка бензина: нормаль 80; регуляр 92, АИ 92; премиум 95, АИ 95; АИ 98.

Основа марки бензина – октановое число. Чтобы бензин мог выполнять функции моторного топлива, он должен обладать рядом потребительских свойств, к которым относятся:

- горючесть;
- минимум нагара;
- испаряемость;
- детонирующая способность;
- окислительная активность.

Среди основных показателей качества бензина – фракционный состав и стойкость к детонации.

Для северных и северо-восточных районов подходят зимние виды бензина, для всех остальных – летние модификации. С 2003 года в РФ не производится этилированный бензин. Это позволило частично снизить токсичность выхлопных газов.

Топливо справедливо относится к числу наиболее пожароопасных нефтепродуктов. Под вспышкой понимается минимальная температура, при которой свободно отделяющиеся фракции топлива вспыхивают от источника открытого огня. Бензин отличается высокой летучестью и температурой вспышки в открытом тигле 40 °С. На основании этого показателя делают предварительные заключения о свойствах и качестве жидкости.

Бензин опасен тем, что величина его самовоспламенения зависит от углеродного состава (от 200 до 500 °С). Важность определения температуры самовоспламенения обусловлена необходимостью выбора оптимальных условий хранения и транспортировки бензина. Знание данного показателя позволяет присваивать веществам класс пожароопасности, определять причины возгорания.

Наименьшая концентрация паров бензина в воздухе, при которой происходит воспламенение от внешнего источника пламени с последующим распространением огня на весь объем, приводит к взрыву.

Взрывчатые смеси образуются при концентрации паров в воздухе от 70 до 120 г/м³. Значения между верхним и нижним пределами концентрации паров именуют промежуточной взрываемо-

стью: у бензина она составляет 0,7–8 %. Итоговая величина зависит от состава реагента, наличия в топливе негорючих присадок. Для автомобильного двигателя особенно опасно детонационное топливо. Оно способствует быстрому распространению теплоты. Процесс приводит к физическому износу деталей цилиндропоршневой группы. Предотвратить детонацию можно путем регулярного технического обслуживания мотора, покупки высокооктанового горючего, установки свечей зажигания с подходящим калильным числом.

Важной характеристикой является температура кипения бензина, которая находится в пределах от 50 до 110 °С и зависит от состава топлива. Случается, что летом закипевшее в карбюраторе горючее останавливает транспортное средство. Причиной становятся пробки: легкие фракции горючего отделяются от тяжелых в виде пузырьков газа из-за чрезмерного разогревания. Достаточно постоять на обочине некоторое время и образованные газы вновь становятся жидкостью, система освобождается от пробок – машина продолжает свой путь.

Транспортировка бензина допускается всеми видами транспорта: автомобильным, железнодорожным, авиационным. Особые требования выдвигают к емкостям под бензин. Их изготавливают из алюминия с защитным внутренним слоем или из стали. Емкости плотно закрывают крышкой с прокладкой для полной герметичности. Емкость должна быть обозначена соответствующей маркировкой – номер вещества, класс опасности.

Цистерны автопоездов в обязательном порядке обозначают специальной маркировкой. Бензовоз должен быть оборудован заземляющим устройством. При необходимости транспортировки свыше 1000 л горючего водитель обязан иметь при себе:

- маршрутный лист с указанным местом отправления и конечным пунктом;
- соглашение о перевозке опасных грузов;
- допуск к транспортировке грузов.

Керосин. Это горючая, легковоспламеняющаяся жидкость (таблица 1.9). Керосин легче воды и в ней не растворяется. С воздухом керосин образует взрывоопасные смеси.

Таблица 1.9 – Физические свойства керосина

Наименование параметра	Значение
Плотность при 20 °С (зависит от углеводородного состава, вида и сорта керосина), г/см ³	0,78–0,85
Температура плавления/замерзания (зависит от углеводородного состава и вида керосина), °С	Минус 60 – минус 40
Кинематическая вязкость при 20 °С (зависит от углеводородного состава, вида и сорта керосина), мм ² /с	1,2–4,5
Температура вспышки (зависит от углеводородного состава, вида и сорта керосина), °С	28–72
Температура воспламенения (зависит от углеводородного состава, вида и сорта керосина), °С	Минус 10 – плюс 105
Температура самовоспламенения (зависит от углеводородного состава, вида и сорта керосина), °С	220
Взрывоопасная концентрация смеси керосина с воздухом (зависит от углеводородного состава, вида и сорта керосина), % объёмных	0,6–8,0
Удельная теплота сгорания (зависит от углеводородного состава, вида и сорта керосина), мДж/кг	42,9–46,2
Содержание серы (зависит от углеводородного состава, вида и сорта керосина), %	не более 1,0

С повышением температуры плотность керосина уменьшается.

Способ получения авиационного керосина – прямая перегонка малосернистой и сернистой нефти. Для улучшения физико-химических свойств керосина применяются различные присадки и гидроочистка. Керосин отличается от бензина рядом преимуществ:

- высокий показатель теплоты сгорания (как массовой, так и объёмной);
- низкая испаряемость;
- меньшая температура замерзания;
- небольшая кинематическая вязкость;

- меньшая пожароопасность.

Различают следующие виды керосина: авиационный, ракетный, технический и осветительный.

Авиационный керосин – это моторное топливо для турбовинтовых и турбореактивных двигателей различных летательных аппаратов, а также он применяется как хладагент в различных теплообменниках (топливно-воздушных радиаторах), в качестве смазки движущихся деталей топливных и двигательных систем, в качестве растворителя.

В России для дозвуковой авиации производится пять марок авиационного керосина (ТС-1, Т-1, Т-1С, Т-2 и РТ), для сверхзвуковой – две (Т-6 и Т-8В). Авиационный керосин марки РТ является унифицированным топливом и предназначен для применения на всех летательных аппаратах.

Ракетный керосин используется в воздушно-реактивных двигателях. Он также является рабочим телом механизма двигателя.

Технический керосин используют как сырьё для пиролитического получения этилена, пропилена и ароматических углеводородов, в качестве топлива при обжиге стеклянных и фарфоровых изделий, как растворитель при промывке механизмов и деталей. Производятся две марки технического керосина: КТ-1 и КТ-2.

Осветительный керосин – специальный вид керосина, предназначенный для заправки ламп и нагревательных приборов. Он также применяется для обезжиривания металлопроката и запчастей, промывки механизмов и деталей. В России производятся четыре марки осветительного керосина: КО-20, КО-22, КО-25, КО-30.

Для транспортировки керосина используется водный и воздушный транспорт. Керосин транспортируют и хранят по правилам перевозки и хранения опасных грузов. Автомобильный способ считают наиболее удобным и доступным. Для перевозки используют автоцистерны вместимостью до 1500 л.

Дизельное топливо (ДТ). Это нефтепродукт, используемый как топливо для двигателей внутреннего сгорания. ДТ получают

при первичной переработке нефти после отгона из нее определенных фракций.

Традиционно дизельное топливо представляет собой комбинацию газойлевых и керосиновых фракций нефти. В основе нефтепродукта смесь углеводородов, выкипающих при температуре 180–360 °С. В зависимости от вязкости выделяют два вида ДТ.

- Маловязкое. Называется дистиллятным, используется в быстроходных двигателях. В его составе гидроочищенные керосино-газойлевые фракции первичной переработки нефти, дополненные 20 % газойля, полученного путем коксования и крекинга.

- Высоковязкое. Считается остаточным, используется в тихоходных двигателях. В его составе содержится мазут с керосино-газойлевыми фракциями.

Характеристики дизельного топлива:

- теплота сгорания (количество выделяемого тепла при горении) – 42624 кДж/кг (10180 ккал/кг);

- концентрация серы – не более 2000 мг/кг по ГОСТ 32139 и не более 50 мг/кг по ГОСТ ISO 20846;

- зольность – не более 0,01 %;

- коксуемость 10 %-го остатка – не более 0,2 %;

- общее загрязнение – не более 24 мг/кг;

- содержание воды – не более 200 мг/кг.

Качество горючего отражает цетановое число – время, которое проходит до возгорания топливной смеси в двигателе. Для легковых автомобилей цетановое число должно быть не менее 42, для тяжелой техники – 48 и выше. Слишком высокие показатели (больше 60) не рекомендуются, так как топливо не успевает сгореть, что ведет к дымным выхлопам и повышенному расходу.

Дизельное топливо классифицируется на несколько видов.

- Летнее. Кинематическая вязкость 3–6 сСт. Используется при температуре выше 5 °С, при минус 10 °С полностью застывает.

- Межсезонное. Используется при температуре от минус 15 °С и выше.

- Зимнее. Кинематическая вязкость 1,8–5 сСт. Предназначено для эксплуатации в холодное время года и в северных регионах, где могут быть морозы до минус 25 °С и минус 35 °С.

▪ Арктическое. Кинематическая вязкость 1,5–4 сСт. Используется в особенно суровых условиях, когда температура воздуха опускается до минус 45 °С и ниже.

Зимнее топливо дороже, но оно необходимо, поскольку летнее зимой загустевает.

Характеристики летних марок дизельного топлива:

цетановое число – больше 51;

вязкость – 3–6 мм²/с;

плотность – не более 863,4 кг/м³.

Характеристики межсезонных марок:

цетановое число – больше 45;

вязкость – 3–6 мм²/с;

плотность – не более 863,4 кг/м³.

Характеристики зимних марок:

цетановое число – больше 48;

вязкость – 1,8–5,0 мм²/с;

плотность – не более 843,4 кг/м³.

Характеристики арктических марок:

цетановое число – больше 40;

вязкость – 1,5–4 мм²/с;

плотность – не более 833,5 кг/м³.

Температура вспышки летнего и межсезонного ДТ составляет 40 °С, а зимнего и арктического – 30 °С.

Для получения дизельного топлива нефть подвергают переработке с использованием ректификационных колонн, где она нагревается до нужной температуры и делится на фракции. Дизельная фракция – около четвертой части – извлекается при нагреве до 180–360 °С. Остальное получают в результате крекинг-процессов с катализаторами в виде металла, водорода или температуры. На этапе крекинга производится до 80 % объема дизельного топлива. В конце его подвергают щелочной очистке от примесей.

Дизельное топливо используют в качестве горючего для железнодорожного транспорта: тепловозов, дизель-поездов, автомотрис, а также для автомобильного – грузовых машин, автобусов; для

военной и сельскохозяйственной техники; легкового дизельного транспорта; дизельных электрогенераторов.

Для транспортировки используется водный и воздушный транспорт. Дизельное топливо транспортируют и хранят по правилам перевозки и хранения опасных грузов. Автомобильный способ считают наиболее удобным и доступным. Для перевозки используют автоцистерны вместимостью до 1500 л.

Мазут. В зависимости от типа нефти выход лёгких фракций при перегонке составляет 25–30 %. Остальная часть – это тяжёлые фракции, объединяемые общим названием – мазут.

Мазут имеет широкое применение в российской промышленности.

Содержание серы в мазуте, получаемом из малосернистой нефти, составляет 0,5 %, а в мазуте, получаемом из высокосернистой нефти, – около 4 %. Нефтеперерабатывающие заводы выпускают мазут марок 40, 100, 200 (таблица 1.10) [1].

Таблица 1.10 – Физические свойства мазута

Параметр	Марка		
	40	100	200
Вязкость при 80 °С	8	15,5	6,5 – 9,5
Температура вспышки, не ниже, °С	90	110	140
Температура застывания, не ниже, °С	10	25	35

Важными показателями, характеризующими качество мазута, являются температура замерзания и вязкость. Вязкость в значительной степени снижается при повышении температуры нефтепродукта. Поэтому для обеспечения возможности перекачивания и сжигания в форсунках вязкий мазут приходится предварительно подогревать до 70–80 °С. Низшая теплота сгорания мазута в зависимости от его состава и содержания влаги колеблется в пределах 35615–39805 кДж/кг.

Для транспортировки используется водный и воздушный транспорт. Мазут транспортируют и хранят по правилам перевозки

и хранения опасных грузов. Автомобильный способ считают наиболее удобным и доступным. Для перевозки используют автоцистерны вместимостью до 1500 л.

Нефтяные масла. Основное назначение нефтяных масел состоит в том, чтобы снизить трение между твердыми поверхностями движущихся частей различных механизмов и тем самым предотвратить их износ. При наличии масляной смазки сухое трение металлических поверхностей заменяется трением слоев вязкой жидкости между собой. А так как коэффициент трения между слоями жидкой смазки в несколько десятков раз ниже коэффициента сухого трения, то энергетические затраты на преодоление сил трения при использовании смазки значительно снижаются.

Нефтяные масла представляют собой смесь жидких высококипящих фракций, очищенных от нежелательных примесей. Нефтяные масла иногда называют минеральными, чтобы отличить от синтетических масел, которые представляют собой органические соединения, полученные многоступенчатым синтезом. По способу выделения из нефти минеральные масла подразделяют на дистиллятные, остаточные и компаундированные, т. е. получаемые смешением дистиллятных и остаточных компонентов.

В зависимости от метода очистки различают следующие масла: неочищенные, т. е. полученные непосредственно при перегонке нефти, выщелоченные, полученные в результате кислотно-щелочной, кислотно-контактной, селективной и адсорбционной очистки, гидрокрекинга.

По области применения нефтяные масла подразделяют на смазочные и специальные. В свою очередь смазочные масла делят на индустриальные, моторные, масла для прокатных станков, вакуумные, цилиндровые, энергетические, трансмиссионные, осевые, приборные, гидравлические.

Индустриальные масла предназначены для смазывания различного промышленного оборудования. В марках всех индустриальных масел цифра показывает значение кинематической вязкости при 50 °С. Основные группы индустриальных масел:

1) масла общего назначения серии И (И-5А, И-8А, И-12А и т. д.). Их применяют для смазки текстильных машин, металлорежущих станков, подшипников, контрольно-измерительных приборов; используют в качестве рабочих жидкостей в гидравлических системах станочного оборудования и автоматических линий, а также для технологических нужд (жирование кож, изготовление пластичных смазок, косметических кремов и т.д.). Эти масла не содержат присадок, их вязкость колеблется от 4–5 мм²/с (И-5А) до 90–118 мм²/с (И-100А);

2) масла для высокоскоростных механизмов (ИГП-4, ИГП-6 и др.). Они предназначены для смазки различного станочного оборудования, зубчатых, червячных и винтовых передач. Эти масла содержат различные присадки (антиокислительные, противоизносные, антикоррозионные);

3) масла для гидравлических систем промышленного оборудования (ИГП-18, ИГП-30, ИГП-72, ИГП-91). Их используют для обеспечения надежной работы станков, автоматических линий, прессов, редукторов;

4) масла для смазывания зубчатых передач и червячных механизмов (ИРп и ИСп), для смазывания тяжело нагруженных редукторов и коробок скоростей (ИТП);

5) масла для направляющих скольжения (ИНСп и ИГНСп);

6) телеграфное масло и сепараторные масла для специфических областей (Л и Т).

Моторные масла. Моторные масла предназначены для карбюраторных, автотракторных, дизельных и авиационных двигателей. В зависимости от вязкости моторные масла делят на классы.

В марке масла указывают значение кинематической вязкости при 100 °С, а для загущенных масел существует двойная маркировка: в числителе приводят вязкость при минус 18 °С, в знаменателе – вязкость при 100 °С, индекс «з» указывает на присутствие загущающей присадки.

Масла для автомобильных карбюраторных двигателей выпускаются на основе дистиллятных или смешанных масел селективной очистки. Вырабатываются масла шести классов вязкости (6, 8, 10, 12, 4з/6, 6з/10) и четырех групп (А, Б, В, Г). В маслах группы А

(М-6А, М-8А) содержатся моющие, антиокислительные и депрессорные присадки, а в маслах группы В (М8В15, М4з/6В1), предназначенных для всесезонной эксплуатации, – комплекс высокоэффективных присадок.

Дизельные масла. В число дизельных масел входит более 50 сортов, относящихся к различным группам и подгруппам. В зависимости от условий применения эксплуатационные характеристики этих масел изменяются в широких пределах, например вязкость при 100 °С составляет 8–20 мм²/с. Для быстроходных дизелей предназначены масла МТ-16п, МТ-8п, для малофорсированных транспортных дизелей – масло М-20А, для автотракторных дизелей – М8В2, М-10В2, М-10В2С, М-8Г2к, М-10Г2к. Температура замерзания дизельных масел колеблется от минус 10 до минус 43 °С, индекс вязкости – от 80 до 100.

Авиационные смазочные масла выпускают для поршневых и газотурбинных двигателей. В поршневых двигателях применяют масла селективной очистки МС-14 и МС-20, масло кислотной очистки МК-22; в турбореактивных двигателях – масла фенольной очистки МС-6 и МС-8, синтетические масла на основе сложных эфиров жирных кислот Б-3В, 36/1-КуА. Для турбовинтовых двигателей производят смеси из масел МК-8 и МС-20 (или МС-20с), а также синтетическое масло ВНИИНП-7. Эти масла содержат загущающую, противоизносную и антиокислительную присадки.

Масла для прокатных станов предназначены для смазывания зубчатых передач и подшипников жидкостного трения. Выпускают масла для прокатных станов марок П-28, ПС-28, П-8П (цифры обозначают вязкость при 100 °С, мм²/с).

Масла вакуумные применяют в качестве рабочих жидкостей вакуумных насосов; они отличаются узким фракционным составом, малой испаряемостью и низким давлением насыщенных паров (ВМ-1, ВМ-3, ВМ-4, ВМ-5, ВМ-6).

Масла цилиндры предназначены для смазывания горячих частей паровых машин; в машинах, работающих с использованием насыщенного пара, применяют легкие масла 11 и 24, а в машинах, где рабочим телом является перегретый пар, – тяжелые масла 38 и 52 (цифры обозначают среднюю вязкость при 100 °С, мм²/с).

Энергетические масла подразделяют на следующие группы:

а) турбинные Тп-22, Тп-30, Тп-46, Т22, Т30, Т46, Т57 (цифры обозначают вязкость при 50 °С, мм²/с, буква «п» – наличие присадки);

б) компрессорные К-8з, К-12, К-19, КС-19, К-28, которые применяют в поршневых и ротационных машинах; ХА (фригус), ХА-23, ХА-30, ХФ-12-16 и др., которые предназначены для холодильных компрессоров. Эти масла получают глубокой очисткой нефтяных фракций;

в) электроизоляционные – трансформаторные Т-750, Т-1500, ТКп; кабельные КМ-25, МН-4; конденсаторное.

Трансмиссионные масла используют в зубчатых зацеплениях коробки передач, зацеплениях картера, заднего моста и рулевого управления транспортных машин. Выпускают трансмиссионные масла без присадок (ТС-14,5), с противоизносными (ТЭп-14,5) и противозадирными (ТСп-10, ТСЗп-8) присадками.

Осевые масла служат для смазывания осей колесных пар железнодорожных вагонов и тепловозов, подшипников и других узлов трения. Выпускают осевые масла марок Л (летнее), З (зимнее), С (северное).

Приборные масла предназначены для смазывания контрольно-измерительных приборов (МВП), счетно-аналитических машин (ПАРФ-1), микроэлектродвигателей, часовых механизмов.

Гидравлические масла могут выпускаться без присадок, с добавлением загущающих присадок, ингибиторов коррозии и окисления. Они предназначены для гидросистем летательных аппаратов.

В группу *специальных масел* входят *технологические* (поглотительное, висциновое, нафтенное и др.) и *белые* (вазелиновое и парфюмерное) масла.

Основными эксплуатационными характеристиками нефтяных смазочных масел являются вязкостно-температурные свойства, подвижность при низких температурах, устойчивость к окислению.

Смазочные материалы и родственные им продукты, такие как защитные вещества, смазочно-охлаждающие жидкости, закалочные масла и другие, практически не представляют опасности для здоровья при условии их правильного использования и транспортировки. Для безопасности нельзя допускать контакт с кожей, попадания в глаза, вдыхать их пары или дым.

Смазочные масла и пластичные смазки в упакованном виде не представляют опасности в пожарном отношении. Однако при определенных обстоятельствах большинство смазочных материалов способно гореть и даже взрываться. Степень опасности зависит от температуры воспламенения вещества.

Смазочные материалы с температурой воспламенения менее 55 °С следует хранить в закрытой таре в хорошо проветриваемом помещении вдали от источников тепла. Если продукт хранится в открытом резервуаре, он должен находиться под навесом, в хорошо проветриваемом месте. Для предотвращения образования статического электричества резервуар заземляется. Когда смазочные материалы не используются, резервуар должен быть плотно закрыт.

Смазочные материалы представляют потенциальную опасность при взаимодействии с более огнеопасными материалами. Следует своевременно убирать пропитавшиеся маслом опилки, ветошь или бумагу, используемые для очистки. Пропитавшись жирными маслами, они могут легко воспламениться.

Места хранения масел должны быть снабжены огнетушителями (углекислотными, порошковыми либо пенными), а также ящиками с песком. При тушении пожара не допускается использовать воду, так как горящее масло может плавать по поверхности и способствовать распространению огня. В местах хранения смазочных материалов категорически запрещается курить.

1.3.3 Искусственные жидкие горючие материалы на основе каменного угля

В качестве заменителя мазута, особенно в виде добавки к газообразному топливу (для увеличения излучательной способности

факела), нередко применяют смолы, получаемые как продукт переработки каменного угля (таблица 1.11) [1].

Таблица 1.11 – Характеристики каменноугольных смол

Параметр	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Вязкость при 50 °С	Горючая масса, %				Балласт, %		Q _p ^H , кДж/кг
			C ^г	H ^г	S ^г	N ^г +O ^г	W ^p	A ^p	
Каменно-угольная смола	1,04–1,2	24	90	7	1	2	до 5	до 1	35615
Буро-угольная смола	1,10	55	83	7	2	8	до 5	до 1	33520

Угольная смола – это побочный продукт производства кокса.

Высокотемпературная каменноугольная смола обладает высокой плотностью (1160–1220 кг/м³) и представляет собой смесь многоядерных ароматических соединений. Содержание алкилированных ароматических углеводородов в ней невелико. Высокотемпературная каменноугольная смола состоит в основном из термодинамически устойчивых веществ, чем и объясняется значительное содержание в ней высококипящих компонентов. В каменноугольной смоле содержится большое количество остатка, выкипающего при температуре выше 360 °С.

В состав каменноугольной смолы входят главным образом фенол (20–25 %), крезол (35–40 %) и ксиленол (10–15 %); остальные составляют алкилфенолы, нафтолы, оксидифенилы.

Каменноугольная смола используется в основном для производства рафинированных химических веществ и креозота. Некоторые препараты каменноугольной смолы издавна используются для лечения различных кожных заболеваний, таких как экзема, псориаз и перхоть.

1.4 Газообразные горючие материалы

1.4.1 Естественный газообразный горючий материал природный газ

Количество используемого в России природного газа в несколько раз превышает потребление всех других видов газообразного топлива вместе взятых. Природный газ – это продукт биохимического разложения органических материалов в толще земли. Большинство месторождений располагается на глубине меньше 1,5 км. Главный компонент – метан с примесями пропана, бутана.

Природный газ по сравнению с другими видами топлива имеет ряд существенных преимуществ:

- производительность труда при его добыче примерно в 5 раз выше, чем при добыче нефти, и в 35 раз выше, чем при шахтной добыче угля;

- себестоимость его добычи значительно ниже, чем других видов топлива;

- при его использовании в качестве топлива не требуется сложной и дорогостоящей переработки;

- высокая теплотворная способность позволяет эффективно применять его в качестве технологического и энергетического топлива;

- полное отсутствие серы;

- отсутствие в составе токсичного оксида углерода;

- высокая теплота сгорания;

- при его сжигании не загрязняется атмосфера.

Месторождения природного газа – это совокупность залежей, охватывающих площади, измеряемые тысячами квадратных километров.

Уренгойское месторождение газа расположено на территории Ямало-Ненецкого округа вблизи поселка Уренгой. Оно самое крупное в России (более 1300 скважин), а также считается одним из старейших газовых промыслов в стране.

Уренгойские углеводородные ресурсы исчерпаны уже на 70 %, общий их объем оценивался в 10,9 трлн м³. Сейчас все уси-

лия направлены на то, чтобы освоить добычу газа из глубины Ачимовских отложений – самой глубокой и труднодоступной залежи углеводородов.

Ямбургское месторождение пролегает в субарктической зоне Ямала, обнаружено в 1969 году. Ямбургский газ находится на глубине 1–3 км, где первые 400 м – пласт вечной мерзлоты. Общие геологические запасы оценены в 8,2 трлн м³ природного газа.

Бованенковское месторождение расположено вблизи побережья Карского моря. Вокруг лишь бескрайняя тундра, редкие поселения ненцев и олени стада. Это месторождение ещё совсем юное, начало его работы приходится на 2012 год. Пока что на месторождении только 743 скважины, вдвое меньше, чем на Уренгойском, но, поскольку оно расположено над Ачимовскими залежами, считается очень перспективным. Сегодня запасы газа в Бованенково оцениваются в 4,9 трлн м³.

Штокмановское месторождение газоконденсатного типа названо в честь научно-исследовательского судна «Профессор Штокман». Оно находится посреди Баренцева моря в шельфовой зоне между Мурманском и островом Новая Земля. Глубина моря здесь составляет около 340 м. Чрезвычайно богато как природным газом, так и газовым конденсатом. Объём этих ресурсов оценен в 3,94 трлн м³ и 56 млн т, однако реализовать работу месторождения на полную мощность пока не удалось.

Ковыктинское месторождение крупнейшее в Восточной Сибири. Его площадь насчитывает 1500 км². В настоящее время находится на стадии разведывания.

Ленинградское гигантское месторождение расположено на юго-западе Карского моря. Разведанный объём газа составляет 3 трлн м³. Природный газ здесь выкачивается из Сенюманской толщи и несмотря на глубокое залегание слоёв (1,7–2,6 км) добывается достаточно легко.

Русановское месторождение также классифицируется как гигантское. Запасы газа здесь оцениваются лишь в 779 млрд м³, однако из-за многопластовости, присущей этому участку, трудно утверждать наверняка, и есть предположение, что газа здесь не менее 3 трлн м³. Богато Русановское также газовым конденсатом,

которого здесь насчитали около 8 млн т. Месторождение находится на территории юго-западной части Карского моря.

Заполярное месторождение – пятое в мире по объёму запасов газа (3,5 трлн м³). Было обнаружено в 80 км от Уренгойского в 1965 году.

Медвежье – старейшее месторождение в Западно-Сибирском регионе и одно из самых крупных. Его площадь более 2100 км². Медвежье месторождение при начальном объёме ресурсов 4,7 трлн м³ уже на 80 % истощено.

Астраханское месторождение имеет разведанные запасы газа 2,5 трлн м³ и 400 млн т газового конденсата. Добыча природного газа здесь ведётся на глубине до 4,1 км.

Сахалин-3. В водах Тихого океана чуть восточнее острова Сахалин располагаются три месторождения: Киринское, Южно-Киринское и Мынгинское. Проект находится на стадии развития, но когда он будет полностью реализован, планируется добывать порядка 30 млрд м³ газа в год. Здесь находится самая большая в России плавучая буровая платформа.

Характеристика природного газа, применяемого в промышленности, представлена в таблице 1.12 [1].

Таблица 1.12 – Характеристика природного газа

Состав газа, % (объёмн.)								Отн. плотность	Q_p^H , кДж/м ³
CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	N ₂	H ₂ ^c		
0,08–0,43	78,2–91,2	1,96–4,4	0,35–2,2	0,11–0,41	0,03–0,11	1,0–2,9	0,017–0,051	0,591–0,608	32500–34800

Основными потребителями природного газа являются чёрная металлургия (доменные печи, нагревательные печи прокатного производства), производство строительных материалов, теплоэнергетика, химическая промышленность, пищевая промышленность.

При транспортировании, сжигании и хранении природного газа необходимо учитывать его опасные свойства: удушающее дей-

ствие, взрывопожароопасность, а также образование угарного газа при неполном сгорании.

Удушающее действие выражается в том, что при заполнении замкнутого объема (помещение, колодец и др.) природный газ вытесняет воздух, уменьшая содержание в нем кислорода. Воздух содержит 21 % кислорода, снижение его содержания до 16 % и менее является смертельно опасным.

Природный газ взрывопожароопасен в смеси с воздухом. Пределы воспламенения природного газа при стандартных условиях (20 °С, 760 мм рт. ст.) составляют от 5 до 15 %.

Минимальное количество газа в воздухе, при котором происходит процесс самопроизвольного горения, составляет 5 %. Максимальное содержание газа в воздухе, выше которого газоздушная смесь не горит, составляет 15 %.

При повышении температуры газоздушной смеси пределы воспламенения расширяются: нижний уменьшается, а верхний растет.

При нагреве газоздушной смеси выше температуры воспламенения горение идет при любых концентрациях до полного выгорания одного из компонентов смеси.

Взрыв газа – мгновенное сгорание газоздушной смеси, сопровождающееся образованием сжатых газов и выделением тепла (рисунок 1.3).



Рисунок 1.3 – Опасная и взрывоопасная концентрация природного газа

Условиями взрыва являются:

- замкнутый объем;
- наличие взрывоопасной концентрации;
- наличие источника воспламенения.

Давление на ограждающие конструкции, возникающее при взрыве природного газа, может достигать 0,85 МПа. При взрыве внутри помещений такое воздействие вызывает разрушение строительных конструкций. Замкнутым объемом, в котором происходит взрыв, может быть помещение, подвал, топка котла, колодец и др. Источником воспламенения является открытый огонь, искра либо нагретое тело с температурой выше температуры воспламенения природного газа.

Нижний концентрационный предел распространения (НКПР) пламени – минимальное содержание горючего газа в смеси, при котором происходит самопроизвольное горение. Для природного газа НКПР составляет 5 %. Опасная концентрация горючего газа – это объемная доля газа в воздухе, превышающая 20 % от НКПР. Для природного газа опасная концентрация составляет 1 %.

При неполном сгорании газа образуется оксид углерода СО (угарный газ), который оказывает отравляющее действие. Угарный газ имеет плотность 1,25 кг/м³, которая очень близка к плотности воздуха (1,29 кг/м³), поэтому он легко распространяется в воздухе. Угарный газ не имеет цвета и запаха, горюч, его пределы воспламенения составляют от 12,5 до 74,2 %.

Оксид углерода в 200–300 раз быстрее соединяется с гемоглобином крови, чем кислород, и образует с ним устойчивое соединение – карбоксигемоглобин. В результате кровь теряет способность переносить кислород к тканям организма. После отсоединения оксида углерода от гемоглобина (диссоциации) он выводится через легкие. Диссоциация оксида углерода из крови происходит в течение 10–12 ч, что приводит к накоплению карбоксигемоглобина в крови.

Концентрация в воздухе угарного газа 0,01 % в течение нескольких часов не оказывает заметного воздействия. При концентрации 0,1 % в течение 30 мин появляются признаки отравления – учащенное сердцебиение, стук в висках, головная боль, тошнота, человека клонит в сон. Воздействие концентрации 0,5 % в течение 30 мин приводит к смертельному отравлению.

1.4.2 Искусственные газообразные горючие материалы

Доменный газ. Доменный газ – побочный продукт производства чугуна (таблица 1.13) [1]. Теплота сгорания его в зависимости от вида выплавляемого чугуна колеблется в пределах 3330–4620 кДж/м³.

Теоретическая температура горения доменного газа составляет 1430–1500 °С. Доменный, или колошниковый, газ получают в большом количестве (около 3 м³ на 1 кг чугуна) в процессе доменной плавки. В металлургическом производстве доменный газ играет существенную роль в тепловом балансе, на его долю приходится свыше 40 % теплоты сгорания кокса, загруженного в доменную печь. Ресурсы доменного газа зависят от количества выплавляемого чугуна и способа ведения доменной плавки. Интенсификация доменного производства кислородом, повышение давления под колошником, увеличение объёма доменных печей и другие технические мероприятия привели к значительному снижению удельного выхода и темпов роста ресурсов доменного газа по сравнению с ростом количества выплавляемого чугуна.

Таблица 1.13 – Средний состав доменного газа

Компоненты	Содержание, %
Оксид углерода CO	28,5–30,5
Диоксид углерода CO ₂	10,5–12,5
Водород H ₂	1,5–3,8
Азот N ₂	57–59,5
Метан CH ₄	0,1–0,2

Основным недостатком доменного газа является большое содержание балласта (около 70 %). Доменный газ в обогащённом виде – в результате очистки от азота – в металлургическом производстве используется как восстановитель.

Коксовый газ. Коксовый газ – побочный продукт термической переработки коксующихся углей. Он является более эффективным газообразным топливом по сравнению с доменным газом.

Благодаря достаточно высокой калорийности и высокой температуре горения, коксовый газ можно применять во всех металлургических процессах и энергетических установках. В таблице 1.14 показан состав коксового газа [1].

Коксовый газ имеет теплоту сгорания 17800 – 18300 кДж/кг и плотность 0,4 – 0,55 кг/м³. Он способен взрываться при определенных соотношениях в смеси с воздухом. Коксовый газ является хорошим сырьём для химической промышленности, для производства химических удобрений. Ресурсы коксового газа постоянно возрастают и находятся в прямой зависимости от объёма производства кокса.

Таблица 1.14 – Состав коксового газа

Компоненты	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C _n H _m	N ₂	O ₂
Содержание, %	2–4	6–8	55–62	24–28	2–3	3–6	0,4–0,8

Коксовый газ в основном применяется в металлургии – доменные печи, плавильные печи, нагревательные печи прокатных станов, энергетические установки.

Светильный газ. Светильный газ получается путём сухой перегонки газового каменного угля при высокой температуре. Газ отличается высоким содержанием метана и пониженным содержанием водорода.

Состав светильного газа:

5,0% CO₂, 5,0% CO, 36% CH₄, 5,0% C_mH_n, 42,0% H₂, 7,0% N₂,

$$Q_p^H = 20112 \text{ кДж / м}^3.$$

Сжиженный светильный газ иногда называют блаугазом – по имени изобретателя немецкого инженера Блау. Светильный газ применялся в качестве топлива и был первым топливом, применённым в двигателе внутреннего сгорания Жана Этьена Ленуара. Начиная с первой трети XIX в. вплоть до начала 1930-х гг. этот продукт активно использовался для уличного освещения российских городов. В Санкт-Петербурге производством, хранением и распространением светильного газа занимались «Общество сто-

личного освещения», «Общество освещения газом Санкт-Петербурга» и ряд других компаний.

Генераторные газы. Это продукты безостаточной газификации твёрдого топлива. Газификация может быть проведена при помощи кислорода, вводимого с воздухом, или водяного пара. Аппарат, в котором твёрдое топливо превращается в газообразное, называется газогенератором (рисунок 1.4) [1], а процесс газификации – газогенераторным.

Газогенератор представляет собой шахту – железный кожух. Изнутри шахта футерована шамотным кирпичом. Топливо загружается сверху через загрузочное устройство. Дутьё (воздух, водяной пар) поступает снизу под колосниковую решётку. Образующиеся при газификации зола и шлак удаляют снизу. Полученный генераторный газ отводят из верхней части генератора.

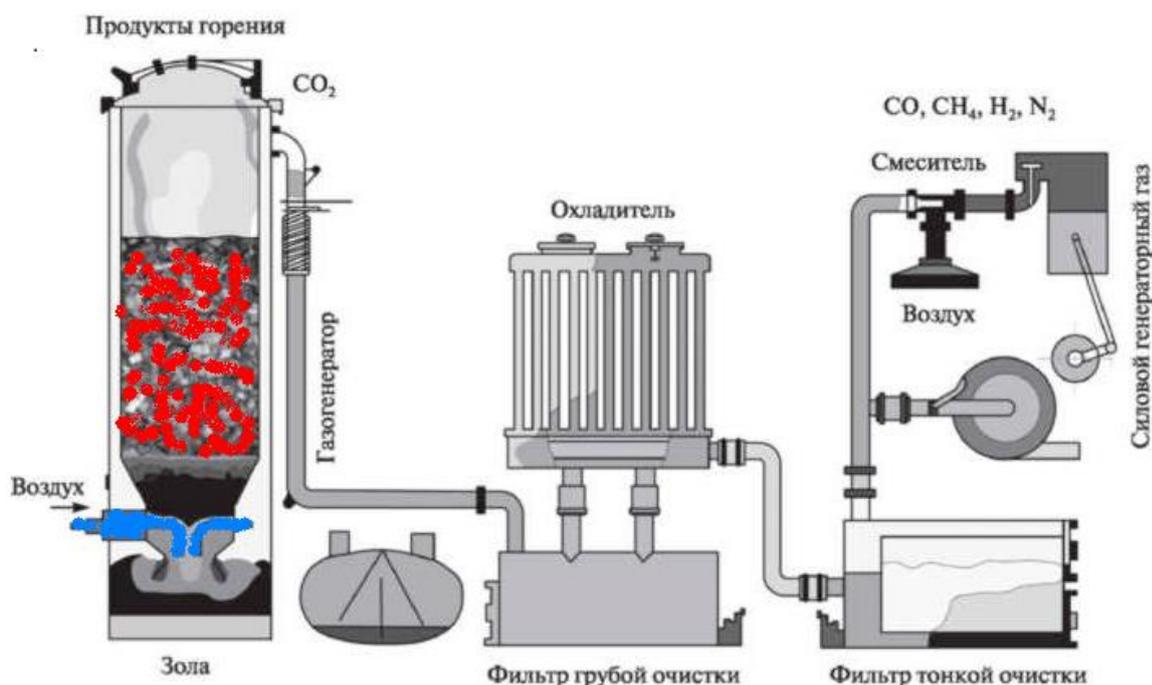
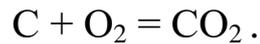


Рисунок 1.4 – Схема газогенератора

Загруженное в газогенератор твёрдое топливо опускается навстречу газовому потоку. Поступающий воздух (или водяной пар) проходит сначала слой шлаков, при этом он несколько подогревается и распределяется по сечению шахты газогенератора. Затем воздух (или водяной пар) попадает в слой раскалённого кокса и вступает в реакцию с углеродом:



Диоксид углерода и пары воды, захватываемые газовым потоком, восстанавливаются углеродом раскалённого кокса в оксид углерода и водород:



Следует отметить, что при газификации топлива в реакциях газообразования всегда принимают участие пары воды.

При продувке слоя топлива воздухом образуется воздушный газ. Он содержит большое количество оксида углерода (34,7 %), незначительное количество диоксида углерода и до 65,3 % азота.

Если вместо воздуха к раскалённому углероду подвести водяной пар, то получим водяной газ. Водяной газ содержит 3–7 % CO_2 , 3–5 % N_2 и 0,5–1,0 % CH_4 . Его теплота сгорания составляет 9818–10475 кДж/м³.

Контрольные вопросы

1. Виды и теплофизические характеристики твердого горючего вещества.
2. Что относится к естественным твёрдым горючим материалам?
3. Что относится к искусственным твёрдым горючим материалам?
4. Виды и теплофизические характеристики жидкого горючего материала.
5. Что относится к искусственным жидким горючим материалам?
6. Что относится к естественным жидким горючим материалам?
7. Природный газ и его преимущества по сравнению с другими видами горючих материалов.
8. Что относится к искусственным горючим газообразным материалам?
9. Теплофизические характеристики природного газа.

2 ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ

2.1 Физико-химические процессы горения. Основные понятия

История науки о горении начинается с открытия М. В. Ломоносова: «Горение есть соединение веществ с воздухом». Это открытие послужило основанием для формулировки закона сохранения массы при физических и химических превращениях веществ. Лавуазье уточнил определение процесса горения: «Горение есть соединение веществ не с воздухом, а с кислородом воздуха».

Процесс горения играет огромную и неоднозначную роль в жизни человека. С одной стороны, горение широко используется в различных отраслях промышленности и жизнедеятельности человека. Это теплоэнергетика, транспорт, ракетная техника, авиация, металлургия, где основными источниками энергии являются управляемые процессы горения. С другой стороны, процессы горения приводят к катастрофическим, порой непоправимым последствиям, таким как лесные пожары, взрывы паровых котлов и газопроводов, ядерные взрывы и т. д.

Горение – это сложный, быстропротекающий физико-химический процесс взаимодействия горючего вещества и окислителя, сопровождающийся интенсивным выделением тепла, ярким свечением и теплообменом с окружающей средой. В основном горение происходит в результате экзотермического окисления вещества, способного к горению (горючего), окислителем (кислородом воздуха, хлором, закисью азота и т. д.).

При горении имеют место три признака: разогревание горящего тела, свечение и пламя. Чаще всего наблюдаются все три признака одновременно. Реже встречается горение без пламени – горение порошков металлов. Очень редко встречается холодное горение (без нагрева) – горение разреженных паров фосфора.

Горение является неравновесным процессом и происходит в два этапа:

- создание молекулярного контакта между молекулами горючего и окислителя (физический процесс);
- взаимодействие молекул с образованием продуктов реакции (химический процесс).

Второй этап наступает только при выполнении дополнительных условий. Молекулы должны находиться в особом энергетически или химически возбужденном состоянии и в определенном количественном соотношении.

Процесс горения может протекать не только при реакциях соединения горючего вещества с окислителем, но и при реакциях, связанных с выделением большого количества теплоты и с быстрым химическим превращением. К ним относятся разложение взрывчатых веществ и озона, взаимодействие оксидов натрия и бария с диоксидом углерода, распад ацетилена и т. д.

Горение может начаться и самопроизвольно в результате самовоспламенения (например, бурта зерна или торфяника) либо быть инициировано зажиганием (свеча автомобильного двигателя, спичка, искра короткого замыкания, раскаленные капли металла при электросварке и т. д.). Важнейшие процессы при горении – это теплоперенос и массоперенос (перенос теплоты и вещества). Наиболее общим свойством горения является способность возникшего очага пламени перемещаться по всей горючей смеси путем передачи теплоты или диффузионного переноса нагретых частиц из зоны горения в свежую смесь. В первом случае механизм распространения пламени называется тепловым, во втором – диффузионным. Обычно горение протекает по комбинированному механизму, включающему как теплообмен, так и диффузию горючих компонентов и продуктов горения.

Различают три вида горения.

- **Гомогенное горение** – процесс взаимодействия горючего и окислителя, которые находятся в одинаковом агрегатном состоянии. Гомогенное горение характерно для всех газообразных и большинства жидких и твердых горючих материалов. Отличительным признаком такого горения является наличие пламени над поверхностью конденсированного горючего вещества. Примером гомогенной смеси: природный газ и воздух. Примерами гомогенного

горения являются сжигание газообразного топлива, горение парогазовой смеси, образующейся в процессе испарения, горение летучих веществ, выделяющихся в процессе термического разложения твёрдого топлива.

▪ **Гетерогенное горение** – горение материалов в конденсированном (твёрдом или жидком) состоянии, когда реакции, определяющие развитие процесса горения, протекают в газовой фазе, а горючие компоненты поступают в эту фазу в результате испарения и разложения веществ и материалов. Наиболее распространённым гетерогенным горением в условиях пожара является тление углеродного остатка твёрдых материалов. Существует особый вид гетерогенного горения – беспламенное горение, заключающееся в образовании раскалённой поверхности (например, горение антрацита или некоторых металлов).

▪ **Горение взрывчатых веществ и порохов** (переход вещества из конденсированного состояния в газообразное):

тротил – $C_7H_5N_3O_6 \rightarrow 2,5H_2O + 3,5CO + 3,5C + 1,5N_2$ (кислородный баланс меньше нуля);

нитроглицерин – $C_3H_5N_3O_9 \rightarrow 2,5H_2O + 3CO_2 + 0,25O_2 + 1,5N_2$ (кислородный баланс больше нуля).

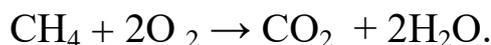
Самыми распространёнными реакциями горения являются реакции взаимодействия веществ с кислородом, которые относятся к классу реакций окисления.

Например, **при горении водорода** происходит реакция



В результате образуется чистая вода, то есть этот процесс экологически чистый. Однако затраты на производство, хранение и транспортировку водорода к месту его непосредственного применения слишком высоки, поэтому водород пока не может конкурировать с традиционными углеводородными видами топлива.

При горении метана выделяются углекислый газ и вода:

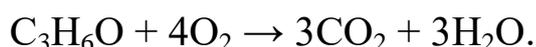


Метан самый простой представитель алканов. Другие названия этой группы органических соединений: предельные, насыщенные или парафиновые углеводороды. Для алканов наиболее важ-

ной

реакцией является горение. Они горят с образованием газообразной двуокиси углерода и паров воды. В результате выделяется огромное количество химической энергии. Метан является основным компонентом природного газа. Поскольку природный газ в основном состоит из метана (95 %), то при его сжигании практически не образуются побочные продукты или их получается намного меньше, чем в случае с другими видами ископаемого топлива.

При горении ацетона происходит реакция



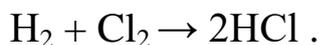
Реакция доказывает физические свойства ацетона: легковоспламеняемость и летучесть.

При высоких температурах (более 1000 К) реакции проходят быстро и до полного окисления горючего вещества. В результате образуются продукты полного окисления: при горении углерода – CO_2 , водорода – H_2O , серы – SO_2 .

При невысоких температурах (порядка 500–700 К) может происходить медленное окисление. Например, метан окисляется до метилового спирта (CH_3OH), который в дальнейшем может окисляться до альдегида (CH_2O), а альдегид до муравьиной кислоты (HCOOH). Все эти реакции экзотермические (происходят с выделением тепла). Однако скорость выделения тепла недостаточна для поддержания температуры реакции (500–700 К). Поэтому для продолжения процесса окисления реагирующую смесь необходимо подогреть – сообщать ей дополнительное количество тепла. В противном случае температура реагирующей смеси вследствие потери тепла понизится до температуры окружающей среды (около 300 К) и реакция окисления прекратится. Если же, например, смесь метана с кислородом нагреть до очень высокой температуры (выше 1000 К), то в ней возникнет качественно другая реакция окисления – реакция горения, которая протекает с большой скоростью, образуя продукты полного окисления. Поэтому выделяется максимальное количество тепла и скорость тепловыделения обеспечивает поддержание в системе высокой температуры. В этом случае нет необходимости подогреть реакционную смесь. Таким обра-

зом, реакция горения, однажды возникнув, в дальнейшем способна сама себя поддерживать. Пламя существует до тех пор, пока поступает в зону горения горючее и окислитель.

Окислителем, кроме кислорода, являются также хлор, фтор, окислы азота. Водород и многие углеводороды хорошо горят в атмосфере хлора, при этом образуется хлористый водород:



Горение в хлоре сопровождается меньшим тепловыделением и происходит с меньшей скоростью, чем в кислороде.

Реже, но встречается и такое горение, при котором имеет место превращение одного вещества. Примером может служить взрывное разложение ацетилена



Наиболее распространённым видом пожара является горение в атмосфере воздуха, когда окислителем является кислород.

Горение в воздухе. Воздух содержит 78 % (об.) азота, 21 % (об.) кислорода и около 1 % (об.) инертных газов. Если инертные газы условно объединить с азотом, то можно считать, что воздух состоит только из кислорода. При горении веществ в воздухе азот играет роль инертного разбавителя, который уменьшает температуру и скорость горения.

Теплотворная способность. Теплотворная способность (удельная теплота сгорания) – основной показатель горючего вещества, характеризующий количество теплоты, выделяемое при полном сгорании вещества массой 1 кг или объемом 1 м³. В общем случае это общая энергия, выделяемая в виде тепла при полном сгорании вещества с кислородом в стандартных условиях.

Эффективность топлива зависит от количества энергии, которое можно получить от единицы его веса. Единица измерения теплотворной способности – джоуль на килограмм (Дж/кг).

При анализе горючего материала и в теплотехнических расчетах используются следующие понятия.

- Высшая теплота сгорания Q_B . Она соответствует условию, что все водяные пары, образовавшиеся при горении, доводятся до

жидкого состояния при 273 К. При этом возвращаемое количество тепла составляет:

скрытая теплота испарения 1 кг H_2O равна 2258,41 кДж ;
теплота нагрева 1 кг H_2O от 273 до 373 К равна 418,68 кДж;

итого: 2677,09 кДж.

■ Низшая теплота сгорания Q_{H} . Она соответствует условию, что температура содержащегося в продуктах сгорания водяного пара понижается от 373 до 293 К. При этом освобождается количество тепла составляет

$$1,0 \cdot 2,0087 (373 - 293) = 160,70 \text{ кДж/кг},$$

где 2,0087 кДж/(кг·°С) – теплоемкость паров воды.

Низшая теплота сгорания вещества больше соответствует действительному положению, так как при сжигании пары воды в газообразном состоянии уносятся с продуктами сгорания.

Количественная разница между Q_{B} и Q_{H} на 1 кг H_2O составляет

$$2677,09 - 160,70 = 2516,39 \text{ кДж/кг}.$$

Так как в продуктах сгорания содержится влага W_1 и вода, полученная от сгорания водорода: $W_2 = \text{H}_2\text{O} / \text{H}_2 = 18/2 \text{ H} = 9\text{H}$, разность между высшей и низшей теплотой сгорания на 1 кг топлива составляет (кДж/кг)

$$Q_{\text{B}} - Q_{\text{H}} = 2516,39 (W_1 + W_2) = 2516,39 (W_1 + 9\text{H});$$

если W_1 и H выражены в процентах, то

$$Q_{\text{B}} - Q_{\text{H}} = 25,1639 (W^{\text{P}} + 9\text{H}^{\text{P}}).$$

Теплоту сгорания можно измерять путем сжигания навески или определенного объема вещества в специальных приборах – калориметрах. В инженерной практике теплоту сгорания часто определяют расчетным путем на основании данных элементарного анализа с использованием тепловых эффектов реакций горения отдельных составляющих топлива.

Исторически сложилось так, что в России для практических расчетов используется низшая теплота сгорания. В некоторых странах (США, Великобритания) теплотехнические расчеты выполняют с учетом высшей теплоты сгорания.

Для сравнения запасов, расхода и учета различных видов топлива часто используют понятие «условное топливо». В качестве единицы условного топлива принимается 1 кг топлива, имеющего теплоту сгорания 29,3 МДж (7000 ккал/кг).

Теплотворная способность различных видов горючих материалов представлена в таблице 2.1 и на рисунке 2.1.

Таблица 2.1 – Теплотворная способность некоторых горючих материалов

Горючее вещество	Теплотворная способность, МДж/кг	Горючее вещество	Теплотворная способность, МДж/кг
Водород	120,9	Дизельное топливо	42,6
Метан	50,1	Бутанол	36,0
Пропан	47,5	Уголь	29,3
Бензин	45,5	Этанол	22,2
Керосин	44,0	Метанол	19,9

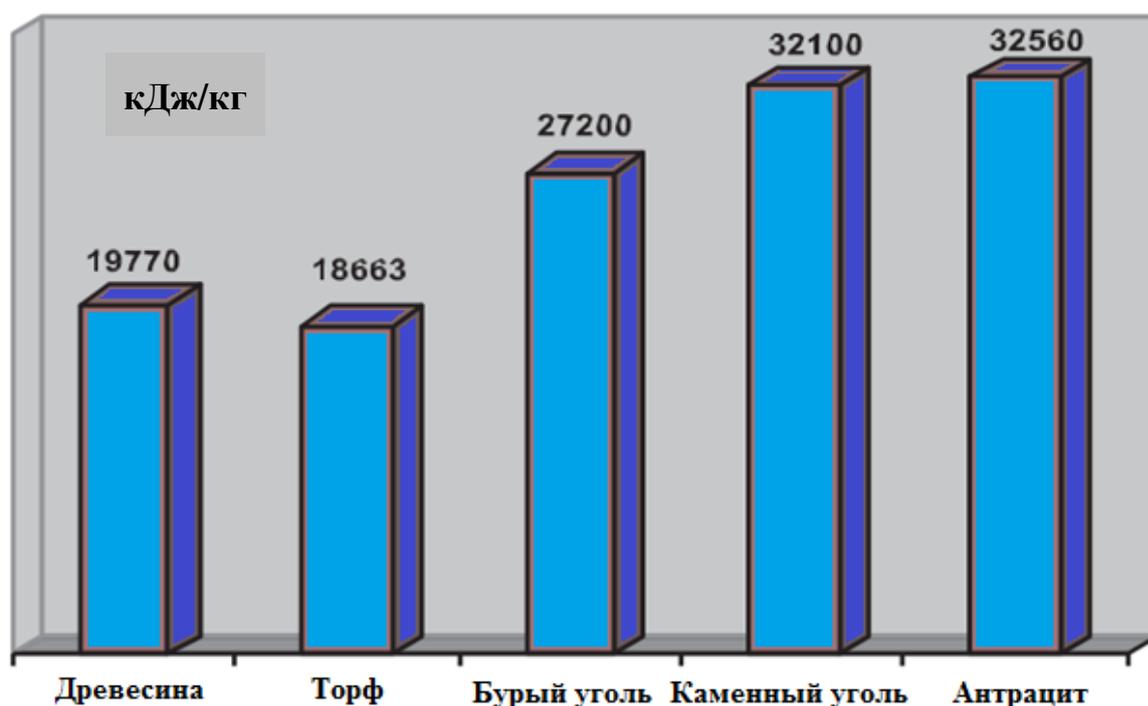


Рисунок 2.1 – Теплотворность твердого топлива

Если теплотворная способность достаточно велика и реакция окисления идет быстро, образуется пламя, которое представляет собой раскаленную смесь углекислого газа, азота, водяного пара и несгоревшего вещества.

Пламя – раскаленная газообразная среда, образующаяся при горении и электроразрядах, состоящая в значительной степени из ионизированных частиц, которые химически взаимодействуют и претерпевают физико-химические превращения.

Температура пламени при горении некоторых веществ и материалов представлена в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Температура пламени при горении некоторых материалов

Материал	Температура пламени, °С
Ацетилен (в кислороде)	3100–3300
Ацетилен (в воздухе)	2150–2200
Газонефтяной фонтан	До 1100
Древесина в различных агрегатных состояниях	700–1000
Спирт	900–1200
Торф	770–790
Нефть и нефтепродукты в резервуарах	1100–1300
Целлулоид	1100–1300
Удобрения и ядохимикаты	1000–1200
Сжиженный пропан-бутан	1200–1400

В русском языке нет четкого смыслового разделения слов «пламя» и «огонь», однако слово «огонь» традиционно связано с описанием процессов горения, тогда как «пламя» имеет более общее употребление, в том числе для процессов, не связанных с горением: молнией, электродугой, свечением вакуумных ламп и так далее.

Так как среда пламени содержит заряженные частицы (ионы, радикалы), то оно имеет электропроводность и взаимодействует с электромагнитными полями. На этом принципе построены прибо-

ры, способные с помощью электромагнитного излучения приглушить пламя, оторвать от горючих материалов или изменить его форму [2].

Сильно светящееся пламя наблюдается, если в зоне горения присутствуют твердые частички, например уголь. Природа излучения при этом чисто термическая – излучение накаливаемых частиц. В ряде случаев пламя подсвечивают искусственно, вводя в него избыточное топливо. Это позволяет существенно увеличить теплоотдачу от факела.

Температура воспламенения – наименьшая температура вещества, при которой пары над его поверхностью выделяются с такой скоростью, что воздействие на них источника зажигания вызывает воспламенение. Температура воспламенения газов зависит от условий воспламенения: в струе воздуха, в замкнутом сосуде и пр. Жидкое топливо, кроме температуры воспламенения, характеризуется условной величиной – *температурой вспышки*.

Вспышка – быстрое сгорание смеси паров летучего вещества с воздухом, сопровождающееся кратковременным видимым свечением. Температуру вспышки следует отличать как от температуры воспламенения, при которой горючее вещество способно самостоятельно гореть после прекращения действия источника зажигания, так и от температуры самовоспламенения, при которой для инициирования горения или взрыва не требуется внешний источник зажигания. По температуре вспышки из группы горючих жидкостей

выделяют легковоспламеняющиеся. Легковоспламеняющимися называются горючие жидкости с температурой вспышки не более 61 °С в закрытом тигле или 66 °С в открытом тигле. Жидкости с температурой вспышки не более 28 °С называют особо опасными.

Температура вспышки – наименьшая температура горючего вещества, при которой пары над его поверхностью способны вспыхивать при контакте с открытым источником огня; устойчивое горение при этом не возникает. Температура вспышки, например, керосина около 30–40 °С, а авиабензина около 40 °С.

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

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

Температура вспышки и связанные с ней параметры некоторых веществ представлены в таблице 2.3 [2].

Если горение организовано плохо (воздуха недостаточно или он плохо перемешан с топливом), в пламени появляются продукты неполного горения – водород, окись углерода и сажа. Если воздух для горения поступает в факел непосредственно из окружающей среды за счет естественной диффузии, то такое пламя называется диффузионным.

Таблица 2.3 – Температура вспышки и связанные с ней параметры некоторых веществ

Вещество	Температура кипения, °С	Температура вспышки, °С	Температура самовоспламенения, °С	Пределы взрываемости	
				Мин., об. %	Макс., об. %
Водород	-253	...	465	4	77
Метан	-162	...	595	4,4	16,5
Ацетилен	-84	...	305	2,3	82
Пропан	-42	-96	470	1,7	10,9
Бутан	0	-69	365	1,4	9,3
Ацетальдегид	+20	-30	155	4	57
n-пентан	+36	-35	285	1,4	8,0
Диэтиловый эфир	+36	-40	170	1,7	36
Сероуглерод	+46	-30	102	1,0	60
Ацетон	+56	-18	540	2,1	13
Метанол	+65	+11	455	5,5	37
n-гексан	+69	-22	240	1,0	8,1
Этанол	+78	+13	425	3,5	15
Изопропиловый спирт	+82	+12	425	2	12
n-гептан	+98	-4	215	1,0	7
Изооктан, 2,2,4-триметилпентан	+99	-12	410	1,0	6
n-октан	+126	+12	210	0,8	6,5
Бензин	30–200	< -20	200–410	0,6	8

Дизельное топливо	150–390	> +55	220	0,6	6,5
-------------------	---------	-------	-----	-----	-----

Температура вспышки – величина неаддитивная. Ее опытное значение всегда ниже рассчитанного по правилам аддитивности среднеарифметического значения температур вспышек компонентов, входящих в состав смеси. Причина в том, что температура вспышки зависит главным образом от давления пара низкокипящего компонента, а высококипящий компонент служит передатчиком тепла. Например, попадание даже 1 % бензина в смазочное масло снижает температуру вспышки от 200 до 170 °С, а 6 % бензина снижают её почти вдвое.

Существуют два метода определения температуры вспышки – в приборах закрытого и открытого типа. Значения температуры вспышки одного и того же нефтепродукта, определенные по приборам различного типа, заметно отличаются. Для высоковязких продуктов это различие достигает 50 °С, для менее вязких – 3–8 °С. В зависимости от состава горючего материала значительно изменяются условия его самовоспламенения. С этими условиями в свою очередь связаны моторные свойства горючего, в частности детонационная стойкость.

Температура горения – это максимальная температура газовой среды в зоне химических реакций, т. е. в зоне, где происходит выделение тепла и света. В теплофизике различают следующие температуры горения газов: жаропроизводительность, калориметрическую, теоретическую и действительную (расчетную).

Жаропроизводительность t_x – максимальная температура продуктов полного сгорания газа в адиабатических условиях с коэффициентом избытка воздуха $\alpha = 1,0$ и при температуре газа и воздуха 0 °С:

$$t_x = Q_H / (IV_{cp}), \quad (2.1)$$

где Q_H – низшая теплота сгорания газа, кДж/м³; IV_{cp} – сумма произведений объемов диоксида углерода, водяного пара и азота, образовавшихся при сгорании 1 м³ газа, и их средних объемных теп-

лостей (таблица 2.4) при постоянном давлении в пределах температур от 0 °С 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). При $\alpha = 1,0$ определяются объемы компонентов продуктов сгорания. По таблице 2.4 находится их средняя теплоемкость и затем по формуле (2.1) вычисляется жаропроизводительность газа. Если она окажется ниже или выше принятой, то задается другая температура и расчет повторяется. Жаропроизводительность распространенных простых и сложных газов при их горении в сухом воздухе приведена в таблице 2.5. При сжигании газа в атмосферном воздухе, содержащем около 1 % вес. влаги, жаропроизводительность снижается на 25–30 °С.

Таблица 2.4 – Средняя объемная теплоемкость газов, кДж/(м³·°С)

Температура, °С	CO ₂	N ₂	O ₂	CO	CH ₄	H ₂	H ₂ O (водяные пары)	Воздух	
								сухой	влажный на 1 м ³ сухого газа
0	1,598 1	1,297 0	1,308 7	1,306 2	1,570 8	1,285 2	1,4990	1,299 1	1,3230
100	1,718 6	1,299 1	1,320 9	1,306 2	1,659 0	1,297 8	1,5103	1,304 5	1,3285
200	1,801 8	1,304 5	1,339 8	1,314 6	1,772 4	1,302 0	1,5267	1,314 2	1,3360
300	1,877 0	1,311 2	1,360 8	1,323 0	1,898 4	1,306 2	1,5473	1,321 7	1,3465
400	1,985 8	1,321 3	1,382 2	1,335 6	2,028 6	1,310 4	1,5704	1,333 5	1,3787
500	2,003 0	1,332 7	1,402 4	1,348 2	2,150 4	1,310 4	1,5943	1,346 9	1,3787

600	2,055 9	1,345 3	1,421 7	1,365 0	2,276 4	1,314 6	1,6195	1,361 2	1,3873
700	2,103 4	1,358 7	1,354 9	1,377 6	2,389 8	1,318 8	1,6464	1,375 5	1,4158
800	2,146 2	1,371 7	1,454 9	1,394 4	2,503 2	1,323 0	1,6737	1,388 9	1,4158
900	2,185 7	1,385 7	1,469 2	1,407 0	2,604 0	1,331 4	1,7010	1,402 0	1,4293
1000	2,221 0	1,396 5	1,482 2	1,419 6	2,704 8	1,335 6	1,7283	1,414 1	1,4545
1100	2,252 5	1,408 7	1,490 2	1,432 2	2,793 0	1,339 8	1,7556	1,426 3	1,4658
1200	2,281 9	1,419 6	1,506 3	1,444 8	2,881 2	1,348 2	1,7825	1,437 2	1,4771
1300	2,307 9	1,430 5	1,515 4	1,453 2	–	1,356 6	1,8085	1,448 2	1,4876
1400	2,332 3	1,440 6	1,525 0	1,465 8	–	1,365 0	1,8341	1,458 2	1,4973
1500	2,354 5	1,450 3	1,534 3	1,474 2	–	1,381 8	1,8585	1,467 5	1,4973
1600	2,375 1	1,458 7	1,542 7	–	–	–	1,8824	1,476 3	1,5065
1700	2,394 4	1,467 1	1,551 1	–	–	–	1,9055	1,484 3	1,5149

Окончание таблицы 2.4

Температу- ра, °С	CO ₂	N ₂	O ₂	CO	CH ₄	H ₂	H ₂ O (водя- ные па- ры)	Воздух	
								сухой	влаж- ный на 1 м ³ сухого газа
1800	2,412 5	1,474 6	1,559 0	–	–	–	1,9278	1,491 8	1,5225
1900	2,428 9	1,482 2	1,566 6	–	–	–	1,9698	1,499 4	
2000	2,449 4	1,488 9	1,573 7	1,507 8	–	–	1,9694	1,537 6	

2100	2,459 1	1,495 2	1,580 9	–	–	–	1,9891	–	
2200	2,472 5	1,501 1	1,594 3	–	–	–	2,0252	–	
2300	2,486 0	1,507 0	1,594 3	–	–	–	2,0252	–	
2400	2,497 7	1,516 6	1,600 2	–	–	–	2,0389	–	
2500	2,509 1	1,517 5	1,604 5	–	–	–	2,0593	–	

Таблица 2.5 – Жаропроизводительность газов в сухом воздухе

Простой газ	Жаропроизводительность, °С	Сложный газ усредненного состава	Приближенная жаропроизводительность, °С
Водород	2235	Газовых месторождений	2040
Оксид углерода	2370	Нефтяных месторождений	2080
Метан	2043	Коксовый	2120
Этан	2097	Высокотемпературной перегонки сланцев	1980
Пропан	2110	Парокислородного дутья под давлением	2050
Бутан	2118	Генераторный из жирных углей	1750
Пентан	2119	Генераторный паровоздушного дутья из тощих топлив	1670
Этилен	2284	Сжиженный (50% C_3H_4 +50% C_4H_{10})	2115
Ацетилен	2620	Водяной	2210

Калориметрическая температура горения t_k – температура, определяемая без учета диссоциации водяных паров и диоксида углерода, но с учетом фактической начальной температуры газа и воздуха. Она отличается от жаропроизводительности t_x тем, что температура газа и воздуха, а также коэффициент избытка воздуха α принимаются по их действительным значениям. Калориметрическую температуру определяют по формуле

$$t_k = (Q_H + q_{\text{физ}}) / \sum V_{\text{ср}}, \quad (2.2)$$

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.

Зависимость калориметрической температуры горения природного газа среднего состава в воздухе с температурой 0 °С и влажностью 1 % от коэффициента избытка воздуха α приведена в таблице 2.6 [2].

Таблица 2.6 – Калориметрическая температура горения природного газа в воздухе с $t = 0$ °С и влажностью 1 % в зависимости от коэффициента избытка воздуха α

Коэффициент избытка воздуха α	Калориметрическая температура горения, °С	Коэффициент избытка воздуха α	Калориметрическая температура горения, °С
1,0	2010	1,33	1620
1,02	1990	1,36	1600
1,03	1970	1,40	1570
1,05	1940	1,43	1540
1,06	1920	1,46	1510

Окончание таблицы 2.6

Коэффициент избытка воздуха α	Калориметрическая температура горения, °С	Коэффициент избытка воздуха α	Калориметрическая температура горения, °С
1,08	1900	1,50	1470
1,10	1880	1,53	1440
1,12	1850	1,57	1410
1,14	1820	1,61	1380
1,16	1800	1,66	1350
1,18	1780	1,71	1320
1,20	1760	1,76	1290
1,22	1730	1,82	1260
1,25	1700	1,87	1230
1,28	1670	1,94	1200
1,30	1650	2,00	1170

Для получения высокой температуры при сжигании газов с малыми коэффициентами избытка воздуха, а также для повышения КПД печей на практике подогревают воздух, что приводит к росту калориметрической температуры (таблица 2.7) [2].

Таблица 2.7 – Повышение калориметрической температуры горения природного газа с ростом температуры воздуха, °С

Коэффициент избытка воздуха α	Температура сухого воздуха, °С			
	20	100	200	300
0,5	1380	1430	1500	1545
0,6	1610	1650	1715	1780
0,7	1730	1780	1840	1915
0,8	1880	1940	2010	2060
0,9	1980	2030	2090	2150
1,0	2050	2120	2200	2250
1,2	1810	1860	1930	2000
1,4	1610	1660	1740	1800
1,6	1450	1510	1560	1640
1,8	1320	1370	1460	1520
2,0	1220	1270	1360	1420

Зависимость калориметрической температуры горения пропана от коэффициента избытка воздуха приведена в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Калориметрическая температура горения технического пропана в сухом воздухе при $t = 0$ °С в зависимости от коэффициента избытка воздуха α

Коэффициент избытка воздуха α	Калориметрическая температура горения, °С	Коэффициент избытка воздуха α	Калориметрическая температура горения, °С
1,0	2110	1,45	1580
1,02	2080	1,48	1560
1,04	2050	1,50	1540
1,05	2030	1,55	1500
1,07	2010	1,60	1470
1,10	1970	1,65	1430
1,12	1950	1,70	1390
1,15	1910	1,75	1360
1,20	1840	1,80	1340
1,25	1780	1,85	1300
1,27	1750	1,90	1270
1,30	1730	1,95	1240
1,35	1670	2,00	1210
1,40	1630	2,10	1170

Используя данные таблиц 2.6–2.8, можно определить калориметрическую температуру горения других природных газов, близких по составу, и углеводородных газов любого состава.

Теоретическая температура горения t_T – максимальная температура, определяемая аналогично калориметрической, но с поправкой на эндотермические (требующие теплоты) реакции диссоциации диоксида углерода и водяного пара, идущие с увеличением объема:



Диссоциация при высокой температуре способствует образованию атомарного водорода, кислорода и гидроксильных групп ОН. Кроме того, при сжигании газа всегда образуется некоторое количество оксида азота. Все эти реакции эндотермические и снижают температуру горения.

Теоретическая температура горения может быть определена по следующей формуле:

$$t_T = (Q_H + q_{\text{физ}} - q_{\text{дис}}) / \sum V_{\text{ср}}, \quad (2.5)$$

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

При температуре до 1600 °С степень диссоциации не учитывается и теоретическую температуру горения можно принять равной калориметрической. При более высокой температуре диссоциация может существенно снижать температуру в рабочем пространстве. Теоретическую температуру горения необходимо определять только для высокотемпературных печей, работающих на предварительно нагретом воздухе (например, мартеновских). Для котельных установок в этом нет необходимости.

2.2 Химическая кинетика реакции горения

Химическая кинетика реакции горения – учение о механизме и общих закономерностях протекания химического процесса во времени. Основу процесса горения составляет химическое взаимодействие между горючими веществами и окислителем.

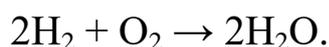
При реакции горения разрываются химические связи в молекулах реагирующих веществ и образуются новые химические связи в продуктах реакции. На разрыв химических связей затрачивается определенное количество энергии, численно равное количеству энергии, выделяемой на образование этой же химической связи.

Численные значения энергии некоторых химических связей представлены в таблице 2.9 [1].

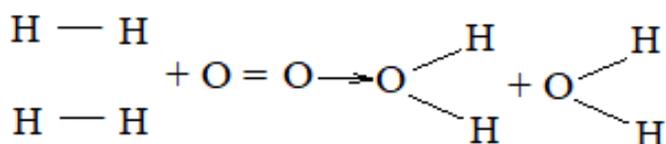
Таблица 2.9 – Численные значения энергии некоторых химических связей

Реакция	Энергия связи, кДж/моль	Реакция	Энергия связи, кДж/моль
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}+\text{H}$	498,7	$\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}+\text{O}$	532,2
$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$	432,2	$2 \text{CO} \rightarrow \text{C}+\text{O}$	1076,1
$\text{HCl} \rightarrow \text{H}+\text{Cl}$	431,4	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5+\text{H}$	410,0
$\text{OH} \rightarrow \text{H}+\text{O}$	460,2	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3+\text{H}$	435,1
$\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}$	242,7	$\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}$	493,7

Рассмотрим процесс горения водорода с образованием воды:



Для проведения этой реакции необходимо затратить энергию на разрыв химических связей в двух молекулах водорода и в одной молекуле кислорода:



При образовании четырех новых связей O–H в молекулах воды выделяется энергия. В экзотермических реакциях количество энергии, выделившейся при образовании химических связей, больше, чем затраченной на разрыв. Разница между ними составляет величину теплового эффекта химической реакции

$$E_{\text{выдел}} - E_{\text{затр}} = Q.$$

Используя значения энергии связи из таблицы 2.9, определим величину теплового эффекта химической реакции горения водорода:

$$\begin{aligned}
 Q &= \left(4E_{\text{св}}^{\text{OH}} - 2E_{\text{св}}^{\text{H}_2} - E_{\text{св}}^{\text{O}_2} \right) / n_{\text{H}_2} = \\
 &= (4 \cdot 460,2 - 2 \cdot 432,2 - 497) / 2 = 241,4 \text{ кДж/моль},
 \end{aligned}$$

где n_{H_2} – число молей водорода, участвующих в химической реакции.

Такое количество теплоты выделится, если прореагирует один моль водорода.

Энергетическая схема протекания химической реакции представлена на рисунке 2.2.

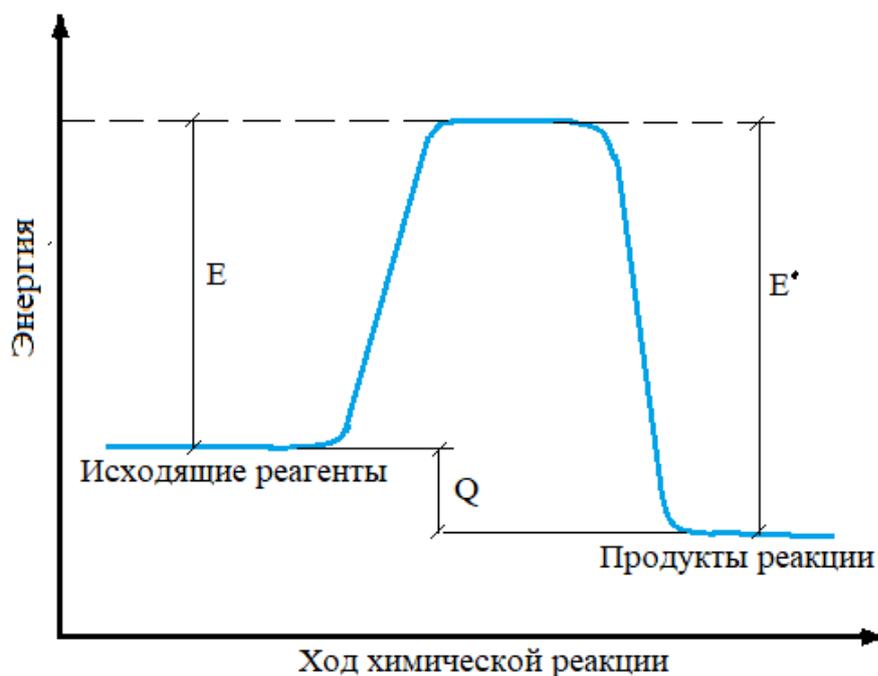


Рисунок 2.2 – Энергетическая схема протекания химической реакции

Исходные реагенты, переходя в продукты реакции, преодолевают энергетический барьер. Величина энергетического барьера E называется энергией активации химической реакции. Энергия активации – количество энергии, необходимое молекулам исходных веществ для вступления в химическую реакцию.

Тепловой эффект химической реакции Q не зависит от величины энергии активации E , т. е. от того, как происходит реакция, по какому механизму, а зависит только от начального и конечного состояния системы (см. рисунок 2.2). На этом основан метод расчета теплового эффекта по разнице теплоты образования продуктов реакции и исходных веществ. Тепловой эффект химической реакции определяет количество теплоты, выделяющейся при горении. Тепловой эффект, рассчитанный для реакции горения с обра-

зованием продуктов полного окисления, называют низшей тепловой стгорания вещества Q_H .

Скорость химической реакции определяется количеством вещества, вступающего в реакцию в единицу времени в единице объема. Ее измеряют по уменьшению или увеличению концентрации исходных веществ. 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/(м³·с))

$$W = -dC_{H_2}/d\tau, \quad (2.6)$$

или

$$W = dC_{H_2O}/d\tau, \quad (2.7)$$

где C_{H_2} и C_{H_2O} – концентрации водорода и воды, моль/м³.

Производная $dC_{H_2}/d\tau$ будет отрицательной, так как в ходе реакции концентрация водорода уменьшается, поэтому в формуле (2.6) 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. Для мономолекулярной реакции типа



скорость химической реакции

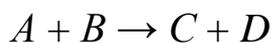
$$W = KC_{AB}, \quad (2.8)$$

где K – константа скорости химической реакции.

Такая реакция называется *реакцией первого порядка*, так как показатель степени, с которым концентрация вещества входит в уравнение (2.8), равен единице. Примером реакции первого порядка является распад ацетилена:



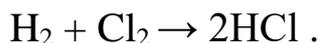
Для бимолекулярной реакции типа



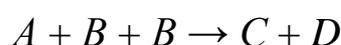
скорость химической реакции пропорциональна концентрациям компонентов A и B :

$$W = KC_A C_B. \quad (2.9)$$

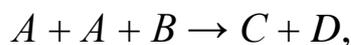
Так как концентрация вещества A в степени единица и концентрация вещества B также в степени единица, то суммарный порядок реакции равен двум. Такую реакцию называют *реакцией второго порядка*. Примером реакции второго порядка является реакция водорода и хлора:



Для тримолекулярной реакции типа



или



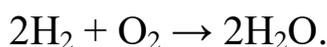
скорость которой определяется уравнениями

$$W = KC_A^2 C_B \quad (2.10)$$

или

$$W = K^2 C_A C_B, \quad (2.11)$$

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.

Химическая реакция происходит не при каждом соударении молекул. Чтобы произошло химическое взаимодействие, молекулы должны иметь энергию больше, чем энергия активации химической реакции. Энергия молекул увеличивается с ростом температуры газовой среды. Однако не все молекулы имеют одинаковую энергию. Согласно законам статической физики доля активных молекул (имеющих энергию выше, чем энергия активации химической реакции) пропорциональна абсолютной температуре:

$$N_{\text{акт}}/N = \exp(-E/RT), \quad (2.12)$$

где N и $N_{\text{акт}}$ – общее число молекул и число активных молекул; E – энергия активации химической реакции, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К.

В таблице 2.10 представлено изменение доли активных молекул с увеличением температуры газа [2].

Таблица 2.10 – Зависимость доли активных молекул от температуры

Энергия активации химической реакции E , кДж/моль	Доля активных молекул			
	1000 К	1500 К	2000 К	3000 К
40	$8 \cdot 10^{-3}$	0,04	0,09	0,2
80	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	0,04
160	$4,4 \cdot 10^{-9}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$

Как видно из таблицы, рост температуры способствует увеличению доли активных молекул и количества эффективных соударений. Учитывая, что скорость химической реакции пропорциональна числу эффективных соударений, ее зависимость от температуры среды будет аналогична уравнению (2.12). Константу скорости химической реакции можно представить в виде

$$K = K_0 \exp(-E/RT), \quad (2.13)$$

где K_0 характеризует общее число соударений для реакции с простыми молекулами. Этот множитель близок к теоретической величине соударений z .

Параметр z рассчитывается согласно кинетической теории газов. Тогда уравнение для скорости, например, реакции второго порядка будет иметь вид

$$W = K_0 C_A C_B \exp(-E/RT). \quad (2.14)$$

В таком виде уравнение скорости химической реакции называют *уравнением Аррениуса*. 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.

2.3 Горение и условия его протекания

2.3.1 Горючее вещество

Горючими называют вещества (материалы), способные к взаимодействию с окислителем (кислородом воздуха) в режиме горения.

Характеристикой горючего вещества является горючесть. Горючесть – это способность вещества или материала к распространению пламенного горения или тления. Горючесть веществ характеризуется физико-химическими свойствами, агрегатным состоянием, особенностями загорания и горения (таблица 2.11) [2].

Таблица 2.11 – Теплофизические характеристики пожароопасности

Теплофизические характеристики	Агрегатное состояние вещества			
	твердое	жидкое	газы	пыль
Группа горючести	+	+	+	+
Температура тления	+	–	–	+
Температура вспышки	–	+	+	+
Температура воспламенения	+	+	–	+
Температура самовозгорания	+	–	–	+
Концентрационные пределы распространения пламени (нижний и верхний)	–	+	+	+
Температурные пределы распространения пламени	–	+	+	–
Скорость выгорания	–	+	+	–
Коэффициент дымообразования	+	–	–	–
Способность взрываться и гореть при взаимодействии с водой, кислородом воздуха и другими веществами	+	+	+	+

По горючести вещества и материалы подразделяются на три группы.

Негорючие (несгораемые). Негорючие вещества и материалы не способны к самостоятельному горению на воздухе.

Трудногорючие (трудносгораемые). Трудногорючие вещества и материалы способны гореть на воздухе при воздействии дополнительной энергии источника зажигания, но не способны самостоятельно гореть после его удаления.

Горючие (сгораемые). Горючие вещества и материалы способны самостоятельно гореть после воспламенения или самовоспламенения (самовозгорания).

Горючие вещества (материалы) – понятие условное, так как в режимах, отличных от стандартных, негорючие и трудногорючие вещества и материалы нередко становятся горючими.

Горючие вещества и материалы классифицируют по химической природе, происхождению, агрегатному состоянию, дисперсности и т. д. По химической природе они подразделяются на два основных класса – органические и неорганические (таблица 2.12) [3].

Таблица 2.12 – Классификация горючих веществ и материалов

Органические		Неорганические	
Растительного и животного происхождения	Ископаемые и их производные	Металлы и их производные	Неметаллы и их производные
Древесина, хлопок, джут, масла, жиры, смолы и т. д.	Каменный и бурый уголь, нефть, газ, нефтепродукты, кислородсодержащие соединения, синтетические полимеры, пластмассы и т. д.	Щелочные, щелочноземельные и другие металлы, гидриды и другие соединения	Сера, фосфор, кремний и другие элементы, гидриды и другие соединения

Такое подразделение весьма условно, поскольку многие органические вещества содержат как в химически связанном виде, так

и в виде примесей неорганические компоненты, нелетучая часть которых остается в виде золы, шлаков и т. п.

Органические горючие вещества – это все вещества на основе углерода, представляющие собой материалы растительного или животного происхождения, или же ископаемые, т. е. добываемые из недр земли. Все они применяются как в натуральном виде, так и после соответствующей переработки. К горючим веществам растительного и животного происхождения, применяемым в натуральном виде, относятся древесина, растительные волокна: джут, хлопок, пенька, растительные и животные жиры и масла (конопляное, подсолнечное, рыбий жир; лакообразующие смолы и т. п.) К переработанным можно отнести древесный уголь, высыхающие масла типа олифы и т. п.

Неорганические горючие вещества и материалы представляют собой все простые и сложные вещества неорганической природы, способные к реакциям горения. По современной химической классификации это металлы и неметаллы, их различные производные.

К **горючим металлам и их производным** относятся все щелочные и щелочноземельные металлы, а также металлы других групп периодической таблицы элементов Д. И. Менделеева (Al, Ti, Zn, Zr и др.) и их производные (карбиды, сульфиды и т. д.).

К **горючим неметаллам и их производным** относятся бор, кремний, фосфор, мышьяк, сера, селен, теллур, их карбиды, гидриды, сульфиды и т. д. Практически все горючие вещества органической природы окружают человека повсеместно – и в быту, и на производстве, в то время как большинство веществ неорганической природы в силу их высокой химической активности встречаются только в условиях производства.

По агрегатному состоянию горючие вещества и материалы подразделяются на газообразные, жидкие и твердые.

2.3.2 Окислители

Окислители – вещества и материалы, обладающие способностью реагировать с горючими веществами, вызывая их горение, а также увеличивать интенсивность горения. Наиболее распрост-

раненный окислитель – кислород. В качестве окислителей могут выступать не только кислород или воздух, но и множество других веществ: хлор, бром, сера, марганцовокислый калий, различные перекиси, оксиды азота, галоиды, кислородосодержащие вещества.

Однако на практике чаще всего горение протекает в атмосфере воздуха. Воздух представляет собой смесь газов, основными компонентами которой являются: азот – 78,084 %; кислород – 20,948 %, аргон – 0,934 %. В незначительных количествах присутствуют неон, гелий, криптон, аммиак, диоксиды углерода и серы и другие компоненты. Аргон, содержащийся в воздухе, является инертным газом и в процессе горения участия не принимает.

Азот также не вступает в химическое взаимодействие с горючим веществом. Однако он участвует во многих физических процессах, сопровождающих горение: способствует диффузии воздуха в горючее вещество; выступает в качестве инертного разбавителя горючего и окислителя (кислорода); влияет на скорость нагревания и скорость горения горючей смеси. Для некоторых веществ (порошкообразные титан, цирконий и др.) азот служит активным окислителем (названные металлы горят в чистом азоте).

При отсутствии окислителя горение веществ и материалов, как правило, не происходит. Исключение составляют вещества, молекулы которых содержат радикалы, являющиеся окислителями, и радикалы, являющиеся восстановителями, способные при разложении от удара или нагрева взрываться или гореть (даже если нет воздуха). Окислители находят применение во взрывчатых веществах, в пиротехнических веществах и ракетном топливе, используются при отбеливании тканей, обесцвечивании красителей. Роли окислителя могут выступать многие химические реагенты, если они соприкасаются с горючими веществами или выделяют кислород при разложении.

Окислители могут быть газообразными (кислород, фтор, хлор, дифторид кислорода, трифторид хлора и т. д.), жидкими (перекись водорода, азотная, серная, хлорная кислоты и т. д.), твёрдыми

(перманганат калия, пероксиды металлов, гипохлорит калия, гипохлорит кальция и т. д.).

Среди окислителей имеются горючие вещества: органические пероксиды, нитрат аммония. Кислород обретает свойства горючести в среде фтора.

2.3.3 Источники воспламенения

Момент воздействия источника на любое горючее вещество является началом любого воспламенения. Для возникновения горения горючее вещество и окислитель должны быть нагреты до определенной температуры источником теплоты, воспламенения или зажигания.

Источник воспламенения – это источник тепла, имеющий температуру выше температуры самовоспламенения и запас тепловой энергии, необходимый для нагрева вещества до возникновения горения.

Источники воспламенения бывают электрические, химические, термические и механические.

Наиболее распространенными источниками зажигания являются:

- искры различного происхождения, например появляющиеся при неисправности электрооборудования;
- нагретые тела (тепло от электрических обогревателей или водонагревателей);
- теплота, возникающая в результате трения;
- аппараты огневого действия (например, сварочные);
- искровые заряды статического электричества;
- теплота адиабатического сжатия;
- химические реакции, протекающие с выделением теплоты;
- открытый огонь (горящая свеча, камин, зажженная спичка, работающая конфорка газовой плиты);
- самовозгорающиеся материалы и вещества (горючие ископаемые, химические вещества, некоторые растительные продукты (масла, жиры));
- электрические приборы при их перегрузке, неисправности.

2.3.4 Химический состав различных горючих веществ

Химический состав твердых горючих веществ очень разнообразен. Большинство из них относится к классу органических веществ, состоящих в основном из углерода, водорода, кислорода и азота. В состав многих горючих веществ входят также хлор, фтор, кремний и другие химические элементы. Значительно меньшее количество твердых горючих веществ относится к классу неорганических. Среди них металлы (калий, натрий, магний, алюминий, титан и др.), металлоиды (сера, фосфор, кремний), а также их соединения.

В условиях большинства пожаров горят твердые вещества, которые широко используются в народном хозяйстве и быту. К ним относятся материалы, изготовленные на основе целлюлозы (таблица 2.13), – древесина, хлопок, хлопчатобумажные ткани, бумага; на основе углеводов и их производных – резина, пластмассы, химические волокна и ткани из них; продукты питания – зерно и зернопродукты, жиры, сахар и т. д.

Таблица 2.13 – Состав целлюлозных материалов

Горючий материал	Элементный состав, %				Содержание влаги и золы, %	
	С	Н	О	N	W	A
Дуб	46,08	5,50	38,18	1,14	7,0	2,1
Сосна	46,00	5,50	39,2	0,90	7,0	1,4
Солома	39,06	4,70	42,2	1,04	8,0	5,0
Хлопок	42,40	5,92	46,6	0,58	4,0	0,5

Целлюлозные материалы, как видно из таблицы 2.13 [1], содержат кислород, который участвует в процессе горения так же, как кислород воздуха. Поэтому объем воздуха, теоретически необходимый для их горения, значительно меньше, чем для горения горючих веществ, в состав которых кислород не входит. Этим же объясняется низкая теплота сгорания целлюлозных материалов и способность их к тлению. Кроме того, полости и поры волокнистых и пористых целлюлозных материалов заполнены воздухом,

что также способствует их горению. Горение таких веществ происходит без образования сажи.

Характерным свойством целлюлозных материалов является их способность при нагревании разлагаться с образованием паров, газов и углеродистого остатка. Количество образующихся при этом газообразных продуктов (летучих) и их состав зависят от температуры и режима нагревания горючих веществ. При начальной температуре разложения твердых веществ скорость образования газообразных продуктов небольшая, с повышением температуры она увеличивается. При дальнейшем повышении температуры скорость выделения газообразных продуктов уменьшается, приближаясь к некоторому минимальному значению. Таким образом, газообразные продукты при нагревании твердых веществ образуются в определенном интервале температур и с переменной скоростью, причем при разложении разных горючих материалов выделяется различное количество газообразных продуктов. Например, при разложении 1 кг древесины выделяется 800 г газообразных продуктов и образуется 200 г древесного угля, при разложении 1 кг торфа выделяется 700 г газообразных продуктов, а хлопка – 850 г.

Состав газообразных продуктов разложения изменяется в зависимости от температуры. При низких температурах преобладают диоксид углерода и водяной пар. При высоких температурах образуются горючие газы: водород, метан и др. В таблице 2.14 приведен состав неконденсирующихся газов, образующихся при различной температуре разложения древесины.

Таблица 2.14 – Состав неконденсирующихся газов, образующихся при разложении древесины, в зависимости от температуры, % (об.)

Газ	Температура разложения древесины, °С					
	200	300	400	500	600	700
CO ₂	75,00	56,07	49,36	43,20	40,98	38,56
CO	25,00	40,17	34,00	29,01	27,20	25,19
CH ₄	–	3,76	14,31	21,72	23,42	24,94
C ₂ H ₄	–	–	0,86	3,68	5,74	8,50

H ₂	–	–	1,47	2,34	2,66	2,81
----------------	---	---	------	------	------	------

В таблице 2.15 [3] приведен полный состав продуктов, получающихся при разложении березовой древесины. Если из них исключить уголь, то на газообразные продукты при этом приходится 68,2 % (масс.), из них около 30 % являются негорючими (вода и диоксид углерода), около 38 % – горючими. В таблице 2.15 приведено также количество тепла, выделяющегося при горении продуктов, полученных при сухой перегонке 1 кг древесины без доступа воздуха.

Таблица 2.15 – Теплота сгорания продуктов сухой перегонки березовой древесины

Продукты сухой перегонки березовой древесины	Теплота сгорания, кДж
Смола	10225,0
Уксусная кислота	4683,5
Метиловый спирт	1010,8
Ацетон	355,7
CO ₂	61,7
CO	–
CH ₄	337,7
C ₂ H ₄	–
Разные органические вещества	1668,9
Вода	–
ИТОГО	18343,3

Разложение целлюлозных материалов сопровождается выделением тепла, поэтому при малой скорости теплоотвода возможно их самонагревание и горение. Самый высокий тепловой эффект разложения (1088 Дж/кг) у древесины, поэтому надо следить, чтобы она не нагревалась в больших массах (при плотной укладке) выше 100 °С.

Несколько иные свойства имеют полимерные материалы, элементарный состав некоторых из них приведен в таблице 2.16. Полимеры отличаются высоким содержанием углерода и большинство из них не содержит кислород. Поэтому для их горения

необходим значительный объем воздуха (10–12 м³/кг). Горение полимеров происходит с образованием продукта неполного сгорания – сажи.

При нагревании полимеры ведут себя по-разному. Большинство из них плавится, образуя в процессе горения на поверхности жидкий слой. На вертикальных и наклонных поверхностях горения жидкий слой удерживаться не может и стекает. Поэтому на таких поверхностях горения слой жидкости имеет постоянную толщину, которая не превышает 1–2 мм.

Таблица 2.16 – Элементарный состав некоторых полимерных материалов

Полимерный материал	С, %	Н, %	О, %	Н, %
Изопреновый каучук				
Капролактам	88,25	11,75	–	–
Натуральный каучук	63,70	9,75	14,20	12,35
Полипропилен	88,25	11,75	–	–
Полиакрилаты	85,40	14,60	–	–
Полиэтилен	55,90	6,90	37,20	–
Фенолформальдегидная смола	85,80	14,20	–	–
	78,80	5,05	16,15	–

Стекающая жидкость образует на полу помещения или на поверхности земли слой в несколько сантиметров, который, растекаясь, распространяет горение на окружающие предметы. Например, во время пожара складов каучука жидкий слой через дверные проемы выходил даже за пределы здания склада. На горизонтальных поверхностях горения, когда нет условий для стекания жидкого слоя, он постепенно растет до постоянной для каждого вещества величины. Так, при горении каучука СКИ-3 такой слой достигает 6–8 мм.

Неорганические твердые горючие вещества – металлы, металлоиды и их соединения – при нагревании почти все плавятся, образуя над поверхностью слой паров.

Как и при горении жидкостей, массовую скорость выгорания твердых веществ относят к единице поверхности горения, т. е. поверхности горючего вещества, с которой в данный момент време-

ни в зону горения поступают пары и газы. Такая массовая скорость выгорания твердых веществ называется удельной. Удельная массовая скорость выгорания не зависит от величины поверхности твердых веществ и изменяется в зависимости от их температуры и влажности (таблица 2.17).

Таблица 2.17 – Удельная массовая скорость выгорания некоторых материалов

Горючие материалы	Удельная массовая скорость выгорания, кг/(м ² ·мин), при температуре, °С			Принимаемая скорость выгорания, кг/(м ² ·мин)
	500	700	900	
Древесина (W = 10 %)	0,34	0,45	0,65	0,50
Стеклопластик	0,74	0,90	1,10	1,00
Каучук СКИ-3	0,45	0,85	–	1,12

Практическое определение удельной массовой скорости выгорания твердых материалов очень затруднено, так как поверхность горения многих из них не представляет ровную плоскость. В связи с этим расчет скорости выгорания ведут на единицу площади пожара, т.е. на единицу площади проекции поверхности горения на горизонтальную плоскость. Такую величину принято называть *приведенной массовой скоростью выгорания* и обозначать v (м/мин). Ее можно определять из опыта на специальной установке, называемой «камера-весы». В таблице 2.18 представлены приведенные массовые скорости выгорания некоторых твердых веществ.

Таблица 2.18 – Приведенные массовые скорости выгорания некоторых твердых веществ

Вещество	Приведенная массовая скорость выгорания, кг/(м ² ·мин)
Бумага разрыхленная	0,48
Древесина (конструкции зданий, мебель)	0,84
Пиломатериалы в штабеле	7,0–8,0
Резинотехнические изделия	0,67

Текстолит	0,4
Хлопок разрыхленный	0,24

Под действием тепла, передаваемого от зоны горения на поверхность твердых материалов, происходит не только их выгорание, но и перемещение фронта пламени по еще негорящей поверхности. Перемещение фронта пламени по поверхности твердых веществ называется *распространением горения* и характеризуется скоростью распространения горения v (м/мин):

$$v = l/\tau,$$

где l – расстояние, пройденное фронтом пламени, м; τ – время перемещения фронта пламени, мин.

Различают две скорости распространения горения – по вертикальной (вниз и вверх) поверхности и горизонтальной поверхности. Однако в расчетах по тушению пожаров практически применяют только скорость распространения по горизонтальной поверхности. На величину скорости распространения горения влияет много факторов: состояние поверхности вещества, интенсивность излучения зоны горения, направление и скорость ветра и др.

Твердые материалы при хранении на открытой местности и в зданиях располагают, как правило, не сплошным слоем, а с промежутками, достигающими иногда нескольких метров. Однако в условиях пожара такие свободные пространства не могут предотвратить распространение горения. Поэтому, определяя скорость распространения горения во время пожара, при расчете расстояния, пройденного фронтом горения в данном направлении, учитывают и промежутки между скоплениями горючих материалов, если они не препятствовали распространению горения.

Таким образом, скорость распространения горения в условиях пожара отличается от скорости распространения горения по поверхности твердого горючего вещества. В таблице 2.19 представлены скорости распространения горения в условиях пожара некоторых материалов.

Таблица 2.19 – Скорости распространения горения в условиях пожара некоторых материалов, м/мин

Материал	Скорость распространения горения, м/мин
Бумага в рулонах	0,27
Резиновые технические изделия	1,10
Синтетический каучук	0,40
Текстильные изделия	0,38
Штабели торфо плит	1,00
Штабели досок ($W = 8 - 10 \%$)	4,00

2.4 Расчёт горения веществ

2.4.1 Теплота сгорания горючего вещества

Количество тепла, которое выделяется при полном сгорании единицы горючего вещества, называется теплотой сгорания. Единицы её измерения – килоджоуль на килограмм (кДж/кг), килоджоуль на метр кубический (кДж/м³), килоджоуль на киломоль (кДж/кмоль). В технике различают высшую и низшую теплоту сгорания.

Высшая теплота сгорания Q_p^B соответствует условию, что все водяные пары, образовавшиеся при горении, доводятся до жидкого состояния при 273 К. При этом возвращается следующее количество тепла:

скрытая теплота испарения 1 кг H₂O равна 2258,41 кДж

теплота нагрева 1 кг H₂O от 273 до 373 К равна 418,68 кДж

итого

2677,09 кДж

Низшая теплота сгорания Q_p^H соответствует условию, что содержащийся в продуктах сгорания водяной пар охлаждён от 373 до 293 К. При этом освобождается количество тепла

$$1,0 \cdot 2,0087(373 - 293) = 160,70 \text{ кДж/кг,}$$

где 2,0087 кДж/(кг·°С) – теплоёмкость паров воды.

Низшая теплота сгорания больше соответствует действительному положению, так как практически при сжигании горючего вещества пары воды в газообразном состоянии уносятся с продук-

тами сгорания. Количественная разница между Q_p^B и Q_p^H на 1 кг H_2O составляет

$$Q_p^B - Q_p^H = 2677,09 - 160,70 = 2516,39 \text{ кДж/кг.}$$

Так как в продуктах сгорания содержится влага W_1 и вода, полученная от сгорания водорода: $W_2 = H_2O/H_2 = 18/2 H = 9H$, разность между высшей и низшей теплотой сгорания 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

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

Теплоту сгорания горючего вещества можно измерять путём сжигания его навески или определённого объёма в специальных приборах – калориметрах. 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:

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

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

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

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

Теплота сгорания некоторых горючих веществ приведена в таблице 2.20.

Таблица 2.20 – Удельная теплота сгорания некоторых горючих материалов

Материал	Удельная теплота
----------	------------------

	сгорания, МДж/кг
Бумага	17,6
Дератин	21,5
Древесина (бруски влажностью 14 %)	13,6
Древесина в штабелях	16,6
Древесина дубовая	19,0
Древесина еловая	20,3
Древесина зелёная	6,3
Древесина сосновая	20,9
Капрон	31,1
Карболитовые изделия	26,9

Окончание таблицы 2.20

Материал	Удельная теплота сгорания, МДж/кг
Картон	16,5
Каучук бутадиенстирольный СКС-30АР	43,9
Каучук натуральный	44,8
Каучук синтетический	40,2
Каучук СКС	43,9
Каучук хлоропреновый	28
Линолеум поливинилхлоридный	14,3
Линолеум поливинилхлоридный двухслойный	17,9
Линолеум поливинилхлоридный на войлочной основе	16,6
Линолеум поливинилхлоридный на теплой основе	17,6
Линолеум поливинилхлоридный на тканевой основе	20,3
Линолеум резиновый (релин)	27,2
Парафин твёрдый	11,2
Пенопласт ПХВ-1	19,5
Пенопласт ФС-7	24,4
Пенопласт ФФ	31,4
Пенополистирол ПСБ-С	41,6
Пенополиуретан	24,3
Плита древесноволокнистая	20,9
Поливинилхлорид (ПВХ)	20,7
Поликарбонат	31
Полипропилен	45,7
Полистирол	39
Полиэтилен высокого давления	47
Полиэтилен низкого давления	46,7
Резина	33,5
Рубероид	29,5

Сажа канальная	28,3
Сено	16,7
Солома	17
Стекло органическое (оргстекло)	27,7
Текстолит	20,9
Толь	16
Тротил	15
Хлопок	17,5
Целлюлоза	16,4
Шерсть и шерстяные волокна	23,1

2.4.2 Полное и неполное горение

При горении веществ образуются продукты сгорания. Горение бывает полным и неполным.

Полное горение. При полном горении в зону горения поступает окислительная среда в количестве, достаточном для полного окисления компонентов горючего вещества. В результате полного горения образуются вещества, не способные продолжать процесс (диоксид углерода, вода, азот, сернистый ангидрид). Полное сгорание происходит при избытке кислорода.

Неполное горение. При содержании воздуха меньшем, чем требуется по стехиометрии реакции горения, или когда горение осуществляется при низкой температуре, кроме продуктов полного сгорания, образуются продукты неполного сгорания, способные к дальнейшему горению. К ним относятся оксид углерода (угарный газ), сажа, продукты термоокислительной деструкции спиртов и другие органические соединения. Причина неполного сгорания горючих веществ – недостаточное количество кислорода.

Состав продуктов горения зависит от природы горючего вещества, температуры и условий взаимодействия горючей смеси с окислителем. Если в состав горючего вещества входят элементы С, Н, О, Cl, N, то продуктами горения являются углеводороды, диоксины, синильная кислота, спирты, альдегиды, кислоты, оксиды азота и т. п. Например, при сгорании древесины образуется более 200 продуктов сгорания, а при сгорании поливинилхлорида – более 75.

При сгорании неорганических веществ, в составе которых есть фосфор, натрий, калий, кальций, алюминий, магний, продуктами сгорания являются их оксиды, находящиеся в твердом состоянии: P_2O_5 , Na_2O , K_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 . В воздухе эти оксиды находятся в дисперсном состоянии в виде плотного дыма.

Признаком неполного сгорания органических веществ является наличие дыма, содержащего несгоревшие частички углерода.

Дым – это дисперсная система, состоящая из мельчайших твердых частиц, взвешенных в смесях продуктов сгорания с воздухом. Диаметр частиц дыма колеблется от 10^{-4} до 10^{-6} см.

Продукты неполного сгорания являются токсичными газами. Токсичность – степень вредного воздействия химического вещества на живой организм. Наиболее опасные соединения – это полимерные материалы, строительные материалы (линолеум, пенопласт), резинотехнические изделия.

Объем дыма, образующегося при горении единицы массы или объема горючего вещества, приведен в таблице 2.21 [3].

Таблица 2.21 – Объем дыма при сгорании некоторых горючих веществ

Горючее вещество	Объём дыма на единицу массы или объема горючего вещества	
	m^3/kg	m^3/m^3
Ацетон	8,14	–
Бензин	12,59	–
Бумага	4,21	–
Древесина (сосна):		
воздушно-сухая ($W = 20\%$)	4,40	–
в конструкциях зданий ($W = 7\%$)	4,90	–
Каучук синтетический	10,82	–
Керосин	12,80	–
Резина	10,82	–
Ацетилен	–	12,40
Бутан	–	33,44
Водород	–	2,88
Метан	–	10,52
Пропан	–	25,80
Оксид углерода	–	2,88

Природный газ	–	1 0,40
Этан	–	1 8, 1 6

Высокотоксичными продуктами неполного сгорания являются монооксид углерода (угарный газ), циановодород, хлористый водород, оксиды азота, акролеин, фосген и другие опасные вещества. Наиболее часто образуется угарный газ. Это бесцветный газ без запаха и вкуса плотностью $1,25 \text{ кг/м}^3$, горит синим пламенем с образованием CO_2 .

2.4.3 Количество и состав продуктов горения

Окислителем в большинстве случаев является кислород. Горение происходит, когда реагирующие вещества – горючее и кислород, доведены до температуры воспламенения, т. е. до температуры, при которой может происходить реакция горения. В таблице 2.22 представлены температуры воспламенения некоторых видов горючих веществ. При расчёте горения определяют:

- количество расходуемого при сжигании воздуха;
- количество образующихся продуктов горения;
- состав продуктов горения.

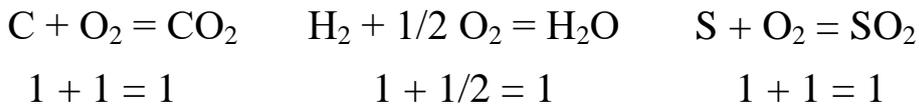
Расчёты выполняют исходя из элементарного состава горючего вещества по уравнениям горения. При этом согласно предложению французского учёного Дюлонга весь кислород, находящийся в веществе, уменьшают на величину $\text{O}/8$.

Таблица 2.22 – Температура воспламенения некоторых видов горючих веществ

Вещество	Температура воспламенения, °С	Вещество	Температура воспламенения, °С
Каменный уголь	400–500	Генераторный газ	700–800
Антрацит	700–800	Доменный газ	700–800
Бурый уголь	250–450	Коксовальный газ	550–650
Кокс	700	Природный газ	700–850
Мазут	580		

Расчёт горения твёрдого или жидкого 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 кисло-

рода, 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 – $0,5 \cdot 1/2 = 1/4$ 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 ($\text{м}^3/\text{кг}$)

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

где C, H, O и S – процентное содержание углерода, водорода, кислорода и серы; 22,4 – объём 1 кмоль кислорода в 1 м^3 при нормальных условиях.

Количество азота воздуха, поступившего с этим количеством кислорода, будет

$$\text{N}_2 = \frac{1/12\text{C} + 1/4(\text{H} - \text{O}/8) + 1/32\text{S}}{100} 22,4 \cdot \frac{79}{21},$$

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

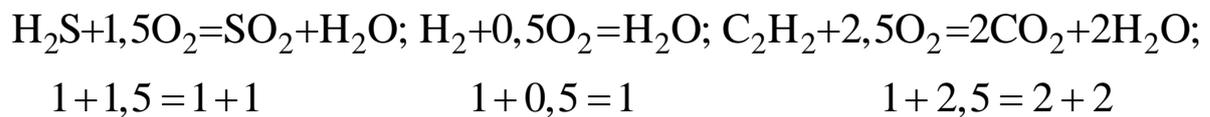
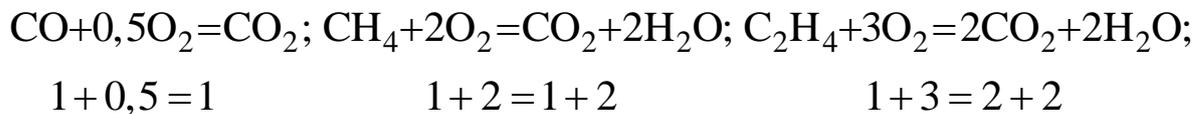
Определим необходимое для горения количество воздуха:

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

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

$$= 0,089C + 0,267H + 0,033(S - O) .$$

Расчёт 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:



Необходимое для горения количество кислорода и азота ($\text{м}^3/\text{м}^3$):

$$\text{O}_2 = 0,01(0,5\text{CO} + 2\text{CH}_4 + 3\text{C}_2\text{H}_4 +$$

$$+ 1,5\text{H}_2\text{S} + 0,5\text{H}_2 + 2,5\text{C}_2\text{H}_2 - \text{O}_2) ;$$

$$\text{N}_2 = 0,01 \cdot 79/21(0,5\text{CO} + 2\text{CH}_4 + 3\text{C}_2\text{H}_4 +$$

$$+ 1,5\text{H}_2\text{S} + 2,5\text{C}_2\text{H}_2 + 0,5\text{H}_2 - \text{O}_2) .$$

Количество воздуха, необходимое для полного сгорания 1 кг или 1 м^3 газообразного вещества ($\text{м}^3/\text{м}^3$):

$$L_o = \text{O}_2 + \text{N}_2 = 0,04762(0,5\text{CO} + 2\text{CH}_4 + 3\text{C}_2\text{H}_4 +$$

$$+ 1,5\text{H}_2\text{S} + 0,5\text{H}_2 + 2,5\text{C}_2\text{H}_2 - \text{O}_2) .$$

В таблице 2.23 представлено теоретически необходимое количество воздуха для полного сгорания некоторых горючих веществ [3].

Таблица 2.23 – Теоретически необходимое количество воздуха для полного сгорания некоторых горючих веществ

Горючее вещество	Количество воздуха для сгорания 1 кг вещества при 760 мм рт. ст.		Горючее вещество	Количество воздуха для сгорания 1 кг вещества при 760 мм рт. ст.	
	кг	м ³		кг	м ³
Ацетон	9,45	7,35	Ацетилен 1	15,4	11,9
Бензол	13,21	0,25	Бутан	39,8	30,94
Бензин	14,3	11,1	Водород	3,08	2,38
Древесина	5,4	4,18	Водяной газ	2,842	2,2
Керосин	14,85	11,5	Метан	12,3	9,52
Нефть	13,91	0,8	Окись углерода	3,08	2,38
Толуол	1,29	10,0	Пропан	30,6	23,8
Торф	7,5	5,8	Природный газ	6,45	5,0

Определение коэффициента избытка воздуха. Согласно приведённым расчётам определяется теоретическое количество воздуха, необходимое для полного сгорания 1 кг или 1 м³ горючего вещества при условии полного отсутствия в продуктах горения кислорода. 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:

$$\alpha = L_n / L_0,$$

где L_n – практически введённое количество воздуха, м³ (на 1 кг или на 1 м³); L_0 – теоретически необходимое количество воздуха, м³ (на 1 кг или на 1 м³).

Чем хуже смешение воздуха с веществом, тем больший коэффициент избытка воздуха приходится принимать для полного его сжигания. Наиболее трудно добиться хорошего смешения при сжигании твёрдого вещества и легче – при сжигании газообразного. 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 твёрдого или жидкого горючего вещества. Количество и состав продуктов горения твёрдого или жидкого горючего вещества определяют аналогично расчёту расхода воздуха. При сгорании твёрдого или жидкого горючего вещества 1 кг углерода даёт $1/12$ кмоль или $1/12 \cdot 22,4 \text{ м}^3 \text{ CO}_2$; 1 кг водорода даёт $1/2$ кмоль или $1/2 \cdot 22,4 \text{ м}^3 \text{ H}_2\text{O}$; 1 кг серы даёт $1/32$ кмоль или $1/32 \cdot 22,4 \text{ м}^3 \text{ SO}_2$. К этим продуктам горения следует добавить влагу $\text{H}_2\text{O} = W/18 \cdot 22,4 \text{ м}^3$ и азот – $\text{N}_2 = N/28 \cdot 22,4 \text{ м}^3$, содержащиеся в горючем веществе и переходящие в продукты горения. Количество продуктов сгорания 1 кг жидкого или твёрдого топлива будет

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

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

где C, H, S, O, W и N – содержание в горючем веществе элементов, процент по массе; $0,224 \left(C/12 + \frac{H-O/8}{4} + S/32 \right) \cdot 79/21$ – количество азота воздуха.

Определение продуктов сгорания газообразного горючего вещества. Количество продуктов сгорания 1 м^3 газообразного вещества V_o ($\text{м}^3/\text{м}^3$) рассчитывается по формуле

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

где $\text{CO}_2, \text{CO}, \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_2, \text{H}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{N}_2, W$ – элементарный состав газа, процент объёмный; $79/21(\text{CO}/2 + 2\text{CH}_4 + 3\text{C}_2\text{H}_4 + 5/2\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2/2 + 3/2 \text{H}_2\text{S} - \text{O}_2)$] $\cdot 0,01$ – количество азота воздуха.

При коэффициенте избытка воздуха больше единицы в продукты сгорания переходит избыточный воздух в количестве $L_n - L_o = L_o(\alpha - 1)$, тогда действительное количество продуктов горения

$$V_n = V_o + L_o(\alpha - 1).$$

В связи с тем что расчёт горения горючих веществ по элементарному составу трудоёмок и зачастую при проведении теплотехнических расчётов отсутствует полный анализ, обычно пользуются приближенными формулами (таблица 2.24).

Таблица 2.24 – Формулы для расчета количества воздуха и продуктов сгорания при сжигании твёрдого, жидкого и газообразного горючих веществ

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

Окончание таблицы 2.24

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

Пример

Определить количество воздуха, необходимое для сгорания природного газа с $Q_p^H = 35600$ кДж/м³ и объем продуктов горения при коэффициенте избытка воздуха $\alpha = 1,05$.

$$L_o = \frac{1,09}{4187} Q_p^H - 0,25 = \frac{1,09}{4187} \cdot 35600 - 0,25 = 9,05 \text{ м}^3/\text{м}^3;$$

$$L_n = L_o n = 9,05 \cdot 1,05 = 9,5 \text{ м}^3/\text{м}^3;$$

$$V_o = \frac{1,14}{4187} Q_p^H + 0,25 = \frac{1,14}{4187} \cdot 35600 + 0,25 = 9,95 \text{ м}^3/\text{м}^3;$$

$$V_n = V_o + L_o (\alpha - 1) = 9,95 + 9,05(1,05 - 1) = 10,4 \text{ м}^3/\text{м}^3.$$

2.5 Виды и режимы горения. Цепные реакции

2.5.1 Диффузионное и кинетическое горение

Диффузионное горение. Рассмотрим эксперимент. В газовую горелку, представляющую собой металлическую трубку, подадим с небольшой скоростью горючий газ метан (СН₄). Если к срезу горелки поднести источник зажигания, то газ воспламенится и над срезом горелки установится пламя (рисунок 2.3).

Чтобы произошла химическая реакция между горючим веществом и окислителем, кислород из воздуха, а метан из трубки должны продиффундировать в зону горения и образовать там горючую смесь, после чего между ними происходит химическая реакция

$$U_{\text{гор}} = \Delta m / (\tau_d - \tau_{\text{х.р}}), \quad (2.15)$$

где Δm – количество продиффундировавшего и прореагировавшего метана за время $\tau_d - \tau_{\text{х.р}}$; τ_d и $\tau_{\text{х.р}}$ – время диффузии и время химической реакции.

Так как $\tau_{\text{х.р}}$ значительно меньше τ_d , то

$$U_{\text{гор}} = \Delta m / \tau_d, \quad (2.16)$$

где $\Delta m / \tau_d$ – скорость диффузии.

Скорость горения определяется скоростью диффузии, т. е. скоростью смесеобразования. Такое горение называют диффузионным. При диффузионном горении его зона размыта, а пламя имеет желтый оттенок. Из-за наличия в зоне химических реакций областей с низким содержанием окислителя в процессе горения образуются продукты неполного окисления. Пламя коптит.

Рассмотрим следующий эксперимент. Подадим в эту же горелку смесь метана с воздухом (рисунок 2.4). В зону химических реакций будет поступать готовая к горению горючая смесь. Это означает, что $\tau_d = 0$. Смесеобразование происходит мгновенно. Тогда из формулы (2.15) следует

$$U_{\text{гор}} = \Delta m / \tau_{\text{х.р.}} \quad (2.17)$$

Отношение $\Delta m / \tau_{\text{х.р.}}$ пропорционально скорости химической реакции.

Скорость горения в этом случае зависит только от скорости химической реакции, которая значительно выше скорости диффузии. Экспериментально это сразу заметно. В таком опыте придется увеличить скорость подачи газа, иначе пламя резко опустится и уйдет в трубку.

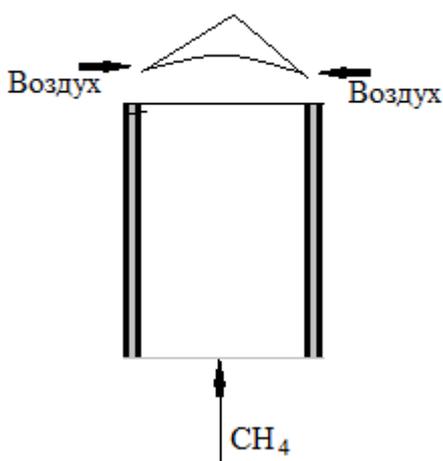


Рисунок 2.3 – Диффузионное горение метана

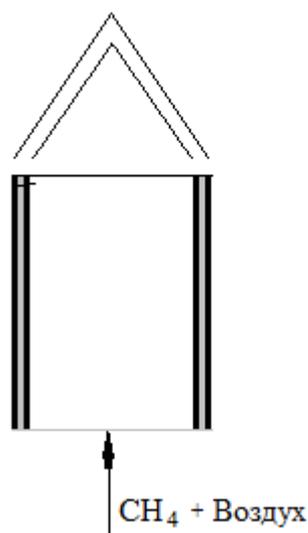


Рисунок 2.4 – Кинетическое горение метана

Зона горения при этом резко очерчена, пламя имеет голубой цвет. Такое горение называется кинетическим.

При кинетическом горении важна конструкция горелок. Они устроены так, что в них при прохождении газа подсасывается воздух. В результате в зоне горения образуется газоздушная смесь. Кинетическому горению свойственно более полное сгорание, высокая скорость и, как следствие, высокая скорость тепловыделения (Дж/с), а также температура пламени. Зона горения при кинетическом горении представляет собой четко выраженную светящуюся область определенной толщины. Эту область называют фронтом пламени, он отделяет горючую смесь от продуктов горения. В связи с тем что положение фронта пламени не меняется во времени относительно горелки, то он кажется неподвижным. В реальности он движется по горючей газовой смеси со скоростью, равной скорости движения этой смеси относительно горелки. При уменьшении или прекращении подачи горючей газовой смеси пламя уходит в горелку до места смешения горючего и окислителя. Таким образом, если смесь горючего и окислителя заранее перемешана, то пламя может перемещаться по ней. При возникновении горения в какой-то точке пространства горение будет распространяться во все стороны на всю горючую газовую смесь.

Характерной особенностью кинетического горения является самопроизвольное распространение пламени. Распространение пламени по газовой горючей смеси, как правило, наблюдается на стадии возникновения пожара газов и горючих жидкостей. В результате утечки газа или испарения горючей жидкости в воздухе может образоваться паровоздушная смесь, способная распространять пламя.

2.5.2 Дефлаграционное и детонационное горение

Дефлаграционное горение. В зависимости от вида горючего вещества скорость распространения фронта пламени по газоздушным смесям изменяется от 0,5 до 50 м/с. Скорость распространения пламени зависит:

– от скорости химической реакции между горючим и окислителем;

– скорости передачи тепла от зоны горения в холодную свежую смесь.

Процесс горения – это непрерывное последовательное воспламенение и сгорание все новых и новых порций горючей смеси. Распространение пламени со скоростью движения тепловой волны называется нормальным или дефлаграционным.

Детонационное горение. В горючих смесях, таких как H_2+O_2 (гремучая смесь), $\text{C}_2\text{H}_2+\text{O}_2$, $\text{C}_3\text{H}_6+\text{O}_2$ и др., может возникать другой режим распространения пламени – 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. Детонационное горение обладает большой разрушительной силой. Однако встречается этот вид горения достаточно редко. Детонация возникает в закрытых объемах и длинных трубах, когда создаются условия для ускорения пламени.

2.5.3 Гомогенное и гетерогенное горение

Гомогенное горение. Горение, при котором горючее и окислитель в зоне химических реакций находятся в одинаковой фазе, называют гомогенным или однофазным.

К гомогенному горению относится горение газов, жидкостей и большинства твердых горючих материалов. При горении жидкостей горит не сама жидкость, а ее пары. В результате испарения с поверхности жидкости в газовую фазу непрерывно поступают пары горючего вещества, которые, смешиваясь с окружающим воздухом, образуют горючую паровоздушную смесь, где и происходят химические реакции горения. Аналогичные процессы при определённых условиях протекают при горении ряда 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 вступают в химическую реакцию горения с кис-

лородом воздуха. Таким образом, 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.

Гетерогенное горение. Если в зоне горения горючее и окислитель находятся в разных фазах, горение называют гетерогенным (разнофазным). К гетерогенному относится горение углерода (графита или углистого остатка 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 ней будет происходить химическая реакция между твердым углеродом и газообразным кислородом. Пламя в этом случае отсутствует.

Признаком гетерогенного горения является ярко-красное свечение поверхности углерода. Такое горение называется тлением. Некоторые твердые горючие материалы, способные к гомогенному горению (древесина, бумага, хлопок и др.), могут тлеть в случае, если количество теплоты, поступающее к поверхности материала, недостаточно для его интенсивного термического разложения с образованием газообразных горючих веществ. При гетерогенном горении существует поверхность раздела фаз (твердой и газовой), на которой и происходят химические реакции. Гетерогенное горение является диффузионным, так как для начала химической реакции между горючим и окислителем необходимо, чтобы кислород продиффундировал к поверхности раздела фаз, которая в данном случае и является зоной горения.

Гомогенное горение бывает как диффузионным, так и кинетическим. При наличии готовой горючей смеси (горючее и окислитель в ней заранее перемешаны) в ней будет кинетическое горение, при котором 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. Горение жидкостей и большинства твердых горючих материалов является гомогенным и диффузионным. Диффузионное пламя будет располагаться там, где при смешении образуется горючая газовая смесь.

2.5.4 Ламинарное и турбулентное горение

Гомогенное диффузионное горение представляет собой поток горючего газа, поступающего в окислительную среду. Движение потока газа может быть ламинарным или турбулентным в зависимости от его скорости, диаметра и вязкости среды. Следовательно, возникающее диффузионное пламя может быть ламинарным или турбулентным.

Ламинарное пламя образуется при низких скоростях потока горючего и небольшом его диаметре. При ламинарном горении пламя неподвижно относительно окружающей среды (горение свечи, газа в горелке при небольшой скорости истечения, горение жидкости в небольших тиглях). При ламинарном кинетическом горении фронт пламени гладкий, его движение спокойное.

При турбулентном процессе появляются завихрения, пламя становится неустойчивым. Переход к турбулентному горению приводит к увеличению скорости смесеобразования и, как следствие, к увеличению скорости 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 турбулентном горении происходит искривление фронта, образуются вихри и фронт разбивается на отдельные очаги. При этом увеличивается скорость горения и скорость движения зоны горения. Турбулентному кинетическому горению и его ускорению способствует наличие препятствий на пути движения фронта.

2.5.5 Основы теории цепных реакций

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 незаполненными электронами, свободные радикалы, несольватированные ионы, возбужденные молекулы, то есть частицы с некомпенсированной валентностью. 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.

Цепные реакции являются весьма распространенными и играют важную роль во многих практически важных процессах органической химии, например при горении топлива, при крекинге, полимеризации, бромировании, хлорировании, реакциях термораспада и др.

Теория цепных реакций рассматривает действительный механизм течения реакции. По цепной теории механизм реакции представляется как цепь последовательных звеньев, а каждое звено состоит из совокупности элементарных реакций между атомами, радикалами и молекулами. Основное свойство цепи реакций заключается в том, что она начинается с активного центра, который в конце каждого звена регенерируется.

Началом каждого звена служит также активный центр. Если в конце каждого звена регенерируется только один активный центр, реакция называется *неразветвленной цепью*, если каждое звено порождает несколько активных центров, реакция представляет собой *разветвленную цепь*.

Неразветвленные химические цепные реакции. В неразветвленных химических цепных реакциях активные центры – свободные атомы и радикалы, способны легко, затрачивая малую энергию активации, реагировать с исходными молекулами, порождая наряду с молекулой продукта новый активный центр.

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.

По неразветвленно-цепному механизму протекает большое число практически важных реакций, в частности хлорирование, ряд реакций жидкофазного окисления органических соединений, термический крекинг. Своеобразным процессом с неразветвленными цепями является также полимеризация, при которой цепь реакций одновременно определяет длину полимерной молекулы.

Концепция неразветвленных цепных реакций возникла в результате работ немецкого ученого М. Боденштейна, обнаружившего, что в ряде фотохимических реакций один поглощенный квант света вызывает превращение многих молекул. В частности, при образовании HCl из H_2 и Cl_2 в среднем на каждый поглощенный квант образуется до 1 000 000 молекул HCl . Поскольку один квант может активировать только одну молекулу, остальные вступают в реакцию без непосредственного воздействия света.

Реакции с разветвленными цепями. Особыми свойствами обладают реакции, в которых цепи разветвляются. Эти реакции были обнаружены в 1926 г. группой ленинградских физиков в процессе окисления паров фосфора. Было установлено, что при малом изменении какого-либо параметра реакционной системы (концентрации реагентов, температуры, размера сосуда, примесей специфических веществ) и даже при разбавлении инертным газом

практически незаметная реакция скачкообразно переходит в быстрый, самоускоряющийся процесс типа самовоспламенения.

Объяснение этого парадоксального факта впервые было дано Н. Н. Семеновым с сотрудниками, которые создали количественную теорию разветвленных цепных реакций. Значительный вклад в развитие представлений о разветвленных цепных реакциях внесли также работы С. Н. Хиншелвуда с сотрудниками по изучению верхнего предела воспламенения. За исследования механизма химических реакций Семенову и Хиншелвуду присуждена в 1956 г. Нобелевская премия.

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.

Если обрыв цепей протекает при тройных столкновениях, то его скорость пропорциональна произведению суммарной концентрации смеси и концентрации исходного реагента, образующего с активным центром малоактивный радикал. При дальнейшем повышении давления с определенного его значения (верхний предел) обрыв превалирует над разветвлением ($f < g$, где g – константа скорости обрыва цепи; f – константа скорости развития цепи) и воспламенение не происходит. Давление, при котором $f = g$, называется критическим.

По аналогичным причинам для разветвленных цепных реакций существует критическая температура самовоспламенения. По-

сколькo скорость разветвления зависит от температуры сильнее, чем от скорости обрыва, с повышением температуры область воспламенения расширяется. Разветвленные цепные реакции – это не только химические и ядерные реакции. Явление когерентного излучения лазера, например, также относится к числу разветвленных цепных процессов.

2.6 Горение различных веществ и материалов

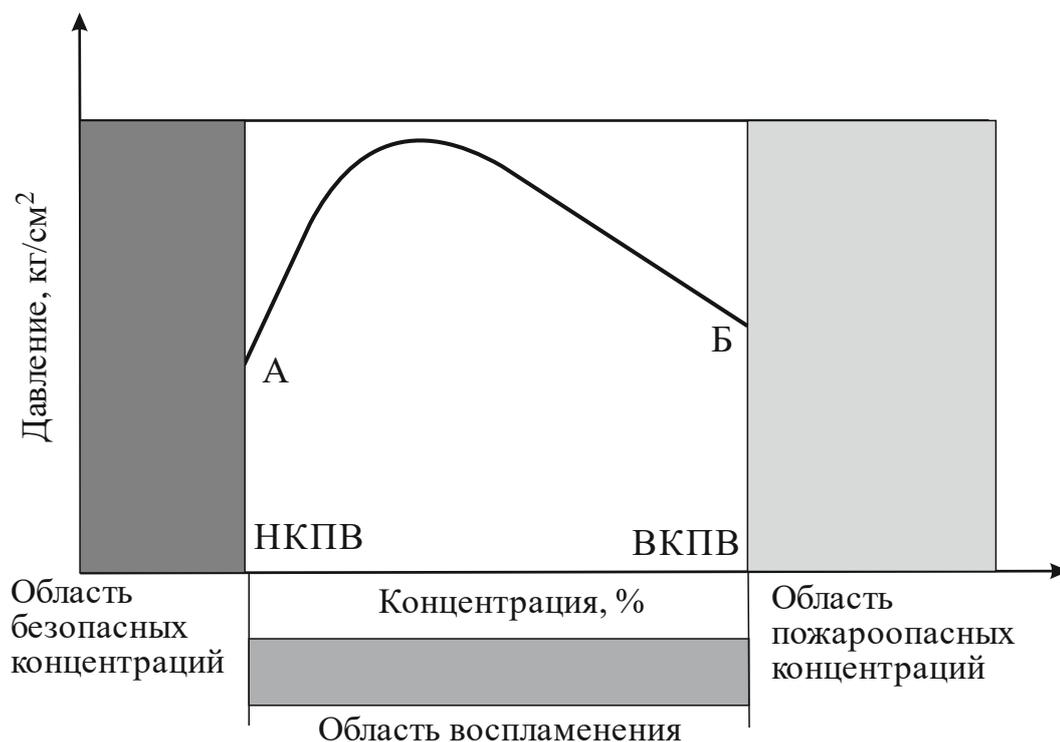
2.6.1 Горение газов

Газ – агрегатное состояние вещества, в котором его атомы или молекулы не связаны или очень слабо связаны силами взаимодействия и заполняют весь предоставленный им объём.

При нормальном давлении и температуре среднее расстояние между молекулами в газе превышает в 10 раз и более расстояние в жидкостях и твердых телах, поэтому плотность газов значительно ниже плотности жидкостей и твердых веществ. Горючие газы относятся к легко воспламеняющимся материалам – гомогенному виду, а их горение относится к гомогенному (одинаковое агрегатное состояние). Процесс горения газов определяется областью воспламенения, энергией источника зажигания, температурой горения и скоростью распространения пламени (рисунок 2.5).

На рисунке до точки «А» – область безопасных концентраций, где все смеси горючего с воздухом не способны воспламениться даже от мощной электрической искры. Минимальная концентрация газов или паров, при которой смесь воспламеняется от постороннего источника зажигания с последующим распространением по всему объёму 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 H₂S – 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 2.5 – Зависимость давления при взрыве газопаровоздушной смеси от концентрации горючего в ней

Уменьшение концентрации воздуха в смесях с горючим (так называемые богатые смеси) ведет к снижению и потере их способности воспламеняться. 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 не являются постоянными и зависят от многих факторов

(температуры смеси, давления, влажности воздуха, различных примесей, турбулентности, мощности источника зажигания и др.).

Влияние давления смеси. Изменение давления в пределах, близких к атмосферному давлению при оптимальном значении 101 325 Па (760 мм рт. ст.), практически не влияет на пределы воспламенения.

При больших колебаниях давления пределы воспламенения смесей изменяются. В общем случае уменьшение давления ниже атмосферного сужает пределы области воспламенения: при некотором достаточно низком давлении ВКПВ и НКПВ совпадают, т. е. существует минимальное давление, ниже которого при любом составе смеси зажигание невозможно и смесь не способна к распространению пламени.

Следует отметить, что область воспламенения смеси газов с кислородом шире, чем газовой смеси, и увеличение НКПВ с кислородом незначительно по сравнению с ростом ВКПВ.

Влияние температуры смеси. Повышение температуры расширяет область воспламенения смесей горючего с воздухом. По данным Уайта, смесь водорода с воздухом имеет пределы области воспламенения при 20 °С от 9 до 72 %, при 400 °С от 6,3 до 82 %. Установлено, что с повышением температуры от 20 до 120 °С НКПВ в среднем снижается на 8–10 %, а ВКПВ повышается на 12–16 %.

Влияние влажности воздуха. Влага, входящая в состав воздуха, оказывает слабое влияние на пределы воспламенения. ВКПВ метановоздушной смеси в присутствии воды несколько снижается (для сухой – 15 %, для влажной – 14,5 %), так как пары H_2O замещают часть кислорода. Особое положение занимает окись углерода. Для нее влияние влажности более значительно (от 15,9 до 13,1 %).

Влияние содержания примесей, замедляющих реакцию горения. Некоторые примеси оказывают существенное влияние на пределы воспламенения. Различают две группы таких примесей: ингибиторы и разбавители.

Так, ингибиторы-галогенуглеводороды уже при небольшом содержании делают негорючими смеси оксида, водорода или углеводородов с воздухом.

Добавление инертных газов – разбавителей – сужает пределы области воспламенения и при определенных соотношениях делает смесь негорючей. Это влияние пропорционально теплоемкости добавки. Так, углекислый газ, имеющий большую величину теплоемкости по отношению к азоту, снижает пределы воспламенения сильнее.

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

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

$$\varphi_n = \frac{100}{80/5,28 + 15/2,90 + 4/2,30 + 1/1,80} = 4,42 \% \text{ (об)}.$$

Энергия зажигания (мощность источника зажигания). Минимальная энергия зажигания – наименьшее значение энергии электрического разряда, способной воспламенить наиболее легко воспламеняющуюся смесь данного газа, пара или пыли с воздухом.

При экспериментальном определении НКПВ и ВКПВ учитывают изменение воспламеняемости смеси в зависимости от ее состава. Количественной характеристикой воспламеняемости может служить минимальная величина энергии поджигающего импульса, достаточная для возникновения горения.

Сущность экспериментального определения энергии зажигания заключается в зажигании газо-, паро- или пылевоздушной смеси известной концентрации электрическим разрядом определенной энергии в объеме реакционного сосуда.

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

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

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

Инициирование горения газовой смеси в одной точке приводит к нагреву близлежащих слоев, в которых зарождается химическая реакция. Сгорание этих слоев инициирует горение следующих и так далее до полного выгорания горючей смеси. Фронт пламени – зона горения. Толщина фронта пламени составляет несколько десятых долей миллиметра. Изменение давления оказывает на минимальную энергию зажигания несколько большее влияние, чем изменение температуры. Минимальная энергия зажигания зависит от природы горючего. Например, для водорода она составляет 0,017, для этана – 0,24, а для аммиака – 680 мДж.

Температура горения. Температура горения ($T_{гор}$) – 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

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

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»).

Скорость горения. Нормальная скорость горения – скорость перемещения фронта реакции относительно несгоревшего газа в направлении нормали к поверхности фронта пламени. Массовая скорость горения смеси – количество вещества, воспламеняющееся на единице поверхности пламени в единицу времени. Нормальная скорость горения зависит от состава смеси, давления, начальной температуры и наличия примесей.

По мере приближения к ВКПВ и НКПВ скорость горения падает, но не равна нулю.

Повышение давления может по-разному влиять на скорость горения, часто наблюдается ее понижение.

Повышение температуры увеличивает скорость горения (относительно слабо).

Инертные примеси уменьшают скорость горения, активные – увеличивают. Например, вода сильно ускоряет реакцию окисления оксида углерода с кислородом, а при большом ее количестве скорость горения падает.

Пожаро- и взрывоопасность газов зависит от их свойств. Наиболее пожаровзрывоопасными являются газы, имеющие широкую область воспламенения, низкий НКПВ, небольшую энергию зажигания, большую нормальную скорость распространения пламени. К таким газам относятся, например, ацетилен, водород, сероводород и др.

2.6.2 Горение жидкостей

Жидкости – вещества в конденсированном агрегатном состоянии, промежуточном между твердым и газообразным. В жидко-

стях расстояние между молекулами порядка размеров самих молекул, а силы межмолекулярного взаимодействия весьма значительны.

Процесс горения жидкостей начинается с воспламенения паровоздушной смеси. Стационарный процесс горения устанавливается только при определенной температуре жидкости, однако и при более низких температурах жидкости могут представлять пожарную опасность, так как над их поверхностью создаются взрывоопасные концентрации паров.

Горение жидкостей характеризуется двумя взаимосвязанными процессами – испарением и собственно сгоранием паровоздушной смеси над поверхностью жидкости. Зоной горения является тонкий светящийся слой газов, в который с поверхности жидкости поступают горючие пары, а из воздуха диффундирует кислород. Образующаяся стехиометрическая смесь сгорает мгновенно. Испарению принадлежит исключительно важная роль, поскольку в конечном итоге оно определяет скорость сгорания жидкости. Таким образом, все горючие жидкости способны испаряться и горение их происходит в паровой фазе. Количество пара зависит от состава и температуры жидкости. Процесс горения паров определяется областью воспламенения, энергией источника зажигания, температурой горения и скоростью распространения пламени (по аналогии с горением газов).

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.

Как правило, НКПВ паров горючих жидкостей ниже, чем большинства горючих газов, поэтому пары жидкости более пожа-

ро- и взрывоопасны. Область воспламенения горючих жидкостей уже, чем у горючих газов.

Сжиженные горючие газы (СГГ). СГГ широко применяют в качестве технологического сырья и топлива. Существует два основных способа хранения газов:

- при постоянном давлении и изменяемом объеме;
- при переменном давлении и постоянном объеме.

Для каждого сжиженного газа существуют оптимальные условия хранения – температура и давление в емкости.

Состояние вещества, при котором исчезает различие между его жидкой и газообразной фазами, называется критическим. Оно возникает при определенном давлении и температуре, называемых критическими:

- критическая температура – температура, выше которой вещество не может находиться в жидком состоянии;
- критическое давление – давление, при котором еще сохраняется возможность сжижения газообразной фазы.

Объем, занимаемый веществом в критическом состоянии, называется критическим.

Критические параметры вещества связаны следующим соотношением:

$$\left(P_{кр} U_{кр} \right) / \left(RT_{кр} \right) = z_{кр},$$

где $R = 8,314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная; $z_{кр}$ – константа, равная 0,375 для газов; 0,27 для паров углеводородов тяжелее пропана.

Криогенные вещества. Вещества, у которых критическая температура ниже температуры окружающей среды, называются криогенными. Хранение и транспортировка таких веществ осуществляется в криогенных сосудах. При разгерметизации сосуда поведение криогенной жидкости подобно поведению воды, налитой на раскаленную поверхность (капли парят над поверхностью).

Кроме криогенных, различают:

- вещества, у которых критическая температура выше, а точка кипения ниже окружающей среды (они отличаются способностью к «мгновенному» испарению);
- вещества, у которых критическое давление выше атмосферного и точка кипения выше температуры окружающей среды (при атмосферном давлении такие вещества находятся в жидком состоянии);
- вещества, содержащиеся при повышенных температурах (водяной пар в котлах).

2.6.3 Горение твердых веществ

Твердое состояние вещества – это агрегатное состояние, которое характеризуется большими силами взаимодействия между частицами вещества (атомами, молекулами, ионами).

Твердые вещества отличаются устойчивостью формы. Составляющие их атомы, ионы и молекулы совершают малые колебания относительно некоторых фиксированных положений. Связь между атомами в твердых телах может быть ионной, ковалентной, металлической, водородной.

В условиях большинства пожаров, наряду с жидкими и газообразными веществами, горят и твердые вещества, которые широко применяются в промышленности и быту. К ним относятся органические и неорганические вещества и материалы.

Горение органических материалов. К органическим относятся вещества, состоящие в основном из углерода, водорода, кислорода и азота. В их состав могут также входить фтор, хлор, кремний и другие элементы. Наиболее распространенными являются целлюлозные материалы.

Целлюлозные материалы способны при нагревании разлагаться с образованием паров, газов и углеродистого остатка. Количество и состав образующихся при этом газообразных продуктов зависят от температуры и режима нагревания горючих веществ. Газообразные продукты при нагревании твердых веществ образуются в определенном интервале температур и с переменной скоростью, причем при разложении разных горючих материалов выделяется разное количество газообразных продуктов. Состав

продуктов непостоянен и изменяется в зависимости от температуры разложения.

При низких температурах преобладает диоксид углерода и водяной пар, при более высоких температурах образуются горючие газы: водород, метан и другие (коксование углей).

Древесина представляет собой пористый материал с множеством ячеек, заполненных воздухом. Стенки ячеек состоят из целлюлозы и лигнина. Объем пустот превышает объем твердого вещества (пористость дуба составляет 56,6 %, березы – 62,6 %, сосны – 69,3 %, ели – 72,0 %).

Характер строения древесины определяет ее низкую теплопроводность, быструю воспламеняемость и медленный прогрев внутренних слоев.

При контакте древесины с пламенем быстро нагревается тонкий поверхностный слой, влага испаряется и начинается разложение. До температуры порядка 250 °С в продуктах разложения содержится в основном водяной пар, диоксид углерода и очень мало горючих газов, практически не способных гореть. При температуре 250–600 °С в летучих продуктах содержится в основном диоксид углерода и метан, они воспламеняются от источника зажигания и древесина начинает самостоятельно гореть. Температура воспламенения древесины зависит от степени ее измельчения (то есть от ее поверхности):

$$\text{ТНКПВ}_{\text{сосны}} = 255 \text{ °С}; \text{ТНКПВ}_{\text{опилок}} = 230 \text{ °С}.$$

После воспламенения температура верхнего слоя древесины повышается за счет тепла, излучаемого пламенем, и при 300 °С происходит максимальное образование газообразных продуктов, при этом высота факела пламени наибольшая. Верхний слой древесины превращается в уголь и температура его поверхности достигает 500–700 °С. По мере выгорания поверхностного слоя нижележащий слой древесины прогревается до 300 °С и разлагается. Таким образом, пламенное горение древесины при образовании на ее поверхности небольшого слоя угля еще не прекращается, однако скорость выхода продуктов разложения начинает уменьшаться. В дальнейшем пламя остается только у трещин угля и кислород

может достигать поверхности угля. Толщина слоя угля к этому моменту достигает 2,0–2,5 см и остается постоянной, так как наступает равновесие между линейной скоростью выгорания угля и скоростью прогрева и разложения древесины. Одновременное горение угля и продуктов разложения древесины продолжается до тех пор, пока вся древесина не превратится в уголь. После этого выход и горение газообразных продуктов разложения древесины прекращается, продолжается только горение угля.

Таким образом, горение древесины состоит из двух фаз: пламенного горения летучих продуктов и горения угля. Между ними происходит одновременное горение в двух фазах.

В условиях пожара основную роль играет первая фаза, так как она сопровождается выделением большого объема нагретых до высокой температуры продуктов сгорания и интенсивным тепловым излучением (пламенем). Все это способствует быстрому распространению горения и увеличению площади пожара. Поэтому при тушении стараются ликвидировать в первую очередь эти очаги пожара.

Полимеры отличаются высоким содержанием углерода и большинство из них не содержит кислород.

Горение полимеров происходит с образованием большого количества продуктов неполного сгорания – сажи.

При нагревании полимеры ведут себя по-разному. Большинство из них при нагревании плавится и образует в процессе горения на поверхности жидкий слой. На вертикальных и наклонных поверхностях горения жидкий слой стекает и его толщина не превышает 1–2 мм. Стекающая жидкость распространяет горение на негорящие предметы. На горизонтальных поверхностях горения полимеров жидкий слой непрерывно растет, достигая своей постоянной величины (6–8 мм).

Удельная массовая скорость выгорания твердых веществ (отношение скорости выгорания к единице поверхности) не зависит от размера их поверхности и изменяется в зависимости от температуры и влажности веществ.

Так, чем больше влажность древесины, тем труднее она воспламеняется, так как много тепла расходуется на испарение влаги.

Приведенная массовая скорость выгорания некоторых твердых веществ: бумага – 0,48 кг/см²·мин; древесина (мебель) – 0,84 кг/см²·мин; пиломатериалы в штабеле – 0,7–0,8 кг/см²·мин; резиновые изделия – 0,67 кг/см²·мин; текстолит – 0,4 кг/см²·мин; хлопок разрыхленный – 0,21 кг/см²·мин.

Перемещение фронта пламени по поверхности твердых веществ называется распространением горения:

$$V = L/\tau,$$

где V – скорость распространения, м/мин; L – расстояние, пройденное фронтом пламени, м; τ – время перемещения пламени, мин.

В расчетах используют только скорость распространения горения по горизонтальной поверхности.

Горение неорганических твердых веществ. Неорганические вещества не имеют характерного для органических веществ углеродного скелета. К ним относятся:

металлы (Li, Na, K, Mg, Ca, Zn, Fe, Sb, Sn, Al, Ti, Zr и др.);

сплавы (Al–Mg, Mg–Si, Al–Si и др.);

неметаллы (P, Si, C, B и др.);

неорганические соединения (сульфиды, силициды, фосфиды, карбиды).

Особенностью их горения является то, что они при нагревании, как правило, плавятся, образуя слой пара.

На поверхности металлов присутствуют твердые оксиды, пленка которых препятствует прямому контакту с кислородом воздуха.

На способность металлов воспламеняться и гореть большое влияние оказывают физико-химические свойства как самих металлов, так и их оксидов, а именно температуры плавления и кипения. По этим физическим свойствам металлы подразделяются на летучие и нелетучие.

Все летучие металлы (K, Na, Li, Mg, Ca) имеют низкую температуру плавления и при горении находятся в жидком состоянии.

У них температура кипения ниже температуры плавления оксидов (кроме калия). Поэтому на жидком металле могут находиться твердые оксиды.

При контакте металла с пламенем он нагревается и окисляется. Дальнейший нагрев металла приводит к его испарению. Пары металла диффундируют сквозь пористый твердый оксид в воздух. При достаточной концентрации паров начинается горение и большая часть теплоты горения передается металлу. В результате он вновь нагревается до температуры кипения, происходит разрыв корки оксида и более интенсивное горение. Пары оксидов конденсируются в воздухе и превращаются в мельчайшие твердые частицы – дым. Образование белого плотного дыма является одним из признаков горения металлов.

Нелетучие металлы (Al, Si, Ti, Zr) имеют свои особенности горения. Температура плавления их оксидов часто ниже температуры кипения металлов, поэтому оксиды могут находиться на поверхности металлов в жидком состоянии. Горение этих металлов происходит энергичнее в состоянии порошков, аэрозолей и стружки без образования дыма.

Титан способен образовывать твердый раствор оксида в металле, поэтому у него отсутствует четкая поверхность раздела между оксидом и металлом. Кислород воздуха имеет возможность диффундировать через оксид, в результате горение продолжается, даже если титан покрыт слоем твердого оксида. Температура горения титана около 3000 °С, т. е. ниже, чем температура кипения его оксида. В связи с этим в зоне горения оксид титана находится в жидком состоянии и плотный белый дым отсутствует.

2.6.4 Горение пылевоздушных смесей

Многие технологические процессы, связанные с получением или переработкой пылевидных материалов, являются пожаро- и взрывоопасными (рисунок 2.6).

Горючая пыль – это дисперсная система, состоящая из твердых частиц размером не более 850 мкм, находящихся во взвешенном или осевшем состоянии в газовой среде, способная к самостоятельному горению в воздухе. Таким образом, пыль состоит из га-

зообразной дисперсной среды и твердой дисперсной фазы. Пыль по общей классификации коллоидно-дисперсных систем относится к аэрозолям, в которых дисперсная среда – воздух, а дисперсная фаза – твердое вещество в мелко раздробленном состоянии.



Рисунок 2.6 – Классификация пыли горючих веществ по степени пожаро- и взрывоопасности

Осевшая пыль называется аэрогелем, пыль во взвешенном состоянии – аэрозодем. Аэрогели и аэрозоли – гетерогенные системы.

Аэрогели являются пожароопасными. Их пожароопасность зависит от содержания летучих веществ в них. При горении пыли выгорают обычно только летучие вещества, а углеродистый остаток не успевает сгореть. Например, пыль кокса, графита, антрацита и некоторых других веществ не пожароопасна, так как почти не содержит летучих компонентов. Наиболее пожароопасными являются аэрогели с температурой самовоспламенения до 250 °С.

Аэрозоли являются взрывоопасными. Наиболее взрывоопасны аэрозоли с НКПВ < 15 г/м³.

Показатели пожаро- и взрывоопасности горючих аэрозолей и аэрогелей регламентирует ГОСТ 12.1.044-89 [8].

Из свойств горючей пыли наиболее важными являются дисперсность, химическая активность, адсорбционная способность, склонность к электризации.

Дисперсность – степень измельченности частиц. Она оценивается удельной поверхностью (суммарная площадь поверхности единицы массы пыли). С увеличением дисперсности повышается химическая активность пыли, ее адсорбционная способность, склонность к электризации, снижается НКПВ, то есть повышается ее пожаро- и взрывоопасность.

Химическая активность – способность пыли вступать в реакции с различными веществами (в том числе реакции окисления и горения). Химическая активность пыли определяется природой вещества и в большей степени зависит от ее дисперсности. Так как химические реакции протекают в основном на поверхности, скорость реакции с увеличением дисперсности возрастает. Металлы (Fe, Al, Zn), обычно не горящие при нормальных условиях, в состоянии пудры мгновенно самовозгораются при контакте с воздухом. Таким образом, пыль по пожаровзрывоопасности во много раз превосходит продукт, из которого она получена.

Адсорбционная способность – способность поверхности твердых частиц пыли поглощать пары и газы из окружающей среды. Различают физическую (за счет сил межмолекулярного взаимодействия – сил Ван-дер-Ваальса) и химическую (за счет валентных связей) адсорбцию.

Физическая и химическая адсорбция сопровождается выделением тепла. Поэтому пыль в состоянии геля может самонагреваться и самовозгораться.

Адсорбированные на поверхности пыли молекулы горючих газов и паров повышают устойчивость аэрозвесей, ускоряют подготовку пыли к горению. И наоборот, адсорбция негорючих газов (CO_2 , N_2) понижает склонность пыли к самовозгоранию. Это явление находит практическое применение в различных отраслях промышленности.

Склонность пыли к электризации – способность пыли приобретать заряды статического электричества. Электризация пыли происходит в результате адсорбции ионов газов из воздуха, где пыль находится во взвешенном состоянии.

Потенциал заряда пыли зависит от скорости ее движения и дисперсности. Чем они выше, тем больше заряд статического электричества.

Основная опасность, создаваемая электризацией пыли, состоит в возможности искрового разряда. Он возникает, когда напряженность электростатического поля над поверхностью диэлектрика или проводника достигает критической (пробивной) величины. Для воздуха эта величина равна 30 кВ/м. Воспламенение горючей пыли искровыми разрядами происходит, если выделяющаяся энергия разряда больше минимальной энергии зажигания данной смеси.

Эффективным способом борьбы с накапливанием статического электричества является повышение влажности воздуха. Например, при относительной влажности воздуха 70 % электризация пыли опасности не представляет, но иногда поддерживать такую влажность трудно. Поэтому основным и достаточно эффективным мероприятием безопасности является надежное заземление подвижных и неподвижных частей оборудования.

К наиболее взрывоопасной относится пыль с размером частиц 70–100 мкм и НКПВ менее 15 г/м³. Практически все виды пыли сгорают в воздухе, что может привести к катастрофическим взрывам в замкнутых объемах.

Типичная последовательность событий при взрыве пыли такова. Вначале происходит небольшой взрыв в какой-либо части оборудования (в трубопроводе, аппарате). Затем образовавшиеся продукты взрыва и вибрация оборудования поднимают в воздух осевшую на загрязненном рабочем месте пыль. Эта пыль является горючим для второго разрушительного взрыва.

Например, на шахтах сначала происходит взрыв метановоздушной смеси, в результате которого поднимается большое количество угольной пыли, затем происходит взрыв угольной пыли, который приводит к катастрофическим последствиям.

Важнейшей характеристикой взрывоопасности пыли является НКПВ. На величину НКПВ влияют дисперсность, влажность, температура, давление и другие факторы. Минимальный НКПВ при дисперсности 70–100 мкм и влажности до 15 %. Повышение тем-

пературы ведет к понижению НКПВ. Снижение давления вызывает снижение НКПВ (до 1,5–2,0 кПа).

Контрольные вопросы

1. Что такое процесс горения?
2. Назовите виды горения.
3. Что такое теплотворная способность?
4. Что такое пламя?
5. Дайте характеристику вспышке.
6. Какие температуры горения газов различают в теплофизике?
7. Как определить скорость реакции окисления?
8. Назовите условия для осуществления горения.
9. Дайте определение горючему веществу.
10. Дайте определение окислителю.
11. Что такое источник воспламенения?
12. Представьте схему топлива на основе элементарного химического анализа.
13. Что такое низшая теплота сгорания?
14. Что такое высшая теплота сгорания?
15. Как определить расход воздуха при горении горючих веществ?
16. Как определить коэффициент избытка воздуха?
17. Как определить количество и состав продуктов горения твёрдого горючего вещества?
18. Как определить количество и состав продуктов горения жидкого горючего вещества?
19. Как определить количество и состав продуктов горения газообразного горючего вещества?
20. Дайте определение дефлаграционному и детонационному видам горения.
21. Что такое диффузионное горение?
22. Что такое кинетическое горение?
23. Что такое гомогенное и гетерогенное горение?

24. Назовите отличительные особенности ламинарного и турбулентного видов горения.
25. Приведите формулу Ле Шателье для горючих газов.
26. Назовите важнейшие характеристики взрывоопасности пыли.

3 ТЕОРИЯ ВЗРЫВА

3.1 Классификация взрывчатых веществ

Мощным источником энергии, широко применяемым в различных отраслях промышленности и в военных целях, является взрыв.

Взрывы используются при сооружении водохранилищ и водных каналов, прокладке автомобильных и железнодорожных магистралей, нефте- и газопроводов, тоннелей, особенно в труднодоступных местах, при тушении лесных пожаров, при сейсморазведке и перфорации нефтяных скважин.

В российской промышленности взрывным способом добывается до 90 % всего объема руд черных и цветных металлов и до 70 % угля и различного рода полезных ископаемых.

В настоящее время время взрывчатые вещества получили большое применение в машиностроении и металлургии для штамповки, сварки, упрочнения деталей машин и резки металлов.

Взрыв – чрезвычайно быстрое физическое или химическое превращение вещества или смеси веществ из одного состояния в другое с переходом потенциальной энергии газообразных продуктов в кинетическую; процесс освобождения большого количества энергии в ограниченном объеме за короткий промежуток времени.

Взрыв проявляется как скачкообразное повышение давления в окружающей среде в форме ударной волны и сопровождается звуковым эффектом, возникающим в результате ослабления ударной волны и ее перехода в звуковую.

Различают физический, химический и тепловой взрывы.

Взрывчатые вещества классифицируются на следующие группы:

- инициирующие взрывчатые вещества;
- бризантные (или дробящие) взрывчатые вещества;
- порох;
- пиротехнические составы.

Иницирующими называются взрывчатые вещества, которые обладают высокой чувствительностью и взрываются от незначительного внешнего механического (удар, трение) или теплового (луч лазера, пламя, нагрев, электрический ток) воздействия.

В качестве иницирующих взрывчатых веществ наибольшее применение имеют гремучая ртуть, азид свинца и стифнат свинца.

Гремучая ртуть – фульминат ртути, представляет собой мелкокристаллический белый или серый порошок. Она получается в результате действия этилового спирта на раствор ртути в азотной кислоте. Гремучая ртуть в ударных составах дает первоначальную вспышку, антимоний является горючим и служит для усиления форса пламени, бертолетова соль действует как окислитель, подерживающий горение.

Непрессованная гремучая ртуть чрезвычайно опасна в обращении, поскольку очень чувствительна. В спрессованном виде это вещество менее опасно и менее чувствительно к начальному возбуждению. Под влиянием влаги гремучая ртуть легко теряет свои взрывчатые свойства: при 5 % влаги взрывчатые свойства понижаются, при 10 % она только сгорает, при 30 % превращается в инертное вещество.

Азид свинца – свинцовая соль азотистоводородной кислоты, представляет собой белый порошок. Он обладает меньшей чувствительностью, чем гремучая ртуть, однако его иницирующая способность в 10 раз больше. Не гигроскопичен и в воде не растворяется. Применяется в алюминиевых оболочках, так как с алюминием не реагирует. При взаимодействии с медью образует азид меди – очень чувствительное взрывчатое вещество.

Стифнат свинца – свинцовая соль стифниновой кислоты, представляющая собой твердое мелкокристаллическое вещество желтого цвета. Не гигроскопичен, не растворяется в воде и не взаимодействует с металлами. Чувствительность к удару ниже, чем у азид свинца, а к пламени выше. Весьма чувствителен к электрическим разрядам. Иницирующая способность его ниже, чем у других иницирующих взрывчатых веществ.

Иницирующие взрывчатые вещества в смесях с другими веществами образуют ударные составы, которые применяются для

снаряжения капсюлей-воспламенителей и капсюлей-детонаторов. Рецептура некоторых ударных составов приведена в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Рецептура ударных составов для винтовочных и пистолетных капсюльных воспламенителей

Капсюль-воспламенитель	Гремучая ртуть, масс. %	Бертолетова соль, масс. %	Антимоний, масс. %	Масса, г
Пистолетный	25	38	37	0,02
Винтовочный	17	56	27	0,03
Капсюльная втулка	25	37	38	0,025

Патронные капсюли-воспламенители применяются в патронах и капсюльных втулках стрелкового оружия и артиллерийских снарядах. Они воспламеняются от удара бойка и дают начальный импульс для воспламенения боевого заряда.

Патронные капсюли-воспламенители (рисунок 3.1) состоят из металлической оболочки (колпачка) 1, выполненной из латуни или меди, в которую запрессован ударный состав 2. Сверху ударный состав закрывается фольговым или бумажным кружком 3.

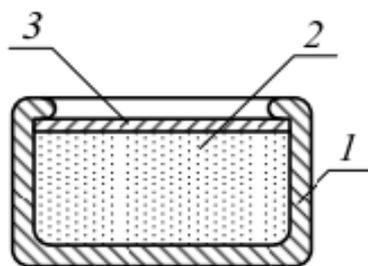


Рисунок 3.1 – Схема патронного капсюля-воспламенителя:

- 1 – неметаллическая оболочка (колпачок);
- 2 – ударный состав;
- 3 – фольга или бумажный кружок

Трубочные капсюли-воспламенители (рисунок 3.2) применяются в трубках и взрывателях и служат для инициирования детонации капсюля-детонатора.

Для снаряжения трубочных капсюлей-воспламенителей используется тот же ударный состав, что и для патронных капсюлей-

воспламенителей, но его масса в 5–10 раз больше и составляет 0,08–0,2 г.

Капсюли-детонаторы делятся на артиллерийские и подрывные. Артиллерийские капсюли-детонаторы применяют во взрывателях различных снарядов, мин, авиабомб и ручных гранат. Назначение капсюля-детонатора – вызвать детонацию детонатора разрывного заряда бризантного взрывчатого вещества, которым снаряжен заряд. По характеру начального импульса, возбуждающего взрыв, капсюли-детонаторы могут быть следующих типов:

- накольные, действуют от накола жалом;
- лучевые, действуют от луча (форсаогня капсюля-воспламенителя).

Подрывные капсюли-детонаторы предназначены для возбуждения детонации подрывных зарядов (рисунок 3.3). Они действуют от форса огня (бикфордов шнур) или от электрозапала.

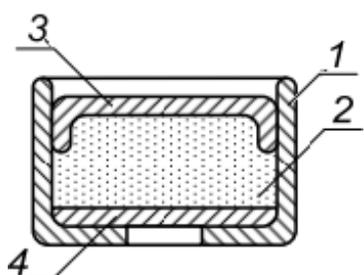


Рисунок 3.2 – Схема трубчатого капсюля-воспламенителя:

- 1 – колпачок с отверстием;
- 2 – ударный состав;
- 3 – фольговая чашечка;
- 4 – фольговая диафрагма

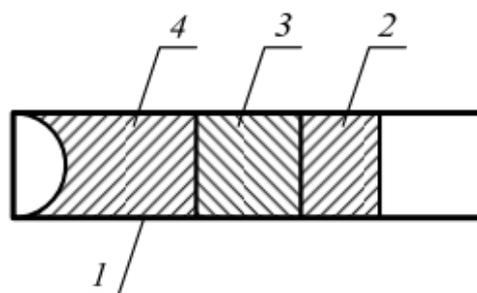


Рисунок 3.3 – Схема подрывного капсюля-детонатора:

- 1 – гильза; 2 – стифнат свинца;
- 3 – азид свинца;
- 4 – тетрил

Бризантными называются взрывчатые вещества, которые при взрыве производят дробление окружающих предметов. Они значительно менее чувствительны к внешним воздействиям, чем инициирующие взрывчатые вещества, и детонируют обычно под воздействием взрыва другого взрывчатого вещества – детонатора. Детонатор представляет собой заряд более чувствительного взрывчатого вещества, чем взрывчатое вещество основного заряда. Взрыв детонатора осуществляется взрывом капсюля с иницииру-

ющим взрывчатым веществом (рисунок 3.4). Сначала от механического или теплового воздействия взрывается капсюль. Образующаяся ударная волна вызывает взрыв детонатора, который, взрываясь, вызывает детонацию основного заряда. Бризантные взрывчатые вещества применяются в качестве разрывных зарядов для снаряжения мин, снарядов, подрывных патронов и служат для разрушения и дробления различных предметов и преград.

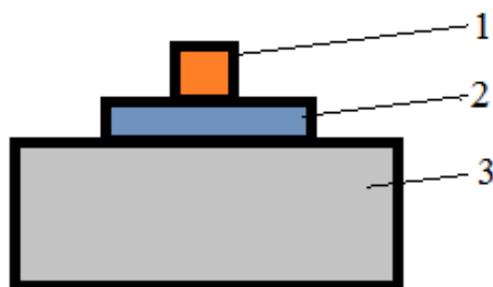


Рисунок 3.4 – Схема детонации бризантного взрывчатого вещества: 1 – капсюль (инициирующее взрывчатое вещество); 2 – детонатор; 3 – основной заряд бризантного взрывчатого вещества

Бризантные взрывчатые вещества применяются для снаряжения артиллерийских снарядов, мин, ручных гранат, авиабомб, а также для приготовления подрывных средств. Основные бризантные взрывчатые вещества, используемые в настоящее время, – пироксилин, нитроглицерин, тротил, меланит, гексоген, динамит, а также различные смеси и сплавы.

Пироксилин (нитроклетчатка) – твердое вещество волокнистого строения. Получается обработкой растительной клетчатки (хлопок, лен, древесина) смесью азотной и серной кислот – нитрацией или нитрованием клетчатки. В зависимости от степени нитрации содержание азота в пироксилине может быть различным. Чем больше содержание азота, тем выше взрывчатые свойства пироксилина.

Пироксилин гигроскопичен. При содержании влаги до 3 % пироксилин называют сухим, при содержании влаги более 3 % – влажным. Сухой пироксилин очень опасен – взрывается от удара и

трения. При содержании влаги более 25 % он малочувствителен и безопасен в обращении и хранении. Пироксилин применяется для изготовления бездымного пороха и для подрывных работ. Для снаряжения

боеприпасов применяется пироксилин № 1 (13 % азота), пироксилин № 2 (12 % азота).

Нитроглицерин – ядовитая прозрачная маслянистая жидкость. Получается обработкой глицерина азотной и серной кислотами. Очень чувствителен к ударам, трению, сотрясению. В чистом виде не применяется. Используется при изготовлении бездымного пороха в качестве растворителя и для приготовления динамита.

Тротил (тринитротолуол, тол, ТНТ) – это твердое мелкокристаллическое вещество темно-желтого цвета. Получается обработкой толуола (продукта сухой перегонки каменного угля) азотной и серной кислотами. Тротил нечувствителен к ударам и нагреванию, безопасен в обращении и обладает высокой стойкостью при хранении (толовые шашки сохраняют способность взрываться даже через десятки лет хранения). На открытом воздухе горит коптящим пламенем без взрыва. Тротил – наиболее распространенное взрывчатое вещество. Применяется для снаряжения снарядов, мин, бомб и в подрывных работах.

Мелинит (пикриновая кислота) – плотная кристаллическая масса желто-лимонного цвета. Получается из карболовой кислоты путем обработки ее азотной и серной кислотами. Это более сильное взрывчатое вещество, чем тротил. Его недостаток – способность образовывать в местах стыка с металлическими оболочками химические соединения (соли) – пикраты, кроме того, мелинит очень чувствителен к удару и трению. Применяется для приготовления подрывных зарядов.

Гексоген получают обработкой уротропина и пентаэритрита азотной кислотой. Гексоген – кристаллическое белое вещество, хорошо плавится и не взаимодействует с металлами. Это более мощное взрывчатое вещество, чем тротил и мелинит, но и более чувствительное к механическим воздействиям. Флегматезированный гексоген применяется для снаряжения бронебойных и зенитных снарядов и для изготовления дополнительных детонаторов.

Аммониты (взрывчатые вещества на основе аммонийной селитры) – это суррогатные взрывчатые вещества, которые представляют собой смесь аммонийной селитры, тротила, порошка алюминия и других наполнителей. По взрывному действию они уступают тротилу, малопригодны для хранения и применяются обычно только в военное время (дешевизна сырья). В СССР во время Великой Отечественной войны аммониты были основными типами взрывчатых веществ.

В мирное время их используют в народном хозяйстве (подрыв ледяных заторов, угольных пластов в шахтах и т. д.). Для ручных гранат используются две разновидности аммонитов – амматол (смесь аммонийной селитры и тротила) и аммонал–смесь аммонийной селитры, бризантного взрывчатого вещества и порошка алюминия.

Пластит-4 (С-4) – это тестообразная масса кремового или коричневого оттенка (реже ярко-оранжевого). Состоит из 80 % порошкообразного гексогена и 20 % пластификатора (чем и обусловлены его свойства). По внешнему виду напоминает пластилин или воск, маслянист на ощупь, пластичен в диапазоне от –30 до +50 °С. Так же как и тротил, очень устойчив к внешним воздействиям – его можно мять, резать, ронять, подвергать ударам без опасных последствий. Особые свойства пластита определяют его применение для террористических целей – заряд пластита можно поместить в любую щель, раскатать тонким слоем в письмо, спрятать в конструкцию любой конфигурации. Применяется чаще всего в какой-либо оболочке (бумага, мешочек) и прикрепляется клеящей лентой или скотчем к взрываемому объекту. Пластит-4 поставляется в стандартных брикетах массой 1 кг, обернутых бумагой.

Заряды пластита применяются в активной броне танков, а также для снаряжения противопехотных мин МОН-50.

Порох, или метательное взрывчатое вещество, имеет свойство быстро сгорать (со скоростью 1–10 м/с). Порох к внешним механическим воздействиям нечувствителен. Разница в действии пороха и бризантного взрывчатого вещества поясняется на рисунке 3.5.

При быстром горении пороха давление газа нарастает постепенно (рисунок 3.5,*а*), снаряд движется с ускорением, врезаясь в каналы, которые служат для придания снаряду вращательного движения с целью стабилизации его траектории. При детонации бризантного взрывчатого вещества (рисунок 3.5,*б*) в этих же условиях газообразование происходит почти мгновенно, поэтому образующиеся газы разрушают ствол и камеру.

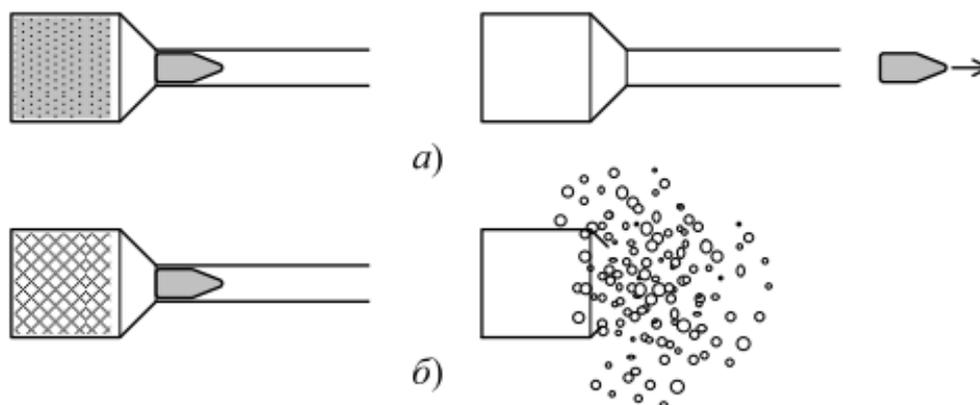


Рисунок 3.5 – Схема действия взрывчатого вещества на снаряд: *а* – пороха;
б – бризантного взрывчатого вещества

Пороха делятся на две группы – механические смеси и пороха коллоидного типа.

К механическим смесям относятся:

- 1) дымный (черный) порох;
- 2) аммонийный порох;
- 3) смесевые высокоэнергетические материалы и твердое ракетное топливо.

Основой всех коллоидных порохов является пироксилин. В зависимости от характера растворителя коллоидные пороха делятся на следующие группы:

- 1) пироксилиновые (на летучем растворителе);
- 2) нитроглицериновые (на труднолетучем растворителе);
- 3) тротиловые (на нелетучем растворителе);
- 4) вязкие (без растворителя).

Дымный или *черный порох* – это механическая смесь калиевой селитры, серы и древесного угля (S , KNO_3 , C). Более 500 лет дым-

ный порох был единственным взрывчатым веществом, из которого делали заряды для артиллерийского и стрелкового оружия и подрывных работ. Только во второй половине XIX в. для боевых зарядов вместо дымного пороха начали применять пироксилиновый порох. Наиболее оптимальный состав дымного ружейного пороха был создан в конце XVIII в. на основе работ М. В. Ломоносова (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Состав дымного пороха

Вещество	Содержание, масс. %
Калиевая селитра	76
Сера	10
Древесный уголь	15

Этот состав до настоящего времени существенно не изменился. Селитра при нагревании легко выделяет кислород, необходимый для горения угля и серы. С увеличением содержания селитры (до 80 %) сила пороха и скорость его горения увеличиваются.

Уголь в составе пороха является горючим веществом. При увеличении его содержания скорость горения пороха уменьшается. Сера связывает селитру с углем, а также облегчает воспламенение пороха (сера воспламеняется при более низкой температуре, чем уголь). С увеличением содержания серы скорость горения и сила пороха уменьшаются. Дымный ружейный порох получается тщательным перемешиванием измельченных составных частей, прессованием смеси и дроблением прессованной лепешки на зерна различных размеров. Порох чувствителен ко всем видам механического воздействия (удар, трение, искра и т. д.). При попадании пули в пороховой заряд почти всегда происходит его взрыв. Вместе с тем черный порох не детонирует. При сгорании дымного ружейного пороха образуется 45 % газообразных и 55 % твердых продуктов (дым, нагар в канале ствола). В настоящее время в боевых зарядах дымный ружейный порох не применяется (малая сила пороха, демаскировка дымом, опасность в обращении, гигроскопичность), но

он необходим для изготовления воспламенителей, а также запалов ручных гранат.

Аммонийный порох состоит из аммонийной селитры (90 %) и древесного угля (10 %). Его получают смешиванием компонентов и прессованием в виде элементов заданной формы (кольца, сегменты). Аммонийный порох – твердое вещество серого цвета. В отличие от дымного пороха, все его продукты сгорания однообразные. Чувствительность к механическим воздействиям слабая. Очень гигроскопичен и непригоден для хранения. Применяется в военное время для замены заряда пироксилинового пороха. Смесевые высокоэнергетические материалы и смесевое твердое ракетное топливо представляют собой широкий класс энергоемких веществ, используемых в качестве источников энергии в газогенераторах различного назначения и в ракетных двигателях на твердом топливе. В их состав входят полимерное горючее вещество (связующее бутилкаучук), окислитель (перхлорат аммония или нитрат аммония) и металлическое горючее вещество (порошкообразный алюминий).

Коллоидные пороха. Пироксилиновый бездымный порох изготавливается из смеси двух сортов пироксилина в разных соотношениях. Смесь растворяется в спиртово-эфирной смеси, образуется однородная желеобразная масса, которая продавливается через специальные фильтры. После резки и сушки получают пороховые зерна (ленточные, трубчатые, цилиндрические, многоканальные пороха). В состав пироксилинового пороха вводят до 3 % примесей – стабилизаторов, флегматизаторов и пламегасителей. Стабилизаторы (дифениламин) замедляют разложение пороха и увеличивают срок хранения до 20 лет (без стабилизаторов порох хранится в течение 10 лет). Флегматизаторы (камфара) уменьшают скорость горения. Пламегасители (канифоль, дибутилфталат) уменьшают пламя при выстреле. Они поглощают часть энергии пороха и снижают температуру продуктов сгорания. Большой вклад в разработку бездымных порохов внес великий русский учёный Д. И. Менделеев.

Пироксилиновый порох имеет ряд преимуществ перед дымным ружейным порохом.

1. Он обладает более высокой энергетикой.
2. При сгорании не образует дым и нагар в стволе орудия (98,5 % газообразные продукты).
3. Из него можно изготавливать заряды разнообразной величины и формы, что дает возможность регулирования продолжительности горения заряда.
4. Обладает низкой гигроскопичностью.
5. Не теряет свои свойства при длительном хранении, нечувствителен к удару.

Нитроглицериновый бездымный порох изготавливается из пироксилина, в качестве растворителя применяется нитроглицерин. В зависимости от марки пироксилина различают баллиститы (пироксилин № 2) и кордиты (пироксилин № 1). Преимущества нитроглицериновых порохов перед пироксилиновыми состоят в следующем:

- 1) более высокие значения силы пороха;
- 2) меньшая затрата времени на производство – 5–7 ч вместо нескольких суток;
- 3) низкая себестоимость;
- 4) лучшее сохранение свойств при хранении.

Они применяются для минометов, реактивных систем залпового огня, ракетных двигателей на твердом топливе.

Тротиловый порох изготавливается из смеси пироксилина и тротила. Порох получается путем специальной обработки при повышенной температуре и большом давлении. В нем отсутствует летучий растворитель, поэтому тротиловый порох более стабилен по своим качествам, чем пироксилиновый и нитроглицериновый. В последнее время находит все большее применение.

Вискозный порох (порох без растворителя) представляет собой прониитрованную и стабилизированную предварительно уплотненную целлюлозу. Этот порох еще плохо изучен. Применяется для изготовления зарядов к винтовкам и пистолетам.

Пиротехнические составы – это смеси из взрывчатых и невзрывчатых веществ. Пиротехнические составы применяются для производства специальных снарядов, пуль, ракет и т. д. Многие пиротехнические составы являются взрывчатыми веществами, од-

нако взрывчатые свойства у них выражены значительно слабее, чем у обычных взрывчатых веществ. Энергия, высвобождающаяся при горении пиротехнических составов, затрачивается не на производство механической работы, а на образование пиротехнического эффекта (освещение местности, инициирование пожара и т. д.).

Пиротехнические составы представляют собой механические смеси из горючего вещества, окислителя, цементатора и специальных примесей.

В качестве горючего вещества применяются алюминий, магний, их сплавы, бензин, керосин, нефть, скипидар, крахмал и т. д.

В качестве окислителей служат соли азотной, хлорной и хлорноватой кислоты, оксиды металлов (окись железа, перекись бария, двуокись марганца и др.). В качестве цементаторов используются олифа, канифоль, шеллак, искусственные смолы (бакелит и др.). Они служат для связывания состава и придания ему механической прочности.

Специальные примеси служат для окрашивания пламени или дыма. По характеру применения пиротехнические составы делятся на следующие группы:

- 1) зажигательные;
- 2) осветительные;
- 3) сигнальные;
- 4) дымовые;
- 5) трассирующие.

Осветительные составы применяют для снаряжения осветительных патронов, снарядов и авиабомб, а также для освещения местности или отдельных объектов. Наиболее употребительный состав содержит 18 % алюминия, 4 % магния, 75 % азотнокислого бария, 3 % олифы. Осветительные составы прессуются в цилиндрическую оболочку, с одной стороны которой запрессовывается воспламенительный состав (дымный порох). На рисунке 3.6 показана схема осветительного патрона.

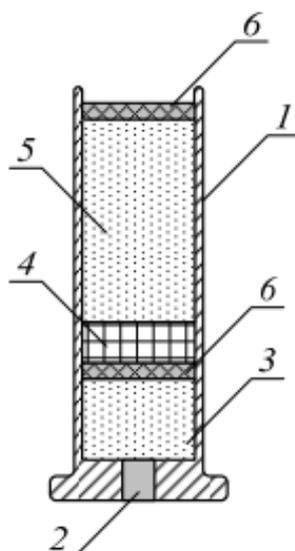


Рисунок 3.6 – Схема осветительного патрона:
 1 – гильза; 2 – капсюль; 3 – заряд дымного пороха;
 4 – воспламенительный состав;
 5 – осветительный состав; 6 – пыж

Характеристики осветительных составов для боеприпасов приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Характеристики некоторых осветительных составов

Боеприпас	Сила света, тыс. свечей	Время действия, с
Патрон	5	7
Снаряд	200	60
Авиабомба	700	128

Зажигательные составы применяются для производства пуль, снарядов и авиабомб. Они делятся на три группы:

- 1) термитно-зажигательные, содержащие в качестве окислителя оксиды металлов;
- 2) зажигательные – кислородосодержащие смеси (соли);
- 3) зажигательные, не содержащие окислитель.

Термитно-зажигательные составы изготавливаются на основе термита (смесь 25 % алюминия и 75 % окиси железа) и характеризуются температурой горения около 2500 °С. В чистом виде термит не применяется, так как имеет небольшой радиус зажигания.

Зажигательные составы с окислителем в виде различных солей дают высокую температуру горения и легко воспламеняются. Эти составы используются для снаряжения зажигательных малокалиберных снарядов и пуль.

Зажигательные составы без окислителя горят за счет кислорода воздуха. Примером является авиабомба с корпусом из электрона (сплав 92 % магния и 8 % алюминия), заполненным термитным составом. При горении такой бомбы развивается температура до 700–900 °С и образуются раскаленные искры, которые разлетаются на большое расстояние.

К зажигательным составам относится отвержденное горючее (напалм) – студнеобразная масса, получаемая смешиванием стеариновой кислоты и спиртового раствора едкого натра с нефтепродуктами. Напалм легко воспламеняется и дает яркое объемное пламя.

Самовоспламеняющиеся вещества – белый фосфор и смеси с ним – легко воспламеняются на воздухе (1000 °С). Данные вещества использовались для поджигания танков во время Великой Отечественной войны («Коктейль Молотова»). Они содержат горючее и фосфор, растворенный в сероуглероде. При испарении растворителя фосфор воспламеняется на воздухе, зажигаются сначала пары сероуглерода, а затем основное горючее.

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 про-

изводства 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. Таким импульсом может служить нагревание, удар, трение, взрыв другого взрывчатого вещества (ВВ) и т. д. Минимальная величина начального импульса, обеспечивающая возникновение взрыва, характеризует чувствительность ВВ, которая должна быть ограничена определенными пределами. Наибольшей чувствительностью обладают инициирующие ВВ, которые легко воспламеняются и детонируют от слабого механического и теплового импульса, поэтому их используют для возбуждения взрыва других ВВ. Чувствительность к тепловому импульсу характеризуют температурой вспышки, к механическому – энергией удара, при которой получается определенная частота взрывов (таблица 3.4).

Чувствительность к ударно-волновым воздействиям связана с вопросами безопасности (стойкости) и надежности взрывных устройств, а также с эффективностью и стабильностью действия ряда устройств типа кумулятивных зарядов.

Таблица 3.4 – Температура вспышки и чувствительность к удару некоторых взрывчатых веществ

Взрывчатое вещество	Процент взрывов при падении груза 10 кг с высоты 25 см	Температура вспышки, °С
Тротил	4–8	290
Тетрил	50–60	200
Гексоген	70–80	230
ТЭН	100	215
Аммонит № 6	20–30	280
Гремучая ртуть	–	180
Азид свинца	–	300

Стойкость взрывчатых веществ – способность сохранять физические и химические свойства при длительном хранении. Она зависит от строения молекул или состава ВВ, степени его чистоты, примесей и условий хранения. Разложение нестойкого ВВ 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 и действия взрыва – максимальная работа, которая может быть произведена взрывом. Энергия определяется теплотой взрывчатого превращения, объемом и составом газообразных продуктов реакции. Эти величины рассчитывают либо определяют экспериментально. В последнем случае взрывают заряд ВВ в специальных бомбах, измеряют количество выделившегося тепла, давление газов и анализируют после охлаждения их состав.

В таблице 3.5 приведены характеристики некоторых ВВ.

Таблица 3.5 – Характеристика взрывчатых веществ

Взрывчатое вещество	Теплота взрыва, ккал/кг	Объем продуктов взрыва (при 0 °С и 1 атм.), л/кг	Скорость детонации (при максимальной плотности), м/с	Обжатие свинцового цилиндра (при плотности 1 г/м ³), мм	Расширение свинцовой бомбы, см ³
Тротил	1000	750	7000	16	285
Тетрил	1100	750	7400	18	340
Гексоген	1300	890	8400	22	480
Аммонит № 6	1020	900	4500	14–18	370
Нитроглицерин	1530	720	8000	23	520
Бездымный порох	600–1200	750–940	–	–	–
Дымный порох	660	280	–	–	–

Механический эффект взрыва. При оценке механического эффекта взрыва обычно определяют 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, 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 бóльший заряд мощного вторичного ВВ.

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

3.3 Химические реакции взрывных превращений

Реакции взрывного превращения выражают обычно уравнением, связывающим химическую формулу исходного ВВ или его состав (в случае взрывчатой смеси) с составом конечных продуктов взрыва.

По уравнению рассчитывают теплоту и объем газообразных продуктов взрыва, а следовательно, температуру, давление и другие параметры.

Органические ВВ, как правило, состоят из углерода, водорода, кислород и азота. Следовательно, в продуктах взрыва содержатся следующие газообразные и твердые вещества: CO_2 , H_2O , N_2 , CO , O_2 , H_2 , CH_4 , NH_3 , C_2N_2 , HCN , NO , N_2O , C .

Если в состав ВВ входит сера или хлор, то в продуктах взрыва могут содержаться соответственно SO_2 , H_2S , HCl и Cl_2 . В случае содержания в составе ВВ металлов (например, алюминия) или некоторых солей (например, нитрата аммония NH_4NO_3 , нитрата бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, хлората бария $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$, хлората калия KClO_3 , аммония NH_4ClO_4 и др.) среди продуктов взрыва встречаются оксиды, например Al_2O_3 , карбонаты, например карбонат бария BaCO_3 , карбонат калия K_2CO_3 , бикарбонаты (KHCO_3), цианиды (KCN), сульфаты (BaSO_4 , K_2SO_4), сульфиды (NS , K_2S), сульфиты ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$), хлориды (AlCl_3 , BaCl_2 , KCl) и другие соединения.

Наличие и количество тех или иных продуктов взрыва в первую очередь зависит от кислородного баланса ВВ.

Кислородный баланс. Кислородный баланс характеризует соотношение между содержанием во взрывчатом веществе горючих элементов и кислорода. Вычисляют кислородный баланс обычно как разность между весовым количеством кислорода, содержащегося в ВВ, и количеством кислорода, необходимым для полного окисления горючих элементов, входящих в его состав. Расчет ведут для 100 г ВВ, в соответствии с чем кислородный баланс выражают в процентах. Обеспеченность ВВ кислородом характеризуется кислородным балансом (КБ) или кислородным ко-

эффицентом α_K , которые в относительных величинах выражают избыток или недостаток кислорода для полного окисления горючих элементов до высших оксидов, например CO_2 и H_2O .

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

Если ВВ 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 коэффициента определяются по формулам

$$\text{КБ} = \frac{\left[d - \left(2a + \frac{b}{2} \right) \right] \cdot 16}{12a + b + 14c + 16d} \cdot 100; \quad (3.1)$$

$$\alpha_K = \frac{d}{2a + \frac{b}{2}}, \quad (3.2)$$

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 (3.1) определяет молекулярную массу ВВ: $M = 12a + b + 14c + 16d$.

С точки зрения безопасности производства и эксплуатации (хранения, транспортирования, применения) ВВ большинство их рецептур имеет отрицательный кислородный баланс.

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 СО (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).

Расчет состава продуктов взрывчатого разложения веществ с положительным кислородным балансом (I группа). 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).

Пример 1

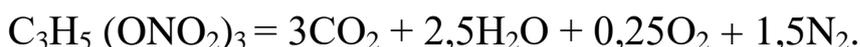
Составить уравнение реакции (определить состав продуктов взрыва) взрывчатого разложения индивидуального ВВ.

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

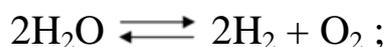
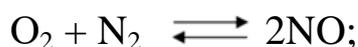
Определяем величину кислородного баланса для нитроглицерина:

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

$\text{КБ} > 0$, запишем уравнение реакции:



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 2

Составить уравнение реакции взрывчатого разложения смешанного ВВ: аммонала, состоящего из 80 % аммиачной селитры NH_4NO_3 ($M = 80$), 15 % тротила $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$ ($M = 227$) и 5 % алюминия Al а.м. ($M = 27$).

Расчет кислородного баланса и коэффициента α_K смешанных ВВ ведут следующим образом: вычисляют количество каждого из химических элементов, содержащихся в 1 кг смеси, и выражают его в молях. Затем составляют условную химическую формулу для 1 кг смешанного ВВ, аналогичную по виду химической формуле для индивидуального ВВ, и далее ведут расчет аналогично примеру 1.

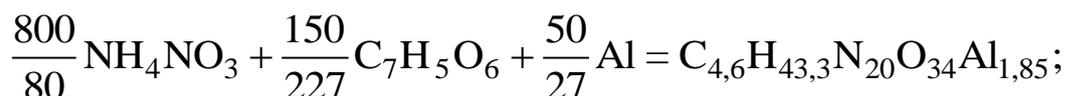
Если в смешанном ВВ содержится алюминий, то уравнения для определения величин КБ и α_K имеют вид

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

$$\alpha_K = \frac{d}{2a + \frac{b}{2} + \frac{3}{2}e},$$

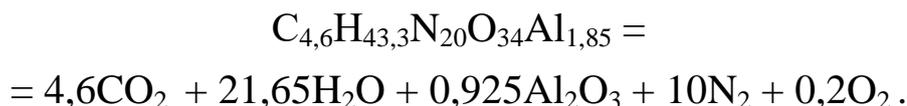
где e – число атомов алюминия в условной формуле.

Рассчитываем элементарный состав 1 кг аммонала и записываем его условную химическую формулу:



$$\text{КБ} = \frac{\left[34 - \left(2 \cdot 4,6 + \frac{43,3}{2} + \frac{3}{2} \cdot 1,85 \right) \right] \cdot 16}{1000} \cdot 100 = 0,6 \%$$

Записываем уравнение реакции разложения аммонала:



Расчет состава продуктов взрывчатого разложения веществ с отрицательным кислородным балансом (II группа). При составлении уравнений реакций взрывчатого разложения ВВ

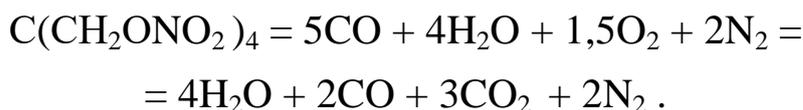
второй группы необходимо учитывать следующие особенности: водород окисляется до H_2O , углерод окисляется до CO , оставшийся кислород окисляет часть CO до CO_2 и азот выделяется в виде N_2 .

Пример 3

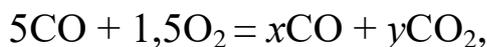
Составить уравнение реакции взрывчатого разложения пентаэритриттетранитрата (тэна) $C(CH_2ONO_2)_4$, $M_{\text{тэна}} = 316$. Кислородный баланс равен минус 10,1 %.

Из химической формулы тэна видно, что кислорода до полного окисления водорода и углерода недостаточно: для 8 атомов водорода необходимо 4 атома кислорода, то есть $H_2O = 4H_2O$; для 5 атомов углерода необходимо 10 атомов кислорода, то есть $CO_2 = 5CO_2$. Итого требуется $4 + 10 = 14$ атомов кислорода, а их всего 12.

1. Составляем уравнение реакции разложения тэна:



Для определения величины коэффициентов CO и CO_2 :



$x + y = n$ – сумма атомов углерода,

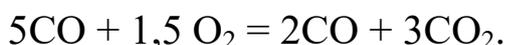
$x + 2y = m$ – сумма атомов кислорода,

$x + y = 5$ или $x = 5 - y$,

$x + 2y = 8$ или $x = 8 - 2y$,

$5 - y = 8 - 2y$, $y = 8 - 5 = 3$, $x = 5 - 3 = 2$.

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



Вторичные реакции (диссоциации):

водяного пара $H_2O + CO \rightleftharpoons CO_2 + H_2$;

$2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2$;

диссоциация $2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2$;

$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$.

2. Для оценки погрешности рассчитаем состав продуктов реакции взрывчатого разложения с учетом наиболее существенной из вторичных реакций – реакции водяного пара.

Уравнение реакции взрывчатого разложения тэна представим в виде



Температура взрывчатого разлива тэна примерно 4000 К.

Соответственно константа равновесия водяного пара [4, 5]:

$$K_p = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{x \cdot u}{y \cdot z} = 8,148.$$

Записываем и решаем систему уравнений:

$$\frac{x \cdot u}{y \cdot z} = 8,148,$$

$x + y = 5$ – число атомов углерода,

$2z + 2y = 8$ – число атомов водорода,

$x + 2y + u = 12$ – число атомов кислорода.

Преобразуя систему уравнений, получим квадратное уравнение $ay^2 + by + c = 0$:

$$7,15y^2 - 12,45y - 35 = 0.$$

Решая его, находим

$$y_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \\ = \frac{12,45 + \sqrt{12,45^2 + 4 \cdot 7,15 \cdot 35}}{2 \cdot 7,15} = 3,248.$$

Подставляя $y = 3,248$, находим $x = 1,752$; $z = 0,242$; $u = 3,758$.

Таким образом, уравнение реакции принимает вид



Из полученного уравнения видно, что погрешность в определении состава и количества продуктов взрывчатого разложения приближенным способом незначительна.

Составление уравнений реакций взрывчатого разложения веществ с отрицательным кислородным балансом (III группа). 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 4

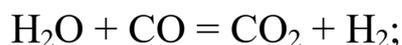
Составить уравнение реакции взрывчатого разложения тринитротолуола (тротила, тола) $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$.

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

Из химической формулы видим, что кислорода недостаточно для окисления углерода и водорода: для полного окисления водорода необходимо 2,5 атома кислорода, для неполного окисления углерода – 7 атомов, т. е. всего 9,5, в то время как имеется 6 атомов. В этом случае уравнение реакции разложения тротила имеет вид



Вторичные реакции:



Расчёт объема продуктов взрывчатого разложения. Знание объема и состава газообразных продуктов взрыва позволяет рассчитать максимальную температуру, которая может быть достигнута при этом.

Объем продуктов взрыва одного килограмма ВВ определяется по формуле [6] (m^3/kg)

$$V_0 = \frac{V_\mu (n_{CO_2} + n_{CO} + n_{H_2O} + \dots + n_{N_2})}{n_{ВВ} \cdot M},$$

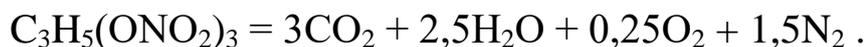
где $V_\mu = 22,4 m^3 / kmol$ – объем 1 кмоль газа (при $0^\circ C$ и $101325 Pa$); $n_{CO_2} + n_{CO} + n_{H_2O} + \dots + n_{N_2}$ и $n_{ВВ}$ – число молей диоксида углерода, оксида углерода, паров воды, других газообразных компо-

нентов продуктов взрыва, азота и исходного ВВ в уравнении реакции взрывчатого разложения.

Пример 5

Определить объем продуктов взрыва 1 кг нитроглицерина $C_3H_5(ONO_2)_3$.

Запишем уравнение реакции взрывчатого разложения:



Определяем объем:

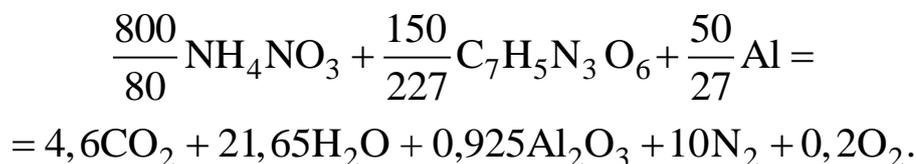
$$V_0 = \frac{V_{\mu} (n_{CO_2} + n_{H_2O} + n_{O_2} + n_{N_2})}{n_{ВВ} \cdot M} =$$

$$= \frac{22,4(3 + 2,5 + 0,25 + 1,5)}{1 \cdot 227} = 0,715 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Пример 6

Рассчитать объем газообразных продуктов взрыва аммонала, состоящего из аммиачной селитры, тротила и алюминия.

Уравнение реакции:



Объем газообразных продуктов взрыва смесевых ВВ определяется по формуле ($\text{м}^3/\text{кг}$)

$$V_0 = \frac{V_{\mu} (n_{CO_2} + n_{H_2O} + n_{O_2} + n_{N_2})}{l_1 \cdot M_1 + l_2 \cdot M_2 + \dots + l_n \cdot M_n},$$

где l_1, l_2, \dots, l_n – число киломолей веществ и соединений, входящих в состав смесевого ВВ; M_1, M_2, \dots, M_n – молекулярные массы соответствующих компонентов ВВ.

Подставляя числовые значения, получим

$$V_0 = \frac{22,4(4,6 + 21,65 + 10,0 + 0,2)}{10 \cdot 80 + 0,66 \cdot 227 + 1,85 \cdot 27} = \frac{22,4 \cdot 37,45}{1000} = 0,839 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Пример 7

Вычислить объем газообразных продуктов взрыва 1 кг тротила $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$.

Уравнение взрывчатого разложения тротила имеет вид



Определяем объем газообразных продуктов:

$$V_0 = \frac{22,4(4,6 + 21,65 + 10,0 + 0,2)}{10 \cdot 80 + 0,66 \cdot 227 + 1,85 \cdot 27} = \frac{22,4 \cdot 37,45}{1000} = 0,839 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Твердые частицы углерода в объем газообразных продуктов не включаются.

Запишем последовательность определения объема газообразных продуктов взрыва:

- 1) пользуясь формулами, определить или проверить величину кислородного баланса;
- 2) написать уравнение реакции взрывчатого разложения ВВ;
- 3) определить число киломолей газообразных продуктов реакции;
- 4) при необходимости определить молекулярную массу ВВ;
- 5) определить объем газообразных продуктов взрыва.

Чем меньше молекулярная масса газообразных продуктов взрыва, тем больше их объем.

3.4 Теплота взрыва

Теплота взрыва – количество тепловой энергии, выделяющейся при взрывном превращении (горении или детонации) определенной массы ВВ. В технике за единицу массы при расчетах теплоты взрыва принимают 1 кг. 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 Q_v определяется по формуле

$$Q_v = Q_1 - Q_2,$$

где Q_1 – сумма теплоты образования продуктов взрыва; Q_2 – теплота образования ВВ.

При расчетах теплоты взрыва применяют несколько методов.

1. Основной метод 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 [7, 8]:

- написать уравнение взрывчатого разложения;
- найти значения Q_{vj} и $Q_{V_{ВВ}}$ по таблицам [8];
- при необходимости произвести пересчет теплоты образования веществ при постоянном давлении Q_p в теплоту образования при постоянном объеме Q_v ;
- рассчитать теплоту взрыва данного ВВ.

Пересчет Q_p в Q_v (ккал/моль) осуществляется по формуле

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

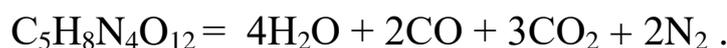
где 0,58 – множитель, представляющий собой работу расширения 1 моль газов при их нагревании от 0 до 18 °С, связанного с изме-

нением объема при постоянном давлении, равном 101325 Па, ккал;
 n – число молей ВВ и газообразных продуктов.

Пример 8

Определить теплоту взрыва 1 кг тэна $C_5H_8N_4O_{12}$: $M = 316$, теплота образования $Q_p = 129,37$ ккал/моль.

Запишем уравнение реакции взрывчатого разложения:



Находим из таблиц величины теплоты образования продуктов разложения:

вода (газ) H_2O – 57,78 ккал/моль;

оксид углерода CO – 26,88 ккал/моль;

диоксид углерода CO_2 – 94,51 ккал/моль;

азот (газ) N_2 – 0,00 ккал/моль.

Вычисляем суммарную теплоту образования продуктов взрыва при постоянном давлении:

$$Q_p = 4 \cdot 57,78 + 2 \cdot 26,88 + 3 \cdot 94,51 = 568,72 \text{ ккал/моль.}$$

Произведем пересчет Q_p в Q_v ВВ (тэна):

$$Q_{V_{ВВ}} = Q_p + 0,58n = 129,37 + 0,58 \cdot 1 = 129,95 \text{ ккал/моль,}$$

$$4,19 \cdot 129,95 = 544,5 \text{ кДж/моль;}$$

$$Q_{V_{nВ}} = Q_p + 0,58n = 568,72 + 0,58(4 + 2 + 3) = 573,94 \text{ ккал/моль,}$$

$$4,19 \cdot 573,94 = 2404,81 \text{ кДж/моль.}$$

Примечание: 1 ккал = 4,19 Дж; 1 Дж = 0,239 ккал.

Рассчитываем теплоту взрыва 1 кг тэна:

$$Q_v = \frac{Q_{V_{ВВ}} - Q_{V_{nВ}}}{M} \cdot 1000 = \frac{2404,8 - 544,5}{316} \cdot 1000 = 5810 \text{ кДж/кг.}$$

2. Метод Г. А. Авакяна [9]. Данный метод позволяет рассчитать теплоту взрыва индивидуальных веществ, не прибегая к написанию уравнения реакции взрывчатого разложения. В его основе лежит 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 $C_a H_b N_c O_d$).

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

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

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

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

Пример 9

Определить теплоту взрыва 1 кг тэна $C_5H_8N_4O_{12}$: $M = 316$; $Q_p = 129,37$ ккал/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 Q_p в Q_v :

$$Q_{vВВ} = Q_p + 0,58n = 129,37 + 0,58 \cdot 1 = 129,95 \text{ ккал/моль.}$$

Вычисляем теплоту взрыва 1 моль тэна:

$$\begin{aligned} V_Q^M &= 0,32 \cdot 85,7^{0,24} (47 \cdot 12 + 5,25 \cdot 8) - 129,95 = \\ &= 0,32 \cdot 2,91 \cdot 606 - 129,95 = 564,31 - 129,95 = 434,36 \text{ ккал/моль.} \end{aligned}$$

Рассчитываем теплоту взрыва 1 кг тэна:

$$Q_v = 4,19 \frac{Q_v^M}{M} \cdot 1000 = 4,19 \frac{434,36}{316} \cdot 1000 = 5759,4 \text{ кДж/кг.}$$

3. Метод ориентировочного определения теплоты взрыва смесевых ВВ [9]. Для грубой оценки теплоты взрыва Q_v смесевых веществ можно воспользоваться правилом аддитивности (значение величины целого равно сумме величин его частей), полагая, что

каждый компонент вносит вклад в теплоту взрыва пропорционально своему содержанию в смеси:

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

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

Пример 10

Определить теплоту взрыва 1 кг смеси тротила с гексогеном ТГ 50/50 (тротила и гексогена по 50 % по массе).

1. Из таблицы находим теплоту взрыва Q_{V_i} (ккал/кг): тротила – 1010, гексогена – 1320.
2. Определяем теплоту взрыва смеси ТГ 50/50:

$$\begin{aligned} Q_V &= \sum_{i=1}^n v_i Q_{V_i} = 0,5 \cdot 1010 + 0,5 \cdot 1320 = 1165 \text{ ккал/моль} = \\ &= 4,19 \cdot 1165 = 4881635 \text{ кДж/кг}. \end{aligned}$$

4. Уточненный метод расчета теплоты взрыва смесевых ВВ. Последовательность расчета этим методом следующая:

– составляется условная формула 1 кг смесевого ВВ $C_a H_b N_c O_d$ с использованием соотношений

$$a = \sum_{j=1}^k n_j a_j; \quad b = \sum_{j=1}^k n_j b_j; \quad c = \sum_{j=1}^k n_j c_j; \quad d = \sum_{j=1}^k n_j d_j,$$

где n_j – мольная доля j -го компонента смеси;

- составляется уравнение реакции;
- вычисляется молекулярная масса смеси;
- рассчитывается кислородный коэффициент α_K (как по методу Авакяна);
- определяется теплота образования 1 моля смеси по формуле

$$Q_{P_{ВВ}} = \sum_{j=1}^k n_j Q_{P_j};$$

– вычисляется теплота взрыва 1 кг смесового ВВ по формуле основного метода определения теплоты взрыва индивидуальных ВВ или по формуле метода Авакяна.

5. Экспериментальное определение теплоты взрыва. Эксперимент производят в калориметрической установке, состоящей из толстостенной стальной бомбы объемом от нескольких сотен кубических сантиметров до 50 л и жидкостного калориметра.

Перед опытом из калориметрической бомбы откачивают воздух, возможно заполнение бомбы инертным газом, например азотом. Для определения количества тепла, выделившегося при взрыве, бомбу помещают в калориметр с точно отмеренным количеством калориметрической жидкости (обычно используется вода). Применение жидкостных калориметров связано с созданием сложных и дорогостоящих установок внушительных размеров. Поэтому в ряде методик в качестве калориметра используют саму бомбу, причем ее температуру измеряют термометрами Бекмана, расположенными в разных точках (рисунок 3.7). Опыты проводят в стандартных бомбах Бертло – Малера, Долгова или Бихеля.

Калориметрические бомбы обычно тарируют сжиганием в них навесок бензойной кислоты с точно определенной теплотой сгорания, при этом определяют так называемое тепловое значение калориметра, равное количеству тепла, поглощенного его массой при повышении температуры на 1 °С. В бомбе Бертло – Малера для вторичных и метательных ВВ можно определить теплоту горения или теплоту взрыва только инициирующих ВВ и черного пороха (взрываются от накаленной проволоочки). Для ВВ, которые взрываются только от капсюля-детонатора, используется бомба больших размеров (бомбы, применяемые в английских лабораториях, или бомбы Апина и Беяева).

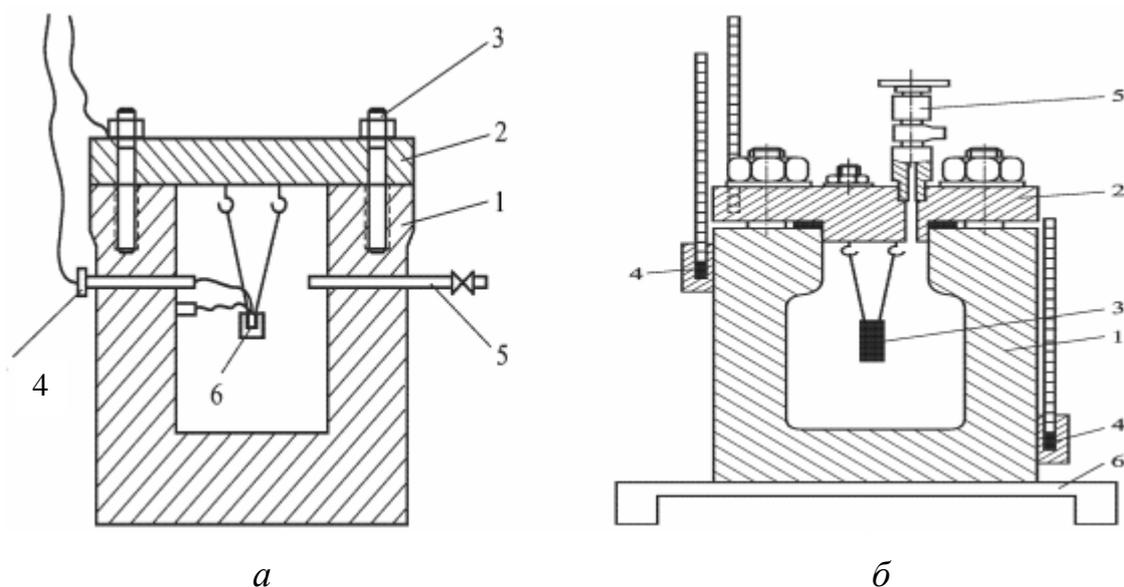


Рисунок 3.7 – Установки для определения теплоты взрыва:
a – бомба Бихеля (1 – корпус; 2 – крышка; 3 – болты;
 4 – электроизолированный ввод; 5 – вентиль для отбора газа;
 6 – заряд ВВ); *б* – калориметрическая установка
 (1 – корпус; 2 – крышка; 3 – заряд ВВ; 4 – термометры;
 5 – вентиль; 6 – подставка)

При определении фугасной теплоты навеску ВВ взрывают в тонкостенных оболочках из свинцовой фольги и стекла. При этом продукты взрыва (ПВ) без существенного теплообмена с материалом оболочки свободно расширяются и отдают свое тепло калориметрической жидкости через стенки установки.

При определении детонационной теплоты ВВ массой 10–40 г взрывают в толстостенной медной или латунной оболочке. В этом случае, благодаря интенсивному теплообмену продуктов взрыва с разрушаемым материалом оболочки, происходит быстрое охлаждение ПВ с «закалкой» ложного равновесия, то есть фиксацией их химического состава, близкого к начальному составу продуктов детонации в детонационной волне.

Применение оболочек из различных материалов (в том числе золота) и различной толщины является удобным методом физического моделирования взрывов с различной газодинамикой расширения ПВ при определении термохимических характеристик ВВ. Теплота взрыва каждого индивидуального ВВ не является его строгой константой, а варьируется в некоторых пределах и зависит

от условий расширения ПВ, размеров заряда ВВ, а также его начальной плотности.

При оценке теплоты взрыва в калориметрических бомбах тепловой эффект зависит от условий, в которых происходит взрыв. Поэтому полученные данные имеют лишь условное значение.

3.5 Температура взрыва

Основными термодинамическими характеристиками продуктов взрыва являются удельный объем V , температура T и давление P . Они связаны общим уравнением состояния (уравнением Менделеева – Клайперона для идеальных газов)

$$\rho V = nRT,$$

где n – количество молей газообразных продуктов взрыва; $R = 8,314$ Дж/моль·К – универсальная газовая постоянная.

Температура – один из основных термодинамических параметров, определяющих тепловое состояние вещества, тела, системы тел. Согласно молекулярно-кинетической теории температура системы прямо пропорциональна средней кинетической энергии теплового движения частиц.

Передача тепла от одного тела к другому может происходить только при наличии разности температур (от более нагретого к менее нагретому). Для измерения температуры применяют следующие температурные шкалы:

- абсолютную термодинамическую;
- международную практическую.

Единицей измерения температуры по абсолютной термодинамической шкале является кельвин (К), а по международной практической – градус Цельсия (°С).

Соотношение между ними: $T = t + 273$, К; $t = T - 273$, °С.

Под **температурой взрыва** понимают наибольшее значение температуры, до которого нагреваются продукты взрывчатого разложения. В основе вычисления этой температуры лежит предположение, что взрывчатое превращение – адиабатический процесс (система не обменивается теплотой с окружающей средой), про-

текающий при постоянном объеме, и, таким образом, выделяющееся в процессе взрыва тепло расходуется только на нагрев продуктов взрыва. На основании изложенного теплота взрыва (кал/моль) при постоянном объеме определяется по формуле

$$Q_V^M = C_V t_{\text{ПВ}},$$

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 и определяется по формуле Малляра и Ле Шателье (для температур более 1000 °С)

$$C_V = a + b t_{\text{ПВ}}.$$

Тогда теплоту взрыва можно записать в виде

$$Q_V^M = (a + b t_{\text{ПВ}}) t_{\text{ПВ}}.$$

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:

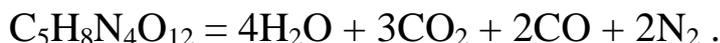
- для двухатомных газов (CO , N_2) $C_V = 4,8 + 4,5 \cdot 10^{-4} t_{\text{ПВ}}$;
- для воды $C_V = 4,0 + 21,5 \cdot 10^{-4} t_{\text{ПВ}}$;
- для диоксида углерода $C_V = 9,0 + 5,8 \cdot 10^{-4} t_{\text{ПВ}}$;
- для четырехатомных газов $C_V = 10 + 4,5 \cdot 10^{-4} t_{\text{ПВ}}$;
- для пятиатомных 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 11

Определить температуру продуктов взрыва тэна. Уравнение реакции взрыва тэна



Теплота взрыва 1 моля тэна

$$Q_V^M = Q_{V\Pi B} - Q_{VBB} = (573940 - 129950) = 440000 \text{ кал/моль}$$

(см. пример 8).

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

$$C_V = m(a + bt_{\Pi B}).$$

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

$$\text{для } \text{CO}_2: 3(9,0 + 0,0058t_{\Pi B}) = 27,0 + 0,00174t_{\Pi B};$$

$$\text{для } \text{CO}: 2(4,8 + 0,0045t_{\Pi B}) = 9,6 + 0,00090t_{\Pi B};$$

$$\text{для } \text{N}_2: 2(4,8 + 0,0045t_{\Pi B}) = 9,6 + 0,00090t_{\Pi B}.$$

$$\text{Суммарная теплоемкость } C_V = a + bt_{\Pi B} = 62,2 + 0,01234t_{\Pi B}.$$

2. Определяем температуру продуктов взрыва тэна:

$$t_{\Pi B} = \frac{-a \pm \sqrt{a^2 + 4bQ_V^M}}{2b} =$$
$$= \frac{-62,2 + \sqrt{62,2^2 + 4 \cdot 0,01234 \cdot 440000}}{2 \cdot 0,01234} = 4006 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Абсолютная температура продуктов взрыва тэна

$$t_{\Pi B} = 4006 + 273 = 4279 \text{ К}.$$

Расчеты температуры взрыва основаны на предположении, что теплоемкость продуктов взрыва не зависит от давления. Это предположение можно считать справедливым для диапазона умеренных давлений. Однако при чрезвычайно высоком давлении, возникающем при детонации конденсированных ВВ большой плотности,

значительная доля энергии взрыва представляет упругую часть энергии молекул его высокоплотных продуктов. Тепловая часть

существенно меньше, чем для газов при умеренном давлении, и температура соответственно ниже, чем ее значение, получаемое обычным расчетом.

Апин А.Я. и Воскобойников И.М. экспериментально определили температуру взрыва ряда ВВ, используя цветовой оптический метод. Этот метод измерения температуры основан на том, что определяется распределение энергии по сплошному непрерывному спектру, характерному для детонации, или по отношению яркостей при двух длинах волны (метод «красно-синего» сравнения) [5, 6].

3.6 Давление продуктов взрыва

Давление – физическая величина, характеризующая интенсивность сил, действующих на элемент поверхности тела нормально к этой поверхности. При равномерном распределении силы F на поверхности площадью S давление P выражается формулой (Н/м²)

$$P = F/S.$$

Единица измерения давления называется паскалем (Па), 1 Па = 1 Н/м².

В технической термодинамике различают давление:

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

Атмосферным называется гидростатическое давление, оказываемое атмосферой на все находящиеся 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 (разрежение) – разность между атмосферным и абсолютным давлением, меньше атмосферного (измеряется вакуумметрами).

Абсолютное давление – это полное давление, под которым находится газ (сумма давлений избыточного и окружающей среды).

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

Давление продуктов взрыва $P_{\text{взр}}$ – 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 $P_{\text{взр}}$ при прочих равных условиях, тем большую работу может совершить данное ВВ. Давление продуктов взрыва единицы массы ВВ можно определить аналитическим расчетом или экспериментально.

В практике инженерных расчетов величины $P_{\text{взр}}$ используется уравнение состояния реального газа Ван-Дер-Ваальса

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

где $P = P_{\text{взр}}$ – 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. $\beta = 0$; $V = m/\rho_{\text{ВВ}}$ – объем, занимаемый продуктами взрыва, подсчитанный по заданной плотности заряда ВВ $\rho_{\text{ВВ}}$, м³; $R = 8,34$ Дж/моль·К – газовая постоянная; α – коволюм (объем газов, сжатых до плотности твердого вещества при взрыве). Его величина тем больше, чем выше давление продуктов взрыва:

$$\alpha = 0,001V_0,$$

где V_0 – объем продуктов взрывчатого разложения, рассчитываемый по формуле

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

$V_\mu = 22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}$, n_{CO_2} – число киломолей соответствующего компонента.

По расчетам О. Е. Власова [5], коэфф. продуктов взрыва для некоторых индивидуальных ВВ с плотностью $\rho_{\text{ВВ}} = 1500 \text{ кг/м}^3$ при детонационном давлении имеет следующие значения, $\text{м}^3/\text{кг}$:

тротила – $5,80 \cdot 10^{-4}$;
гексогена – $4,84 \cdot 10^{-4}$;
тэна – $4,03 \cdot 10^{-4}$.

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

$$n = \frac{1000}{M} (n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} + \dots + n_{\text{N}_2}),$$

где $n_{\text{H}_2\text{O}}$, n_{CO_2} , n_{CO} , n_{N_2} – число молей газообразных продуктов взрывчатого разложения.

При отрицательном КБ 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 α_k , занимаемый этими частицами, также необходимо учитывать.

Удельный объем некоторых твердых веществ при давлении и температуре взрыва следующие, $\text{м}^3/\text{кг}$:

углерод аморфный С – 0,008;
оксид алюминия Al_2O_3 – $0,026 \cdot 10^{-3}$.

Величину α_k (м^3) можно определить по формуле

$$\alpha_k = \frac{M_k}{M_{\text{ВВ}}} n_k \frac{1}{\rho_k},$$

где $M_k n_k$ – соответственно атомная (молекулярная) масса и число молей вещества, образующего конденсированные частицы; ρ_k – плотность конденсированных частиц, кг/м³: углерода С – 2250; оксида алюминия Al₂O₃ – 4000. С учетом изложенного уравнение для расчета давления продуктов взрыва примет вид

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

Отсюда получим формулу максимального давления продуктов взрыва 1 кг ВВ:

$$P_{\text{взр}} = \frac{nRT_{\text{взр}}}{V - \alpha - \alpha_k}.$$

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) рассчитать число молей газообразных продуктов взрывчатого разложения 1 кг ВВ;
- 4) определить температуру взрыва;
- 5) вычислить коэф. продуктов взрывчатого разложения;
- 6) при необходимости определить объем, занимаемый твердыми частицами в составе продуктов взрыва;
- 7) подсчитать величину давления продуктов взрыва.

Пример 12

Определить давление продуктов взрыва 1 кг тротила C₇H₅N₃O₆, $M = 227$, $\rho_{\text{ВВ}} = 1000$ кг/м³.

Уравнение реакции C₇H₅N₃O₆ = 2,5H₂O + 3,5CO + 3,5C + 1,5N₂.

Температура взрыва $T_{\text{взр}} = 3373$ К, начальный объем продуктов взрыва $V_0 = 0,74$ м³.

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

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

Определим число молей газообразных продуктов взрывчатого разложения 1 кг тротила:

$$n = \frac{1000}{M} (n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{CO}} + \dots + n_{\text{N}_2}) = \frac{1000}{227} (2,5 + 3,5 + 1,5) = 33.$$

Вычислим коволюм продуктов взрывчатого разложения:

$$\alpha = 0,001V_0 = 0,001 \cdot 0,74 = 0,74 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

Найдем объем, занимаемый конденсированными частицами (углеродом):

$$\alpha_{\text{к}} = \frac{M_{\text{к}}}{M_{\text{ВВ}}} n_{\text{к}} \frac{1}{\rho_{\text{к}}} = \frac{12}{227} \cdot 3,5 \cdot \frac{1}{2250} = 0,08 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

Рассчитаем давление продуктов взрыва 1 кг тротила:

$$P_{\text{взр}} = \frac{nRT_{\text{взр}}}{V - \alpha - \alpha_{\text{к}}} = \frac{33 \cdot 8,314 \cdot 3373}{(1 - 0,74 - 0,08) \cdot 10^{-3}} = 5141238889 \text{ Па} = \\ = 5141 \text{ МПа} \approx 51412 \text{ кг/см}^2.$$

Для экспериментального определения давления взрыва в постоянном объеме применяют манометрическую бомбу [4]. Первая конструкция такой бомбы была предложена Сарро и Вьелем.

Опытное определение давления продуктов взрыва производится с помощью специальных датчиков, подключенных к осциллографу. Наибольшее распространение нашли датчики, представляющие собой упругие элементы, которые под давлением деформируются. Деформация датчиков фиксируется проволочными тензометрами и записывается с помощью осциллографа. В результате получается кривая изменения давления во времени в некотором объеме. Если необходимо определить только максимальное давление, то используются так называемые крещерные приборы. Датчиком при определении давления в таком приборе является крещер – медный цилиндр или конус. При увеличении давления стальной цилиндр нажимает на крещер и деформирует его. По величине остаточной деформации крещера и таблице или графику, где указана зависимость деформации крещера от давления, определяется давление взрыва, которое воздействует на крещерный прибор.

3.7 Ударные волны

3.7.1 Понятие об ударной волне

Ударная волна представляет собой область сильно сжатого воздуха, распространяющегося во все стороны от центра взрыва со сверхзвуковой скоростью. Переднюю границу волны, характеризующуюся резким скачком давления, называют фронтом ударной волны. Во фронте ударной волны происходит скачкообразное изменение параметров состояния воздуха (давления, плотности, температуры, скорости движения). Особенностью ударной волны является движущийся позади нее поток воздушной среды, направленный в ту же сторону. Механизм образования ударной волны состоит в следующем. При взрыве образуется большое количество газообразных продуктов. Они, находясь под весьма высоким давлением (порядка нескольких мегапаскалей), подобно сильно сжатой и мгновенно отпущенной пружине, расширяются. Так как давление окружающего воздуха во много раз меньше давления продуктов взрыва, то последний, расширяясь, наносит резкий удар по прилегающим слоям. За счет этого воздух сжимается, повышается его давление, плотность, температура. Масса продуктов взрыва, расширяясь, вытесняет окружающий воздух и образует вокруг себя зону сжатого воздуха. Эта зона действует на окружающий еще не возмущенный воздух и сжимает его. Таким способом сжатие быстро передается все дальше и дальше от места взрыва. Внешняя граница сжатого слоя воздуха и представляет собой фронт ударной волны, перемещающейся со сверхзвуковой скоростью.

Область ударной волны (область сжатия) представляет собой жаровой слой, центр которого совпадает с центром взрыва, а радиус непрерывно растет со временем. Схематически образование воздушной ударной волны (ВУВ) изображено на рисунке 3.8.

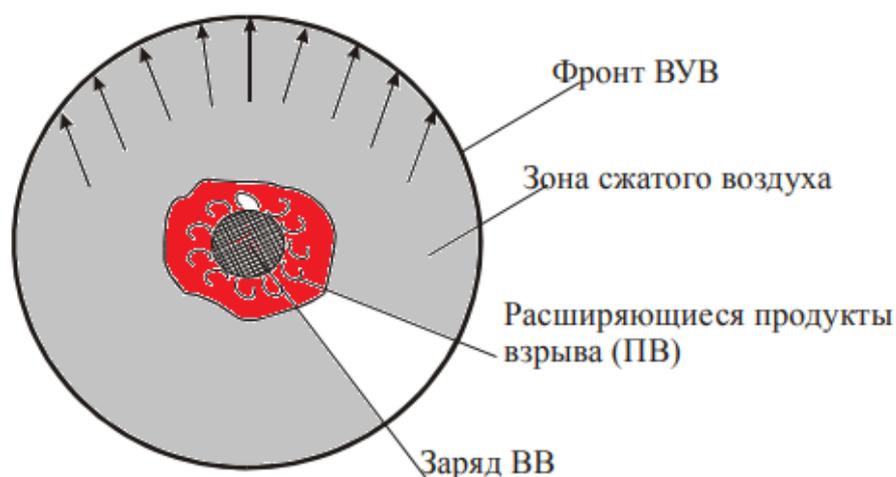


Рисунок 3.8 – Схема образования воздушной ударной волны

При взрыве заряда ВВ переходит в газообразные продукты, которые в первый момент времени занимают объем заряда, находясь под весьма высоким давлением (15–30 тыс. МПа или 150–300 тыс. кг/см²).

При взрыве на небольшой высоте, где воздух имеет давление, близкое к нормальному, считают, что плотность воздуха в 1200–1500 раз меньше плотности продуктов взрыва (ПВ). Плотность воздуха при нормальных условиях ($t = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\rho = 101325\text{ Па}$) равна 1,293 кг/м³, плотность тротила – 1600 кг/м³, плотность октогена – 1900 кг/м³. Поэтому масса воздуха, равная массе заряда, должна содержаться в объеме, равном примерно 1200–1500 объемам заряда, или в шаре, имеющем критический радиус [10]

$$R_k \approx (11-12)r_0,$$

где r_0 – радиус объема заряда, приведенного к сферической форме, м:

$$r_0 = 0,53\sqrt[3]{m},$$

где m – масса заряда ВВ, кг. Соотношение между величинами m , r_0 и R_k приведено в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Соотношение величин радиуса объема заряда, его массы и критического расстояния

m , кг	r_0 , м	R_k , м
1	0,05	0,6
10	0,11	1,3

100	0,23	2,7
1000	0,53	6,3

При взрыве в воздухе на расстоянии R_k масса ПВ вытесняет во все стороны равную себе массу воздуха. Этого оказывается достаточно, чтобы затормозить расширяющиеся ПВ и расстроить направление их струи. На расстоянии, близком к R_k , давление ПВ достигает атмосферного. К этому моменту взрывная волна отрывается от поверхности облака взрывных газов и самостоятельно распространяется в окружающей среде. При этом амплитуда волны уменьшается, в связи с чем снижается ее разрушительное действие. Таким образом, ПВ отдают часть своей энергии окружающей среде, в которой образуется ударная волна, обладающая разрушительным действием на значительных расстояниях, многократно превышающих R_k . При взрывах больших зарядов именно ударная волна производит разрушение на значительных расстояниях.

На рисунке 3.9 показана кривая изменения давления во времени в некоторой точке пространства при прохождении ударной волны, вызванной взрывом. В момент прихода ударной волны τ_0 в данную точку пространства давление скачком повышается до значения P_1 на величину ΔP . Этот скачок давления происходит мгновенно, поэтому является чрезвычайно резким. За фронтом ударной волны давление быстро падает и к моменту времени τ_1 становится равным P_0 . Промежуток времени между τ_0 и τ_1 называется фазой сжатия. За этой фазой следует фаза разрежения, в которой давление среды в данной точке пространства становится ниже P_0 , а затем вновь возрастает до P_0 .

Давление $\Delta P = P_1 - P_0$ называется избыточным. Именно от его величины зависит характер разрушительного действия ударной волны. Ударная волна формируется при распространении волн давления. Возникновение и распространение ударной волны в воздухе можно представить на примере простой модели, изображенной на рисунке 3.10.

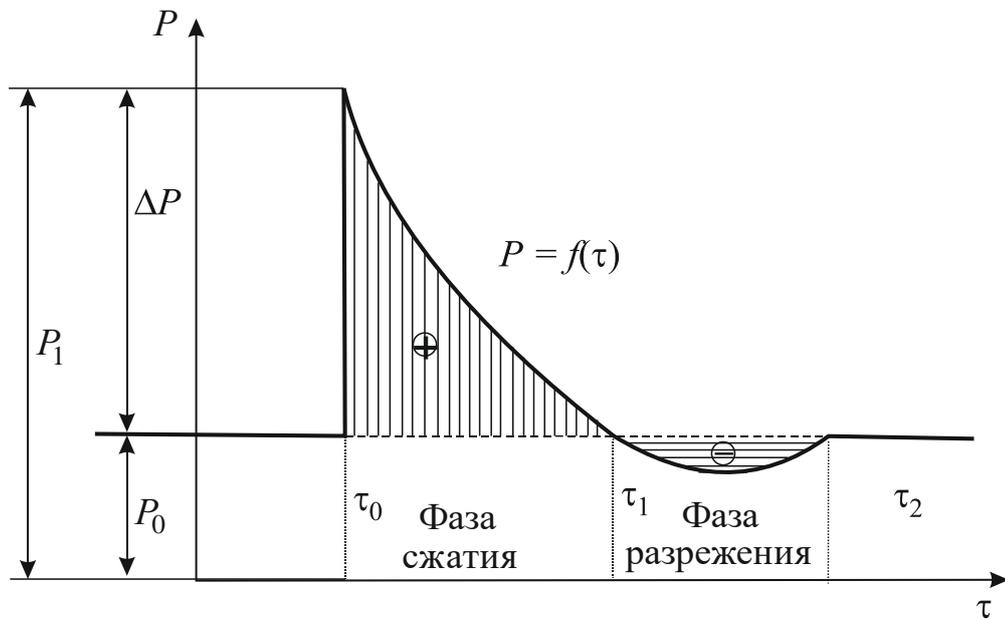


Рисунок 3.9 – Изменение давления во времени при прохождении ударной волны взрыва

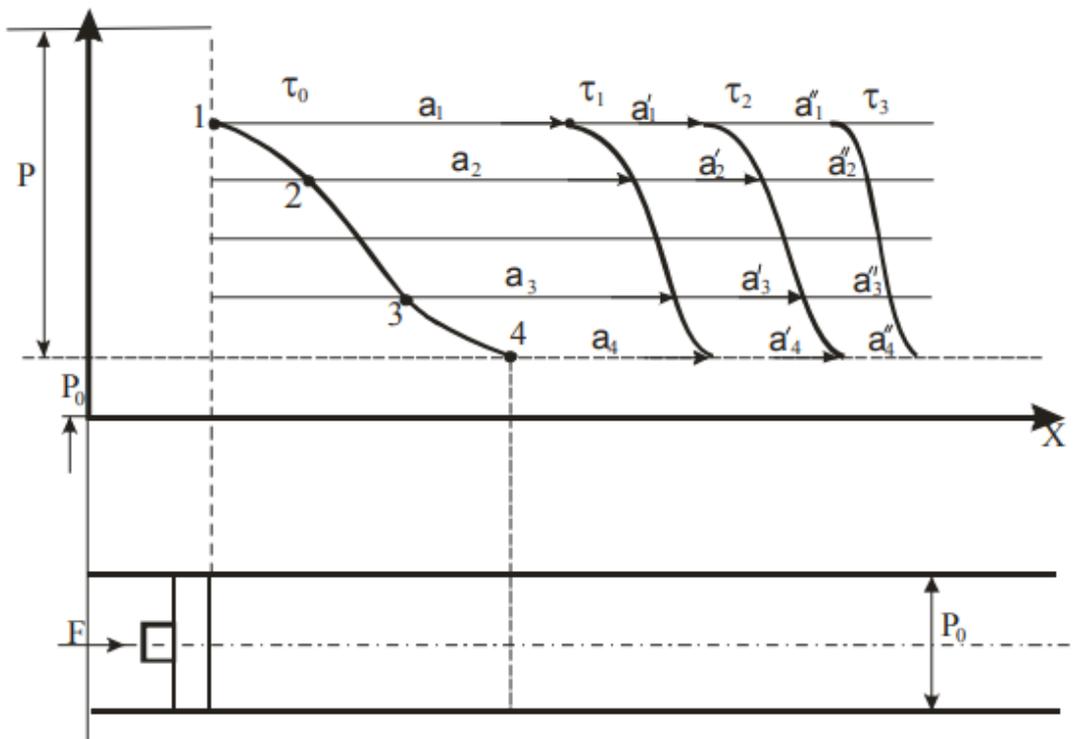


Рисунок 3.10 – Схема образования ударной волны движущимся поршнем

В цилиндрическую трубу с одного конца помещен поршень, другой ее конец открыт. В первоначальный момент времени давление в трубе равно атмосферному. Если поршень резко переместить вправо, то воздух в трубе уплотнится. У самого поршня дав-

ление будет наибольшим, а по мере приближения к открытому концу оно будет падать до атмосферного. Кривая распределения давлений, зафиксированных в один и тот же момент времени, обозначена цифрами 1, 2, 3, 4. Эта волна давления распространяется к открытому концу трубы. Каждый элемент волны следует рассматривать как слабое возмущение. Скорость распространения такого возмущения равна местной скорости звука. В местах наибольшего сжатия температура воздуха будет наиболее высокой ($T_1 > T_2 > T_3 > T_4$), соответственно отрезки $a_1 > a_2 > a_3 > a_4$. Соединяя их концы, получим форму фронта волны, которую он будет иметь в момент времени τ_1 . Волна становится все более крутой, т. е. падение давления происходит на меньшем отрезке трубы. Продолжая построение дальше, получим, что волна превратится в поверхность разрыва, разделяющую области с разными давлениями. Волна давления, распространяясь в пространстве, превращается в ударную волну (происходит трансформация плавного фронта волны в ударную волну).

Для того чтобы движущийся поршень мог создать ударную волну, его скорость должна быть большой, но не обязательно сверхзвуковой.

Рассмотренная схема образования ударной волны движущимся поршнем может быть применена к механизму образования ударной волны при взрыве. Сжатые до высокого давления газообразные продукты взрыва играют роль своеобразного поршня, воздействующего на окружающую среду во всех направлениях и вызывающие в ней ударную волну. ПВ – это, по сути, трехмерный поршень, движущийся от центра взрыва к периферии. В начальный момент ПВ имеют наибольшую скорость разлета; по мере расширения скорость разлета падает вплоть до нуля, после чего газы совершают некоторое перемещение в обратном направлении.

Если скорость поршня близка к скорости звука (330 м/с) или меньше ее, то создается ударная волна с параметрами, приведенными в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Параметры ударной волны в эксперименте с поршнем

Скорость поршня U , м/с	Создаваемое избыточное давление ΔP , кПа (кг/см ²)	Действие реальной ударной волны
130	50–100 (0,5–1)	Разрушение прочных сооружений
50	25 (0,25)	Разрушение легких сооружений (кровля, перегородки)
10	5 (0,05)	Разрушение остекления

В данном случае речь идет об ударной волне, возникающей при движении поршня – необтекаемого тела. Если в воздухе движется хорошо обтекаемое тело (самолет, снаряд, ракета), то значительные скачки давления происходят лишь при скоростях полета, близких к звуковой. Скорость распространения ударной волны не является

постоянной величиной и зависит от интенсивности скачка давления; как правило, ударная волна распространяется со скоростью, большей скорости звука. Обычно принимают, что фронт ударной волны представляет собой поверхность, не имеющую толщины. В действительности, благодаря теплопроводности и вязкости воздуха, повышение его параметров происходит в некоторой зоне $\Delta X = 10^{-4} - 10^{-5}$ мм. Поэтому считают, что параметры газа изменяются на поверхности фронта волны скачкообразно. Возникающие при образовании ударной волны уплотнения среды получаются за счет перемещения части воздуха из слоев, лежащих непосредственно за зоной сжатия, поэтому здесь создается зона разрежения, в которой давление меньше атмосферного (рисунок 3.11).

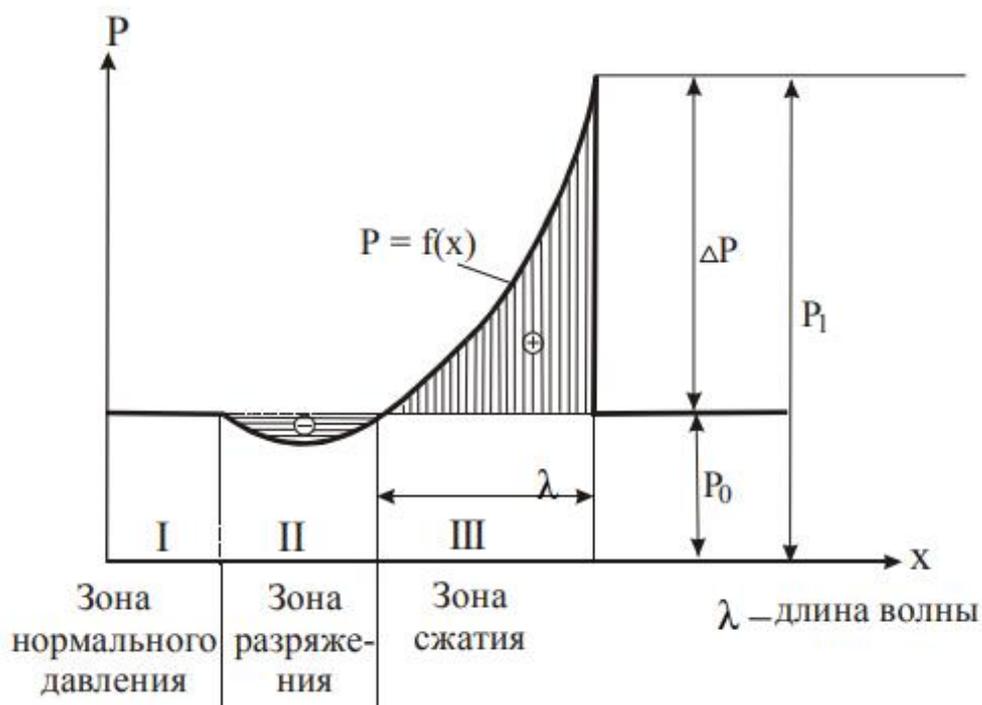


Рисунок 3.11 – Изменение давления при прохождении ударной волны

При взрыве в воздухе скорость воздушного потока, движущегося за ударной волной, тем больше, чем интенсивнее ударная волна (таблица 3.8).

Действие заряда ВВ схематически представлено на рисунках 3.12, 3.13.

В зоне I (зона бризантного действия) разрушение осуществляется главным образом продуктами взрыва. В этой зоне происходит расширение ПВ и образование ВУВ. На границе зоны ВУВ отрывается от ПВ.

Таблица 3.8 – Скорость движения воздушного потока за фронтом ударной волны

Давление на фронте P_1 , мПа (кг/см ²)	0,1(1)	0,2(2)	1,0(10)	10(100)	50(500)
Скорость движения ударной волны, м/с	330	452	978	3020	6750
Скорость движения воздуха за фронтом, м/с	0	175	725	2590	5980

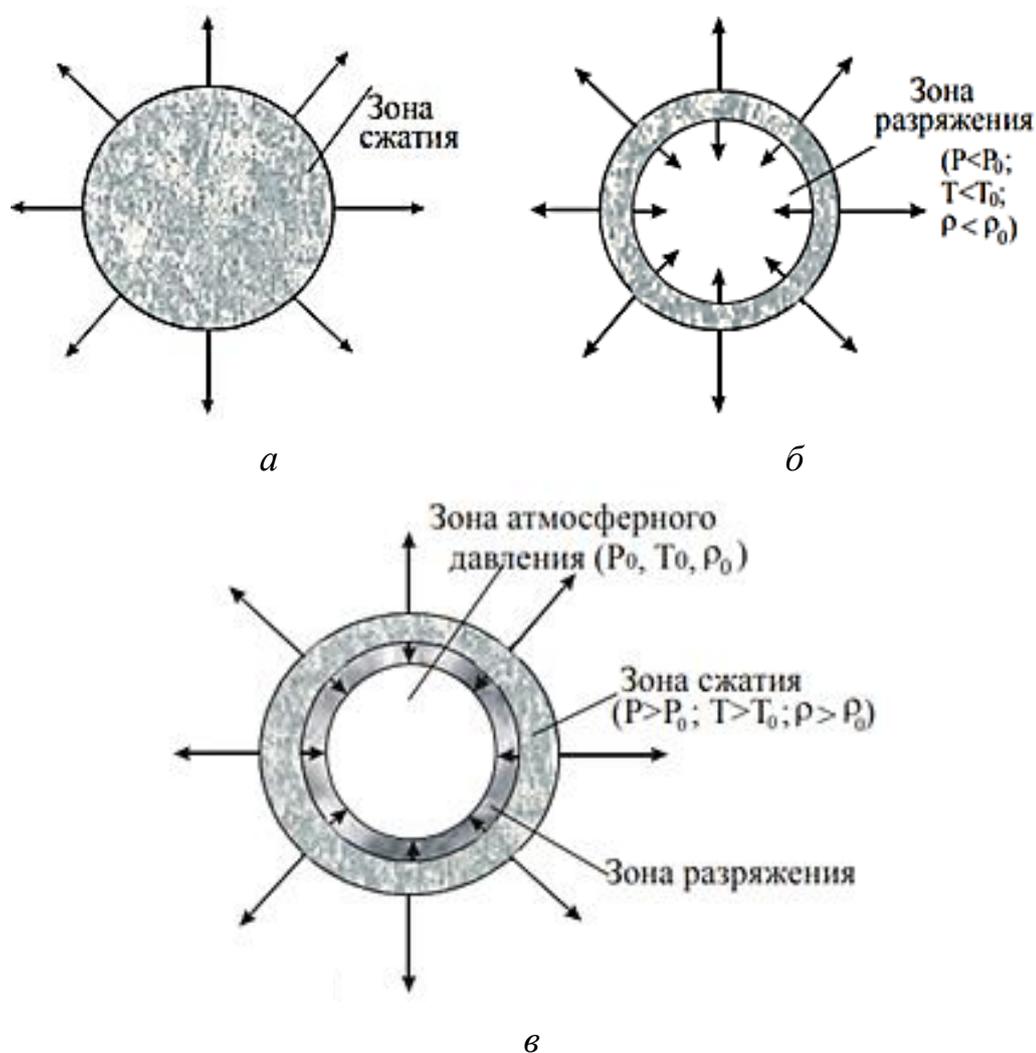


Рисунок 3.12 – Схема образования ударной волны, зон сжатия, разрежения, атмосферного давления:

a – ударная волна в момент ее образования;

б – образование зоны разрежения;

в – образование зоны атмосферного давления

В зоне II (зона фугасного действия) разрушение наносят осколки от корпуса, в который был помещен заряд, различные твердые предметы, отброшенные при взрыве с большой скоростью. Здесь волна обладает большой интенсивностью и разрушает встречные преграды.

В зоне III (зона слабых ударных волн) происходит сверхзвуковое волнообразное движение масс воздуха с тенденцией затухания.

В зоне IV (зона звуковых волн) ударная волна вырождается и переходит в звуковую.

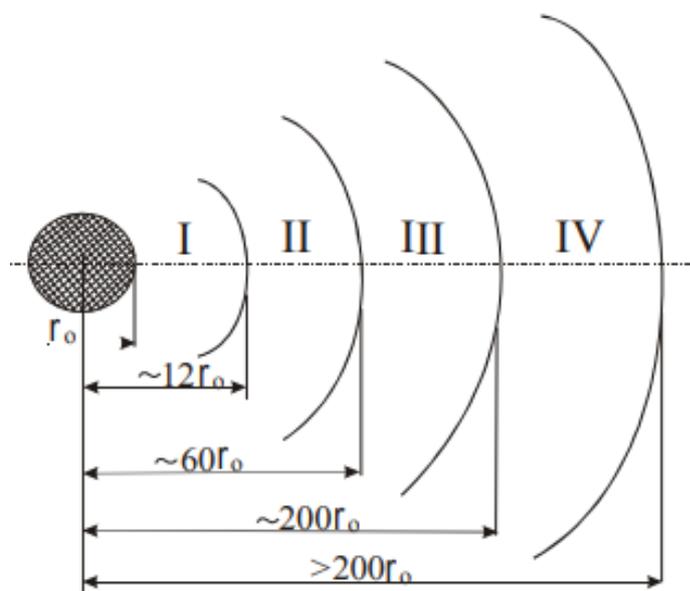


Рисунок 3.13 – Схема действия взрыва при возникновении и распространении ударной волны

3.7.2 Параметры воздушной ударной волны

В инженерной практике, как правило, определяются следующие параметры ударной волны:

P_1 – давление воздуха на фронте ВУВ;

D – скорость движения фронта ВУВ;

ω – скорость движения воздуха за фронтом ВУВ;

ρ_1 – плотность воздуха на фронте ВУВ;

T_1 – температура воздуха на фронте ВУВ.

Параметры среды в невозмущенном воздухе перед фронтом ВУВ:

– давление воздуха $P_0 = 101325$ Па;

– скорость звука $\alpha_0 = 340$ м/с;

– скорость невозмущенного потока $\omega_0 = 0$ м/с;

– плотность воздуха $\rho_0 = 1,225$ кг/м³;

– температура воздуха $T_0 = 288$ К.

Для определения параметров ВУВ необходимо составить систему из пяти уравнений, но задача существенно упрощается, если одну из искомых величин считать известной, например определить ее значение экспериментально, а все остальные величины выра-

зять через нее. Удобнее всего при современной технике вычислить давление P_1 или избыточное давление ΔP_1 .

Для определения давления вблизи центра взрыва принимаются следующие допущения:

- 1) процесс взрыва адиабатический;
- 2) продукты детонации расширяются в полый сфере, толщина которой равна длине ВУВ λ – толщине зоны сжатия;
- 3) длина ВУВ λ постоянна (рисунок 3.14).

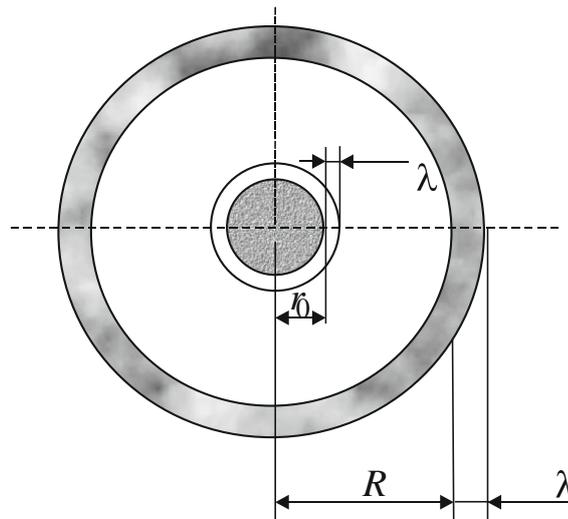


Рисунок 3.14 – Схема расширения продуктов взрыва

В этом случае можно записать

$$\frac{P_1}{P_{\text{взр}}} = \left(\frac{V_0}{V} \right)^k,$$

где $V_0 = 4\pi r_0^2 \lambda$; $V = 4\pi R^2 \lambda$.

Подставив данные значения, получим

$$\frac{P_1}{P_{\text{взр}}} = \left(\frac{r_0}{R} \right)^{2k}, \quad P_1 = P_{\text{взр}} \left(\frac{r_0}{R} \right)^{2k},$$

где P_1 – давление на фронте ВУВ на расстоянии R от центра взрыва, Па; $P_{\text{взр}}$ – давление ПВ к началу их расширения, Па; k – показатель адиабаты ($k = 1,3$ вместо $1,4$ в обычных условиях).

Результаты расчета давлений на фронте УВ хорошо согласуются с опытными данными на расстоянии до $12r_0$ ($R \leq 12r_0$). При $R > 12r_0$ можно использовать экспериментальную формулу

$$P_{1T} = P_0 + 2,35 \cdot 10^5 \frac{\sqrt[3]{m}}{R},$$

где P_{1T} – давление на фронте ВУВ для тротила, Па; $P_0 = 101325$ Па; m – масса заряда, кг; R – расстояние от центра взрыва до УВ, м.

При необходимости определения P_1 для других ВВ необходимо ввести поправку

$$\Delta = \sqrt[3]{\frac{Q}{Q_T}},$$

где Q_T – теплота взрыва тротила; Q – теплота взрыва заданного ВВ.

С учетом поправки формула принимает вид

$$P_1 = \sqrt[3]{\frac{Q}{Q_T}} P_0 + 2,35 \cdot 10^5 \frac{\sqrt[3]{m}}{R}.$$

В таблице 3.9 приведены результаты эксперимента М. А. Садовского и значения давлений, вычисленных по вышеприведенной формуле.

На основе обработки результатов экспериментальных исследований по подрыву массы больше 100 кг М. А. Садовским получена формула для расчета избыточного давления, Па:

$$\Delta P_1 = 0,825 \cdot 10^5 \frac{\sqrt[3]{m}}{R} + 2,645 \cdot 10^5 \frac{\sqrt[3]{m^2}}{R^2} + 6,9710^5 \frac{m}{R^3}.$$

Таблица 3.9 – Давление воздуха на фронте ударной волны вблизи центра взрыва $P_1 \cdot 10^5$ Па (кг/см²)

Масса заряда m , кг	Приведенный радиус заряда r_0 , м	Расстояние от центра взрыва R , м	Отношение R/r_0	Давление	
				замер	расчёт
1	0,053	0,75	14,2	285(282)	222(220)
		4,0	75,3	10,1(10)	11,1(11)

25	0,153	1,7	11,0	444(440)	439(435)
130	0,267	5,8	21,7	111(110)	86(85)
250	0,332	8,3	25	74(73)	64(63)

Если взрыв происходит не в воздухе, а на поверхности земли, то волна распространяется не в полной сфере, а в полусфере, поэтому объем воздуха, занимаемый УВ, уменьшается вдвое. В результате происходит усиление УВ, которое соответствует удвоенной массе заряда, и формула Садовского принимает вид

$$\Delta P_1 = 1,04 \cdot 10^5 \frac{\sqrt[3]{m}}{R} + 4,26 \cdot 10^5 \frac{\sqrt[3]{m^2}}{R^2} + 13,94^5 \frac{m}{R^3}.$$

Формулы Садовского справедливы для тротила. Для других ВВ можно воспользоваться формулой

$$\Delta P_1 = \Delta P_{1T} \sqrt[3]{\frac{Q}{Q_T}}.$$

Теплота взрыва тротила:

при плотности заряда $\rho = 1500 \text{ кг/м}^3$ $Q_T = 4232 \text{ кДж/кг}$;

при плотности заряда $\rho = 850 \text{ кг/м}^3$ $Q_T = 3394 \text{ кДж/кг}$.

Для определения других параметров ВУВ применяется следующая система уравнений:

$D\rho_0 = (D - \omega)\rho_1$ – закон сохранения массы вещества при сжатии;

$\rho_1 - \rho_0 = D\rho_0\omega$ – закон сохранения количества движения при сжатии;

$P_1/\rho_1 = RT$ – закон (уравнение) состояния сжимаемого волной вещества.

При этом используются параметры ε_1 и ε_0 – конечная и начальная удельная внутренняя энергия единицы массы сжатого газа.

Докажем справедливость приведенных уравнений, для чего воспользуемся наиболее простым методом вывода основных соотношений, примененных Я. Зельдовичем и А. С. Компанейцем.

На рисунке 3.15 приведена пояснительная схема к выводу основных уравнений гидродинамической теории.

Предположим, что в трубе сечением S , заполненной газом, движется поршень с постоянной скоростью. Под действием поршня в газе возникает УВ – область сжатия, распространяющаяся в невозмущенный газ. На переднем фронте УВ происходит скачкообразное изменение давления, плотности и температуры газа. Сжатый поршнем газ будет двигаться со скоростью поршня, т. е. со скоростью ω ; фронт ударной волны (передняя граница области сжатия) будет распространяться в невозмущенный газ со скоростью $D > \omega$.

Допустим, что в начальный момент поршень находится в плоскости A ; через промежуток времени t поршень будет находиться в плоскости B . Фронт ударной волны в начальный момент также находится в плоскости A , а в момент t он будет в плоскости C .

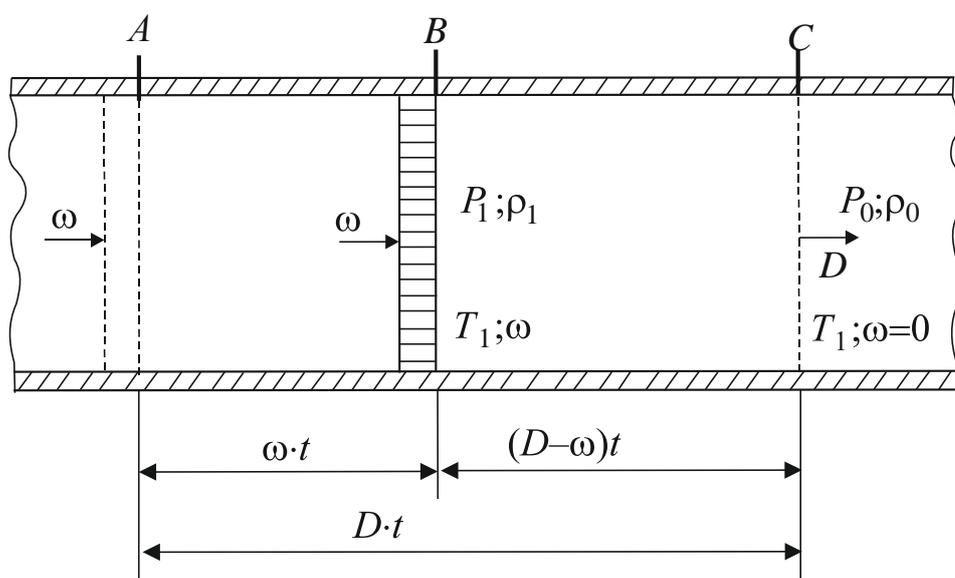


Рисунок 3.15 – Схема к выводу основных уравнений гидродинамической теории

Обозначим P_0 , ρ_0 , T_0 соответственно давление, плотность и температуру газа в исходном состоянии, а P_1 , ρ_1 и T_1 – давление, плотность и температуру газа, сжатого ударной волной. Из рисунка 3.15 следует, что если за время t поршень пройдет расстояние ωt , то ударная волна пройдет расстояние Dt , тогда расстояние

между поршнем и передним фронтом ударной волны будет $(D - \omega)t$. Отсюда объем сжатого газа равен $(D - \omega)tS$ (где S – площадь сечения трубы), а первоначальный объем того же количества газа был равен DtS . Масса сжатого газа равна $\rho_1(D - \omega)tS$, а масса газа перед сжатием – ρ_0DtS . Так как в процессе сжатия масса вещества не изменяется, то

$$\rho_0DtS = \rho_1(D - \omega)tS,$$

или $\rho_0D = \rho_1(D - \omega)$ – закон (уравнение) сохранения массы при сжатии. Сжатый газ движется со скоростью ω , следовательно, при сжатии массы газа ρ_0DtS он приобретает количество движения $\rho_0DtS\omega$.

По второму закону Ньютона изменение количества движения равно импульсу силы, т. е. произведению силы на время ее действия. Результирующая сила, действующая на газ между поршнем и плоскостью C , равна $(P_1 - P_0)S$, а ее импульс ее а время t равен $(P_1 - P_0)St$. Приравнявая изменение количества движения к величине импульса, получим

$$(P_1 - P_0)St = \rho_0DtS\omega$$

или $(P_1 - P_0) = \rho_0D\omega$ – закон (уравнение) сохранения количества движения при сжатии газа.

Составим уравнение сохранения энергии при сжатии. Полагая, что при сжатии газ не отдает и не получает тепло извне, поэтому изменение его полной энергии должно равняться произведенной над газом работе. В свою очередь полная энергия складывается из внутренней (тепловой) энергии и кинетической энергии движущегося газа. Обозначим ε_0 и ε_1 соответственно начальную и конечную удельную внутреннюю энергию (т. е. внутреннюю энергию единицы массы); кинетическая энергия единицы массы сжатого газа равна $\omega^2/2$. Так как масса сжатого газа ρ_0DtS , то полное изменение энергии газа при сжатии составит

$$\rho_0DtS\left(\varepsilon_1 - \varepsilon_0 + \omega^2/2\right).$$

Работа внешней силы над газом есть работа поршня, действующего на газ с силой P_1S на пути ωt . Приравнявая изменение энергии к работе силы, получим

$$\rho_0 D t S \left(\varepsilon_1 - \varepsilon_0 + \omega^2 / 2 \right) = P_1 S \omega t$$

или $\rho_0 D \left(\varepsilon_1 - \varepsilon_0 + \omega^2 / 2 \right) = P_1 \omega$ – закон (уравнение) сохранения энергии при сжатии.

Присоединяя к записанным уравнениям сохранения массы, количества движения и энергии уравнение состояния сжимаемого газа, можно определить любую из величин P , ρ , T , ω и D , если одна из них задана и известны исходные параметры газа P_0 , ρ_0 и T_0 .

Приведем систему уравнений для определения параметров воздушной ударной волны в случае невозмущенного воздуха при $T_0 = 288$ К, $P_0 = 101325$ Па, $\rho_0 = 1,225$ кг/м³:

$$D = 0,404 \sqrt{6P_1 - P_0};$$

$$\omega = \frac{P_1 - P_0}{1,2P_1 + 2P_0} D;$$

$$\rho_1 = \rho_0 \frac{6P_1 + P_0}{P_1 + 6P_0};$$

$$T_1 = T_0 \frac{P_1}{P_0} \left(\frac{P_1 + 6P_0}{6P_1 + P_0} \right).$$

Эти уравнения пригодны для расчета параметров ВУВ средней интенсивности при $P_1 \leq 5$ МПа и представляют практический интерес. Параметры ВУВ приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Параметры ударной волны

Давление P_1 , МПа	Избыточное давление ΔP_1 , МПа	Скорость D , м/с	Скорость ω , м/с	Плотность ρ , кг/м ³	Температура T , К
5,100	5,000	2200	1800	6,600	2200
1,100	1,000	1040	772	4,800	490
0,200	0,100	460	22,6	1,300	296
0,101	0,001	340	2,3	1,225	228

3.7.3 Отражение ударной волны от прочных преград

На практике УВ наталкивается на различного рода препятствия. Характер ее действия при этом меняется: давление и импульс, сообщаемые препятствию, увеличиваются по сравнению с импульсом свободно распространяющейся ударной волны.

Распределение давления в зависимости от расстояния при отражении ударной волны иллюстрирует рисунок 3.16 [10].

Предположим, что подходящая к стенке УВ имеет за фронтом постоянные значения давления P_1 , плотности ρ_1 , температуры T_1 , скорости потока ω . В момент, когда УВ наталкивается на стенку, ее передний слой тормозится и скорость потока в этом слое становится равной нулю (рисунок 3.16,а).

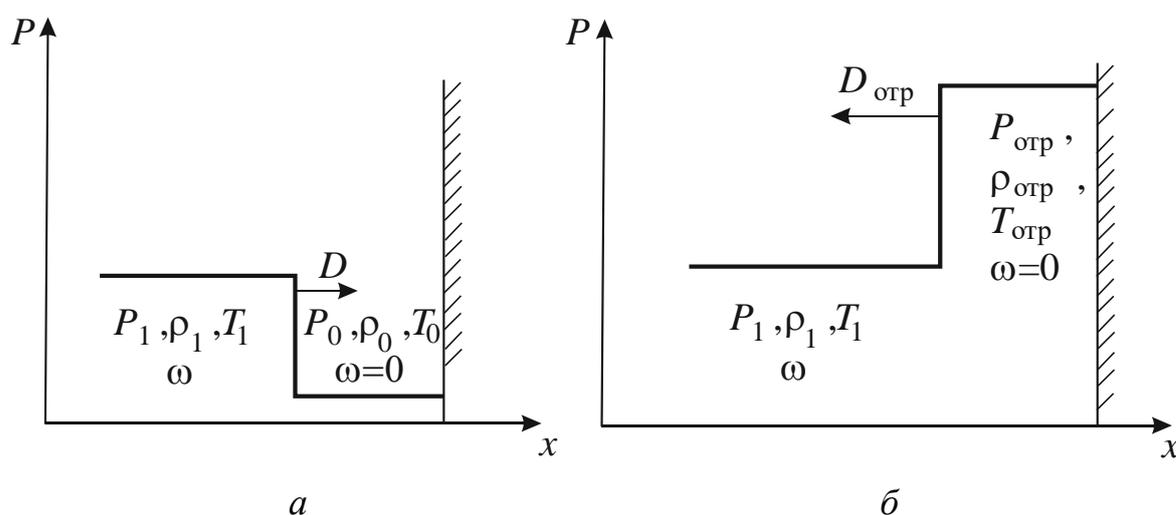


Рисунок 3.16 – Распределение давления в пространстве в момент, предшествующий подходу фронта ударной волны к препятствию (а), и после отражения от препятствия (б)

За счет торможения происходит дополнительное повышение давления до значения $P_{отр}$. При этом на преграду начинает действовать давление воздуха на фронте УВ P_1 , давление, обусловленное обстановкой движущихся за фронтом УВ слоев сжатого воздуха.

Когда преграда тормозит движущиеся массы воздуха, энергия их движения переходит в энергию давления. В результате по идущей (падающей) волне в направлении, противоположном ее дви-

жению (т. е. от стенки), пойдет волна дополнительного поджатия, которую обычно называют отраженной волной (рисунок 3.16,б).

Применяя к границе между идущей и отраженной волнами законы сохранения вещества, количества движения и энергии, а также учитывая, что в отраженной волне $\omega = 0$, можно вычислить ее параметры $P_{\text{отр}}$, $\rho_{\text{отр}}$, $T_{\text{отр}}$ и $D_{\text{отр}}$ – скорость, с которой распространяется граница дополнительного поджатия (таблица 3.11).

Таблица 3.11 – Соотношение избыточных давлений на фронте падающей и отраженной ударных волн

ΔP_1 , кг/см ²	$\Delta P_{\text{отр}}$, кг/см ²	ΔP_1 , кг/см ²	$\Delta P_{\text{отр}}$, кг/см ²	ΔP_1 , кг/см ²	$\Delta P_{\text{отр}}$, кг/см ²
0,1	0,21	0,7	1,78	2,5	8,45
0,2	0,43	0,8	2,10	3,0	11,4
0,3	0,67	1,0	2,75	4,0	16,7
0,4	0,93	1,2	3,45	5,0	22,5
0,5	1,20	1,5	4,59	7,0	35,0
0,6	1,40	2,0	6,67	10,0	55,0

Приведем без вывода выражение для избыточного давления отражения $\Delta P_{\text{отр}}$, поскольку именно эта величина наиболее важна для оценки разрушающего действия ударной волны:

$$\Delta P_{\text{отр}} = (\Delta P_1 + P_0) \frac{\frac{3K-1}{K-1}(\Delta P_1 + P_0) - P_0}{(\Delta P_1 + P_0) + \frac{K+1}{K-1}P_0},$$

где ΔP_1 – избыточное давление на фронте идущей волны; K – коэффициент отражения ударной волны.

Полагая $P_0 = 1$ кг/см² и $K = 1,4$, получим

$$\Delta P_{\text{отр}} = (\Delta P_1 + 1) \frac{8\Delta P_1 + 7}{\Delta P_1 + 7} - 1.$$

Для сильных ударных волн, когда ΔP_1 намного больше P_0 , принимают

$$\Delta P_{\text{отр}} \approx 8\Delta P_1.$$

Если учесть, что для сильных ударных волн значение K снижается, то

$$\Delta P_{\text{отр}} = (10-14) \Delta P_1.$$

Рассмотренные выше условия определения основных параметров ВУВ идеализированы. При расчетах были сделаны следующие допущения.

1. Ударная волна отражается с постоянными значениями P_1 , ρ_1 , T_1 за фронтом; у реальных волн параметры за фронтом быстро падают.

2. Направление распространения УВ перпендикулярно поверхности препятствия; в действительности падение волны может происходить под разными углами к отражающей поверхности.

3. Отражающая плоскость имеет неограниченные размеры; в действительности преграды имеют конечные размеры, часто меньше, чем длина УВ.

Поэтому разработаны соответствующие методики расчета параметров ударных и отраженных волн с тем или иным приближением к реальным условиям [6]. Вопросы взаимодействия УВ с препятствиями имеют большое научное и практическое значение. В зависимости от условий и обстановки взрыва разрушение может определяться следующими факторами:

1) избыточным давлением на фронте, импульсом (или некоторой частью импульса) идущей УВ;

2) избыточным давлением на фронте, импульсом или частью импульса отраженной УВ;

3) давлением, импульсом или некоторой частью импульса обтекания;

4) скоростным напором или импульсом скоростного напора (или некоторой его частью).

3.7.4 Явление детонации

Характерными для взрывчатых веществ являются две реакции: горение и детонация, объединяемые общим названием «взрывчатое превращение». Начальная стадия такого превращения, как правило, представляет собой **мономолекулярную реакцию**. Когда отвод тепла реакции затруднен, возникает саморазогрев ВВ и мед-

ленное превращение переходит в горение и детонацию. Такому переходу благоприятствует накопление в ВВ конечных или промежуточных продуктов его распада, которые в большинстве случаев ускоряют реакцию разложения. За счет передачи энергии соседним непрореагировавшим слоям ВВ в них возбуждается интенсивное химическое превращение. Таким образом, зона реакции распространяется по массе ВВ. Расстояние, на которое перемещается фронт реакции в единицу времени, называют **скоростью взрывчатого превращения**.

Два основных режима взрывчатого превращения – горение и детонация – отличаются прежде всего механизмом передачи энергии реакции от слоя к слою. В случае детонации существенную роль в передаче энергии реакции играет распространение по ВВ ударной волны. Скорость ее распространения (скорость детонации) составляет несколько километров в секунду и практически не зависит от внешних условий. Благодаря огромной скорости превращения, образующиеся газы не успевают существенно расшириться за время реакции и в зоне реакции независимо от наличия прочной оболочки возникает очень высокое давление (десятки и сотни тысяч килограмм на квадратный сантиметр). По окружающей среде производится сильнейший удар, способный вблизи от заряда разрушить самые прочные материалы. Скорость детонации меняется в некоторых пределах с изменением размеров заряда и плотности ВВ. Если наименьший размер заряда (например, диаметр удлиненного цилиндра) меньше критического значения, то ВВ, сжатое во фронте ударной волны, разбрасывается раньше, чем завершится химическая реакция, и устойчивое распространение детонации невозможно. Критический диаметр, величина которого позволяет оценить скорость реакции при детонации, составляет для разных ВВ от долей миллиметра до десятков сантиметров. С увеличением диаметра заряда выше критического скорость детонации растет до некоторой предельной величины.

Переходу горения в детонацию благоприятствуют рост давления и температуры ВВ, увеличение поверхности горения за счет

проникновения продуктов горения вглубь порошкообразного вещества или турбулизации фронта горения жидкости.

Для определения параметров детонационных волн можно воспользоваться основными уравнениями теории ударных волн.

Введем следующие обозначения: D – скорость детонации, равная скорости перемещения зоны химической реакции; u_H – скорость продуктов детонации за фронтом волны; p_H, ρ_H, T_H – параметры состояния за зоной химической реакции; p_0, ρ_0, T_0 – параметры состояния перед зоной химической реакции; $v_0 = 1/\rho_0$, $v_H = 1/\rho_H$ – удельный объем исходного ВВ (перед зоной химической реакции) и продуктов его взрывчатого превращения за зоной химической реакции соответственно.

При переходе от ударных волн к детонационным основные уравнения сохранения остаются в силе, поэтому можно записать

$$u_H = (v_0 - v_H) \sqrt{\frac{p_H - p_0}{v_0 - v_H}},$$

$$D = v_0 \sqrt{\frac{p_H - p_0}{v_0 - v_H}}.$$

Так как для детонационных процессов $D = \text{const}$, то последнее уравнение в переменных p и v дает прямую:

$$p = p_0 + \frac{v_0 - v}{v_0^2} D^2,$$

которая проходит через начальную точку (p_0, v_0) , причем квадрат скорости D определяется тангенсом угла наклона этой прямой к оси абсцисс. Эта зависимость известна под названием прямой Михельсона. Запишем уравнение Гюгонио:

$$E_H(p_H, v_H) - E_0(p_0, v_0) = \frac{1}{2}(p_H + p_0)(v_0 - v_H) + Q,$$

где E_H – удельная внутренняя энергия продуктов за зоной химической реакции; E_0 – удельная внутренняя энергия исходного вещества; Q – удельная теплота взрывчатого превращения, под которой понимается тепловой эффект химической реакции Q_{pv} при постоянных давлении ($p = p_0$) и объеме ($v = v_0$).

Данная величина в общем случае зависит от параметров p_0 и v_0 . Она может быть постоянной и равной калориметрической теплоте взрыва Q_v только в том случае, если исходная среда и ее продукты реакции являются идеальными газами, причем с одинаковыми средними молекулярными весами и теплоемкостями (или постоянном коэффициенте $k = c_p/c_v$).

Вместо Q_{pv} в термохимии обычно используется Q_{pT} или Q_{vT} , но в теории детонации фундаментальное значение имеет именно Q_{pv} . Первое слагаемое правой части уравнения Гюгонио представляет изменение внутренней энергии вследствие сжатия вещества ударной волной; второе слагаемое – избыток энергии за счет теплоты реакции. Кривая Гюгонио для детонационной волны представлена на рисунке 3.17. Она построена для конечных продуктов реакции, обладающих повышенным содержанием энергии, поэтому должна лежать соответственно выше, чем кривая Гюгонио для ударной волны (AB на рисунке 3.17), производящей сжатие исходного взрывчатого вещества.

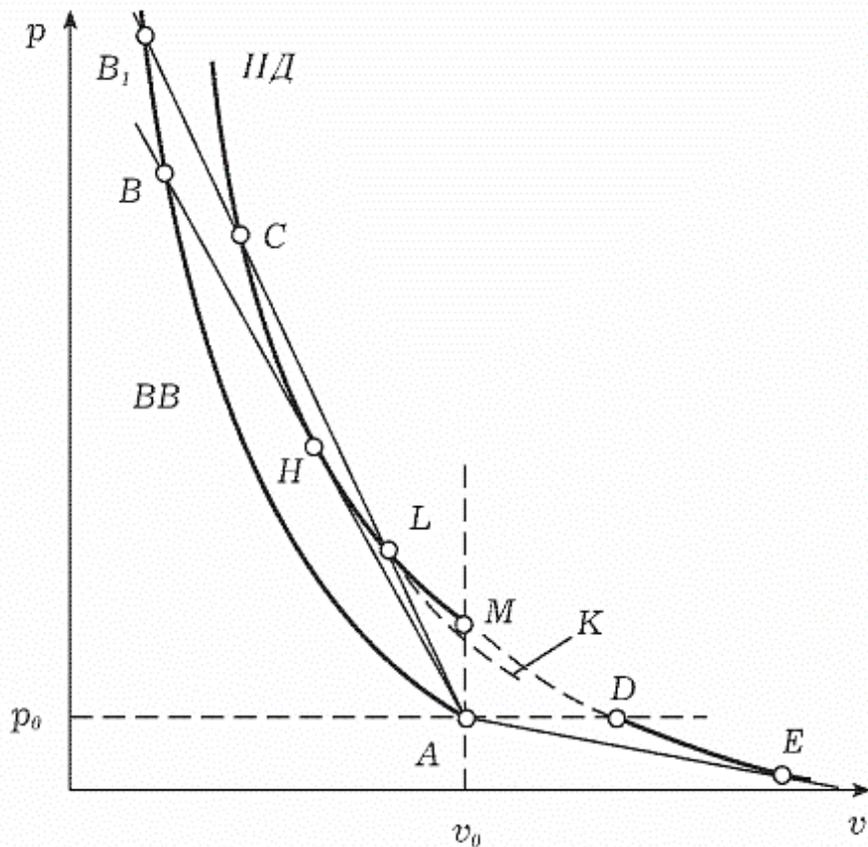


Рисунок 3.17 – Диаграмма процессов детонации и горения

Для процессов детонации реальное значение имеет лишь ветвь CH на кривой Гюгоньо ($D > 0$ и $u > 0$). Ветвь DE , где $D > 0$ и $u < 0$, соответствует процессам горения, характерным свойством которых является то, что продукты горения движутся в сторону, противоположную направлению распространения фронта пламени.

Участок MD не отвечает никакому реальному стационарному процессу, так как здесь $(p_H - p_0) > 0$ и $(v_0 - v_H) < 0$, т. е. параметры D и u имеют мнимые значения. Проведем из точки A (p_0, v_0) прямую AC под некоторым углом α . Она пересечет кривую Гюгоньо (для продуктов детонации) в двух точках. Но при этом из условия $D = v_0 \sqrt{\text{tg } \alpha}$ вытекает, что одна и та же скорость детонации может быть реализована при двух различных состояниях разложившегося вещества во фронте волны, что с физической точки зрения абсурдно.

Чепмен и Жуге обосновали положение, что процессу детонации отвечает лишь одно-единственное состояние продуктов взры-

ва, характеризуемое точкой H , в которой прямая Михельсона касается адиабаты Гюгонио для продуктов детонации. Очевидно, что в этой точке $\operatorname{tg} \alpha$, а следовательно, скорость детонации достигает своего минимального значения.

Эта минимальная стационарная скорость называется **нормальной скоростью детонации**.

Основные соотношения во фронте детонационной волны определяются по законам сохранения массы, импульса, энергии исходя из условий устойчивой детонации.

3.7.5 Вычисление параметров детонационных волн в газовых и конденсированных системах

Во фронте детонационной волны при выделении тепла происходит расширение продуктов реакции, вследствие чего давление непосредственно позади зоны превращения почти в два раза меньше, чем в исходном веществе при сжатии его ударной волной [11].

Для ударной волны

$$p_B - p_1 = \frac{2}{k+1} \rho_0 D^2 \left(1 - \frac{c_0^2}{D^2} \right).$$

Для детонационной волны

$$p_H - p_0 = \frac{\rho_0 D^2}{k+1} \left(1 - \frac{c_0^2}{D^2} \right).$$

Под термином «конденсированные ВВ» понимаются жидкие и твердые взрывчатые вещества. В конденсированных ВВ в единице объема сконцентрировано до 10 кДж/см^3 химической энергии, в то время как во взрывчатом газе при нормальной плотности эта величина имеет порядок 10^{-3} кДж/см^3 . Начальная плотность конденсированных ВВ $\rho_0 \approx 2,0 \text{ г/см}^3$, а плотность ПД $\rho_H \approx 2,7 \text{ г/см}^3$, давление в детонационной волне $p_H \approx 40 \text{ ГПа}$ и температура $T_H \approx 4000 \text{ К}$.

Весь процесс химического превращения в конденсированных ВВ длится очень малый промежуток времени ($\sim 10^{-7} \text{ с}$), что затрудняет экспериментальное изучение этого процесса, который значи-

тельно сложнее, чем во взрывчатом газе. В отличие от газа, молекулы конденсированных ВВ находятся в тесном контакте между собой, что существенно влияет на механизм химической реакции.

Основные положения гидродинамической теории детонации, полученные для газовых взрывчатых систем, остаются в силе и для конденсированных ВВ.

Так же как и в случае детонации газов, фронт детонационной волны представляет собой ударную волну, в которой ВВ сжимается по своей ударной адиабате как инертное вещество. Тепло химической реакции, выделяющееся за фронтом ударной волны, восполняет необратимые потери энергии, имеющие место при ударном сжатии ВВ, благодаря чему параметры ударной волны остаются постоянными.

Для приближенного определения параметров детонационной волны используются формулы

$$p_H = \frac{\rho_0 D^2}{k+1}, \quad u_H = \frac{D}{k+1}, \quad \rho_H = \rho_0 \frac{k+1}{k}.$$

Простейшие формулы для определения в детонационной волне давления p_H , массовой скорости u_H и плотности ρ_H , если известны начальная плотность ρ_0 и скорость детонации D , имеют вид

$$p_H = \frac{1}{4} \rho_0 D^2, \quad u_H = \frac{1}{4} D, \quad \rho_H = \frac{1}{4} \rho_0.$$

Для инженерных оценок достаточно точны экспресс-методы расчета параметров детонации, но они ограничены по числу оцениваемых параметров и имеют зачастую весьма узкую область применения по элементному химическому составу, кислородному балансу и начальной плотности ВВ.

Существенно более широкими возможностями прогнозирования и одновременно высокой точностью расчета всего комплекса детонационных энергетических характеристик ВВ, включая состав ПД и их свойства, обладают современные компьютерные программы, разработанные на основе численных методов равновесной химической термодинамики. Получены следующие (применимые

как для мощных бризантных, так и для промышленных ВВ) зависимости:

$$D = 2,641 + 3,231 \cdot 10^{-3} \sqrt{\omega};$$

$$p_0 = 1,596 + 9,378 \cdot 10^{-6} \omega;$$

$$\omega = \rho^2 Q_p V_0,$$

где $V_0 = 22,47V$ – удельный объем газообразных ПВ.

3.8 Действие взрыва

3.8.1 Основные факторы разрушающего действия ударной волны и элементы закона подобия при взрыве

Различают две формы действия взрыва: фугасное (общее) и бризантное.

К фугасному действию взрыва относятся:

а) разрушения, вызываемые ударными волнами и движением среды на некотором расстоянии от очага взрыва, в том числе разрушения, вызываемые сейсмическими колебаниями;

б) выброс грунта при взрывных работах на выброс;

в) разрушение, рыхление, дробление значительных объемов грунта при взрывах заряда в нем;

г) образование полости при взрыве в пластичном грунте и т. д.

На фугасное действие тратится основная часть энергии взрыва, способной обратиться в работу. Величина работы и объем, охвачен-

ный разрушениями, определяются полным количеством выделившейся энергии $E = c\varepsilon$, где c – вес заряда; ε – удельная энергия ВВ (количество энергии, выделяемой на единицу веса).

Бризантное действие взрыва заключается в интенсивном дроблении и деформации тел, непосредственно примыкающих к заряду, продуктами детонации высокого давления. Интенсивность дробления и деформации определяется в основном концентрацией энер-

гии – энергией единицы объема в фронте детонационной волны,

которая связана с величиной давления детонации. Как концентрация энергии, так и давление детонации пропорциональны величине $\rho_0 D^2$, где ρ_0 – плотность ВВ; D – скорость детонации. Приблизительно можно считать, что давление детонации $p_{\text{дет}} \approx \approx 1/4 \rho_0 D^2$, что для мощных ВВ большой плотности дает значение $3,5 \cdot 10^5$ атм.

Для оценки разрушающего действия взрыва пользуются законом подобия, позволяющим переходить от взрывов одного масштаба к взрывам другого масштаба и дающим широкие возможности моделирования явлений взрыва.

По закону подобия можно оценивать и сравнивать величины избыточных давлений и импульсов ударных волн, вызванных взрывами зарядов различного веса и даже различной природы [11].

Закон подобия устанавливает также связь разрушающего действия взрыва с величиной выделившейся энергии E (пропорциональной весу заряда c) и расстоянием R до очага взрыва.

Наиболее просто формулируются условия подобия в том случае, когда разрушения определяются величиной избыточного давления ΔP (на некотором расстоянии от заряда) или скоростью движения среды ω . Согласно закону подобия ΔP и ω являются однозначной функцией величины R – приведенного расстояния:

$$\bar{R} = \frac{R}{\sqrt[3]{c}},$$

где R – расстояние, м; c – вес заряда, кг.

Вместо веса заряда легко ввести энергию. Для этого принято в качестве веса заряда c использовать величину тротилового эквивалента $c_{\text{ЭКВ}}$, т. е. такой вес заряда тротила, энергия которого равна энергии данного взрыва.

Приблизительно

$$c_{\text{ЭКВ}} = c \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\text{ТНТ}}},$$

где ε и $\varepsilon_{\text{ТНТ}}$ – удельная теплота взрыва ВВ и тротила соответственно. Обычно принимается $\varepsilon_{\text{ТНТ}} = 1000$ кал/г (для тротила большой плотности).

Используя тротильный эквивалент, по существу вводят своеобразную единицу энергии:

$$1 \text{ кг ТНТ} \rightarrow 10^3 \text{ ккал}; 1 \text{ т ТНТ} \rightarrow 10^6 \text{ ккал}.$$

Определив опытным путем значение \bar{R} , на котором возникают разрушения данного вида и интенсивности, можно оценить абсолютное расстояние для заряда с заданным тротильным эквивалентом (при условии, что разрушение определяется значением ΔP и ω).

Величина давления ударной волны в функции приведенного расстояния (от $\bar{R} = 1$ до $\bar{R} = 20-50$) может быть оценена по формуле Садовского, согласно которой

$$\Delta P = \frac{0,84}{\bar{R}} + \frac{2,7}{\bar{R}^2} + \frac{7,0}{\bar{R}^3}.$$

При мощных взрывах ударная волна с $\Delta P \approx 0,2-0,3$ атм вызывает значительные разрушения большинства городских построек; ударная волна с $\Delta P \approx 1$ атм вызывает полное разрушение всех зданий, кроме специальных железобетонных сейсмостойких конструкций. Ориентировочно этот же порядок давления (1–2 атм) вызывает смертельные поражения живых организмов (1 атм соответствует нагрузке 10 т/м^2). При отражении ударной волны, взаимодействии ее с препятствиями или другой УВ величина ΔP может существенно возрасти. Для сверхмощных взрывов величина безопасного расстояния оценивается по формуле $R = \bar{R}^3 \sqrt{c}$, для взрывов средней мощности (отдельные заряды ВВ, склады средней и малой величины) безопасное расстояние принято рассчитывать по формуле $R = k\sqrt{c}$.

В зависимости от условий расположения заряда принимается:

$k = 1,0-2,0$ для разрушения малостойких каменных и деревянных зданий;

$k = 2,0-4,0$ для разрушения внутренних перегородок, рам, дверей, сараев;

$k = 4,0-8,0$ для частичного повреждения рам, дверей, перегородок и пр.

Расстояние R до населенного пункта должно быть больше $10\sqrt{c}$.

3.8.2 Виды разрушений при взрыве

При взрыве действует весьма мощная кратковременная и переменная нагрузка. Наибольшим разрушениям при этом подвергаются здания и сооружения больших размеров с мягкими несущими конструкциями, значительно возвышающиеся над поверхностью земли, а также немассивные бескаркасные сооружения с несущими стенами из кирпича и бетона. Подземные и заглубленные в грунт сооружения обладают значительной сопротивляемостью разрушению. Разрушения подразделяются на полные, сильные, средние и слабые.

Полные разрушения. В зданиях и сооружениях разрушены все перекрытия и несущие конструкции. Восстановление невозможно. Оборудование, средства механизации и другая техника восстановлению не подлежит. В коммуникационно-энергетических сетях (КЭС) имеются значительные разрывы кабелей, разрушены участки трубопроводов, опор, воздушных линий электропередач (ЛЭП).

Сильные разрушения. В зданиях и сооружениях значительные деформации несущих конструкций, разрушена большая часть перекрытий и стен. Восстановление возможно, но нецелесообразно, так как практически сводится к новому строительству с использованием только сохранившихся конструкций (фундамент и подвалы). Оборудование и механизмы большей частью разрушены и значительно деформированы. Отдельные детали могут быть использованы в качестве запасных частей. В КЭС разрывы и деформации отдельных участков подземных сетей, ЛЭП, разрывы технологических трубопроводов.

Средние разрушения. В зданиях и сооружениях разрушены не несущие и второстепенные конструкции (легкие стены, перегородки, окна, двери). Возможны трещины в наружных стенах и вывалы в отдельных местах. Перекрытия и подвалы не разрушены. Часть помещений пригодна к эксплуатации, для восстановления

требуется капитальный ремонт. В КЭС разрушения и деформации, которые можно устранить капитальным ремонтом.

Слабые разрушения. В зданиях и сооружениях разрушена часть перегородок, дверных и оконных проемов. Оборудование имеет незначительные деформации. В КЭС незначительные деформации и поломки конструктивных элементов. Для восстановления элементов зданий и сооружений, оборудования, элементов КЭС требуется текущий ремонт.

Зоны действия взрыва. Различают следующие зоны действия взрыва (рисунок 3.18):

I – зона детонационной волны (продуктов взрыва) – полное разрушение;

II – зона фугасного действия – полное разрушение;

III – зона ударной волны:

IIIa – зона сильных разрушений;

IIIб – зона средних разрушений;

IIIв – зона слабых разрушений.

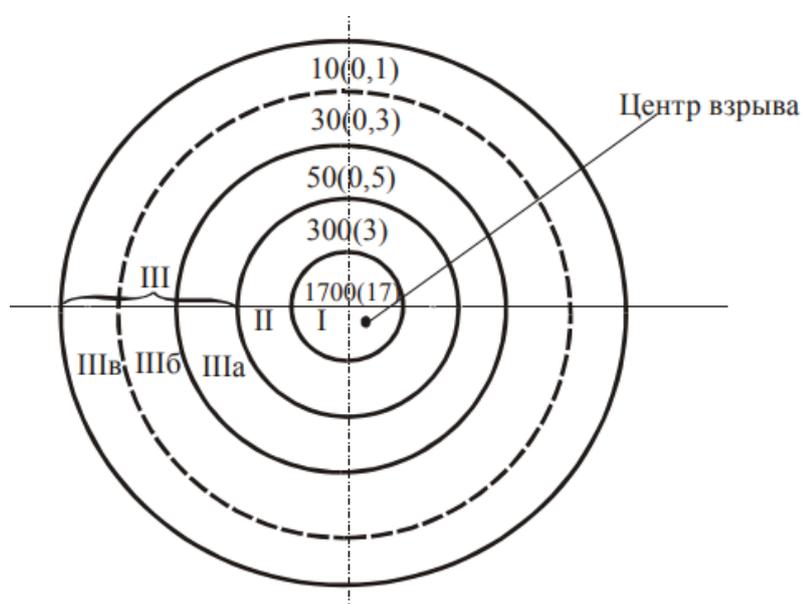


Рисунок 3.18 – Зоны действия взрыва

3.8.3 Действие взрыва на организм человека

Продукты взрыва и ударная волна способны наносить человеку различные травмы, в том числе смертельные.

В зонах I, II (см. рисунок 3.18) наблюдается полное поражение людей, связанное с разрывами тела на части, обугливанием и т. д.

В зоне III поражение людей вызывается как непосредственным, так и косвенным воздействием УВ.

При непосредственном воздействии ударной волны основной причиной травм у людей является мгновенное повышение давления, что воспринимается человеком как резкий удар (таблица 3.12).

Таблица 3.12 – Характеристика поражения человека ударной волной

Поражения	Характеристика поражения	Избыточное давление ΔP , кПа (кг/см ²)
Легкие	Мягкая контузия, временная потеря слуха, ушибы и вывихи конечностей	20–40 (0,2–0,4)
Средние	Травмы мозга с потерей сознания, повреждение органов слуха, сильные переломы, кровотечение из носа и ушей, вывихи конечностей	40–60 (0,4–0,6)
Тяжелые	Сильная контузия всего организма, повреждение внутренних органов и мозга, тяжелые переломы конечностей, смертельные случаи	600–100 (0,6–1,0)
Крайне тяжелые	Полученные травмы очень часто приводят к смертельному исходу	> 100 (> 1,0)

Кроме этого, движущиеся за фронтом слои сжатого воздуха (скоростной напор) могут оказать метательное действие. Метательное действие скоростного напора воздуха наблюдается в зоне с избыточным давлением больше 50 кПа.

Характер и тяжесть поражения людей зависят от параметров УВ, положения человека в момент взрыва и степени его защищенности. При прочих равных условиях наиболее тяжелые поражения получают люди, находящиеся в момент прихода УВ вне укрытия в положении стоя. В этом случае площадь воздействия на человека скоростного напора воздуха примерно в 6 раз больше, чем в положении лежа.

Поражение людей, находящихся в момент взрыва в зданиях и сооружениях, зависит от степени их разрушения. Так, например, при сплошных разрушениях следует ожидать полной гибели людей. А при сильных и средних разрушениях погибает примерно половина людей, а остальные получают травмы различной степени тяжести. Косвенное воздействие УВ – поражение людей летящими осколками зданий и сооружений.

Поражающее действие на человека оказывает световое и тепловое излучение взрыва. Тепловое излучение является наиболее частым спутником случайных взрывов. Взрывы ракетного топлива, химических продуктов, разрыв сосудов с последующим взрывом облака паров в ограниченном или открытом объеме, горение жидкостей в открытых резервуарах, детонация бризантных ВВ и ядерные взрывы – все эти явления могут привести к образованию огненных шаров.

При ядерных взрывах действие теплового излучения может вызвать особенно тяжелые последствия, так как составляет значительную часть поражающего эффекта ядерного оружия.

Световое излучение ядерного взрыва при непосредственном воздействии вызывает ожоги открытых участков тела, временное ослепление или ожоги сетчатки глаз. Возможны вторичные ожоги, возникающие от пламени горящих зданий, сооружений, растительности, воспламенившейся или тлеющей одежды.

Независимо от причин возникновения ожоги разделяют по тяжести поражения организма.

Ожоги первой степени выражаются в болезненности, покраснении и припухлости кожи. Они не представляют серьезной опасности и быстро излечиваются без каких-либо последствий.

При *ожогах второй степени* образуются пузыри, заполненные прозрачной белковой жидкостью. При поражении значительных участков кожи человек теряет трудоспособность и нуждается в специальном лечении. Пострадавшие с ожогами первой и второй степеней, достигающими даже 50–60 % поверхности кожи, обычно выздоравливают.

Ожоги третьей степени характеризуются омертвлением кожи с частичным поражением росткового слоя.

При *ожогах четвертой степени* происходит омертвление кожи и более глубоких слоев тканей (подкожной клетчатки, мышц, сухожилий).

Поражение ожогами третьей и четвертой степени значительной части кожного покрова может привести к смертельному исходу. Степень ожогов световым излучением закрытых участков кожи зависит от характера одежды, ее цвета, плотности и толщины. Люди, одетые в свободную одежду светлых тонов, одежду из шерстяных тканей, обычно меньше поражаются световым излучением, чем люди, одетые в плотно прилегающую одежду темного цвета или прозрачную, особенно одежду из синтетических материалов.

Большую опасность для людей и животных представляют пожары, возникающие в результате воздействия светового излучения и ударной волны. Так, в Хиросиме и Нагасаки примерно 50 % всех смертельных случаев было вызвано ожогами, из них 20–30 % непосредственно световым излучением и 70–80 % ожогами от пожаров.

Поражение глаз человека может быть в виде временного ослепления – под влиянием яркой световой вспышки. В солнечный день ослепление длится 2–5 мин, а ночью, когда зрачок сильно расширен и через него проходит больше света, – до 30 мин и более. Необратимое поражение – ожог глазного дна – возникает, когда человек или животное фиксирует свой взгляд на вспышке взрыва. Такие необратимые поражения возникают в результате концентрированного (фокусируемого хрусталиком глаза) действия на сетчатку глаза прямо падающего потока световой энергии в количестве, достаточном для ожога тканей. Концентрация энергии, достаточной для ожога сетчатой оболочки, может произойти и на таких расстояниях от места взрыва, на которых интенсивность светового излучения мала и не вызывает ожогов кожи.

Любая непрозрачная преграда, любой объект, создающий тень, может служить защитой от светового поражения. Используя для укрытия ямы, канавы, бугры, насыпи, простенки между окнами, различные виды техники, кроны деревьев и т. п., можно значительно ослабить или вовсе избежать ожогов от светового излуче-

ния. Полную защиту обеспечивают убежища и противорадиационные укрытия.

3.8.4 Кумулятивный эффект и его использование

Термин «кумуляция» происходит от латинского *simulato* – скопление, или *simulo* – накапливаю, и дословно означает увеличение или усиление какого-либо эффекта за счет сложения или накопления нескольких однородных с ним эффектов.

Эффект концентрации энергии в определенном направлении или в определенном месте и является кумуляцией. Если при обычном взрыве энергия «разбрасывается» во все стороны, то при кумулятивном она «собирается» в некотором направлении.

Кумулятивный эффект есть существенное повышение местного действия взрыва в одном направлении. Этот эффект получается при использовании зарядов, имеющих на одном из концов полость – кумулятивную выемку. Если такой заряд инициировать с противоположного конца, то эффект действия в направлении оси выемки

оказывается значительно большим, чем при действии обычных зарядов. А если поверхность кумулятивной выемки покрыть сравнительно тонкой металлической облицовкой, то пробивное действие такого заряда во много раз увеличится.

Сравнительный эффект действия обычных и кумулятивных зарядов (КЗ) иллюстрирует рисунок 3.19.

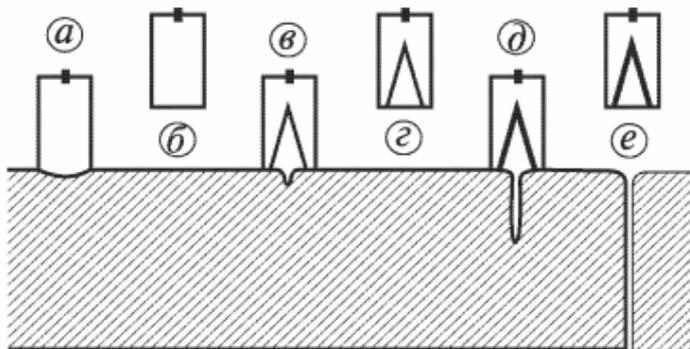


Рисунок 3.19 – Результаты взрывного воздействия обычных и кумулятивных зарядов на преграду из мягкой стали

При детонации заряда взрывчатого вещества без кумулятивной выемки наблюдается неглубокая вмятина в материале преграды (*a*), при незначительном удалении заряда от преграды эффект воздействия на нее резко снижается (*b*). Наличие кумулятивной выемки в заряде приводит к концентрации плотности энергии, что проявляется увеличением глубины вмятины в материале преграды (*в*). С удалением КЗ от преграды эффект взрывного воздействия также сильно снижается (*г*). Применение металлической облицовки в КЗ приводит к резкому увеличению пробивного действия, при этом глубина проникания кумулятивной струи (КС) существенно зависит от расстояния между КЗ и преградой (*д, е*).

Различия в степени воздействия КЗ без облицовки кумулятивной выемки и с металлической облицовкой связаны с физическими особенностями реализуемых режимов пространственной концентрации плотности энергии. В первом случае эффект кумуляции проявляется формированием газокумулятивной струи, представляющей собой высокоскоростной направленный поток продуктов взрыва с повышенной плотностью энергии (скорость такой струи может превышать вторую космическую скорость – 11,2 км/с). Однако газокумулятивная струя имеет относительно низкую эффективность действия на преграду, особенно на некотором удалении от нее, что обусловлено быстрым расширением газообразных ПВ вследствие неравномерного распределения по длине струи и наличия поперечных пульсаций в струе. Это приводит к радиальному рассеиванию и быстрому снижению плотности продуктов взрыва.

В присутствии металлической облицовки на поверхности выемки наблюдается очень резкое усиление кумулятивного эффекта. В данном случае сохраняются те физические особенности, которые характерны для взрыва КЗ без облицовки выемки. Однако картина рассматриваемого явления при этом существенно меняется. В результате экспериментальных и теоретических исследований было установлено, что усиление кумулятивного эффекта при наличии облицовки связано с весьма сильным и своеобразным перераспределением энергии между ПВ и материалом металлической облицовки, а также переходом части металла в кумулятивную струю.

Основная энергия активной части КЗ «перекачивается» в металл облицовки так, что оказывается сконцентрированной в его тонком слое, который и образует кумулятивную струю. Максимальное отношение диаметра выемки к диаметру струи для заряда без облицовки равно 4–5. Для заряда с металлической облицовкой выемки это отношение значительно больше, так как диаметр КС значительно меньше, чем у зарядов без облицовки.

Структурная характеристика КЗ обусловлена особенностями их конструктивного оформления и функциональным назначением. Различают сосредоточенные (осесимметричные) и удлиненные (плоские) кумулятивные заряды (рисунок 3.20).

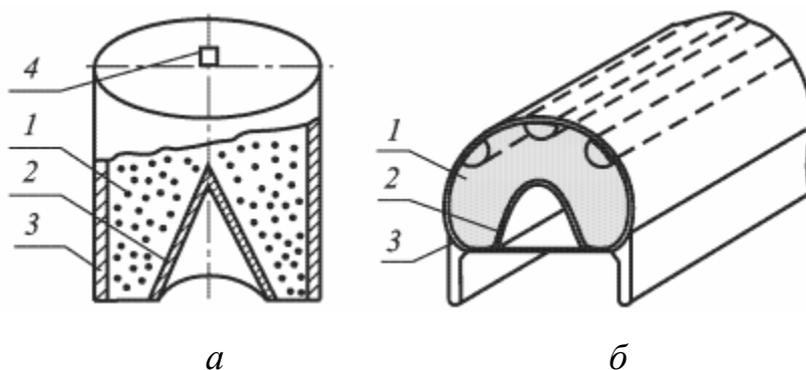


Рисунок 3.20 – Кумулятивные заряды:
а – сосредоточенный, *б* – удлиненный

Представленные на рисунке КЗ включают следующие структурные элементы: заряд ВВ с кумулятивной выемкой 1; облицовку кумулятивной выемки 2; корпус КЗ 3; средство инициирования 4.

Наибольшее значение для практики имеет направленная осевая кумуляция. Этот вид кумуляции реализуется при подрыве осесимметричных зарядов (см. рисунок 3.20,*а*), имеющих выемку той или иной формы (конус, полусфера, парабола, гипербола и т. п.). Такие КЗ способны пробивать насквозь стальные преграды.

Удлиненные КЗ с плоской симметрией (см. рисунок 3.20,*б*) имеют кумулятивную выемку, поперечное сечение которой может быть в форме угла (клиновидные облицовки), параболы, полуокружности (полуцилиндрические облицовки) и т. п. При взрыве они формируют пелену или кумулятивный «нож», который и разрезает преграду.

Основными элементами удлиненного КЗ являются корпус 3, заряд взрывчатого вещества 1 и металлическая облицовка 2 кумулятивной выемки, причем последняя, как правило, формируется из заготовки совместно с корпусом. Область использования кумулятивного эффекта определяется конструктивными особенностями и функциональным назначением кумулятивных зарядов.

Сосредоточенные осесимметричные КЗ применяют в военной технике для пробития сильнозащищенных и бронированных целей; в кумулятивных перфораторах для пробивания обсадных труб нефтяных, газовых, нагнетательных и водозаборных скважин; для образования шпуров под заряды ВВ в массивах материалов, негабаритах горных пород и металлических скрапах; для «прошивки» отверстий в плитах из различных материалов и т. п.

Удлиненные КЗ используют для взрывной резки и разделки материалов и конструкций, разделения ступеней ракет, перерубания свай, кабелей, тросов и т. п.

В основе сварки взрывом лежит частный случай плоской кумуляции, реализуемой при метании двух пластин под определенным углом друг к другу.

Открытие кумулятивного эффекта связывают с разработкой взрывных петард, вошедших во всеобщее употребление в горнодобывающей промышленности во второй половине XVIII века. Горным инженерам уже тогда было известно, что некоторую часть энергии взрыва можно сконцентрировать, если придать заряду соответствующую форму. В 1792 г. (по другим данным в 1799 г.) немецкий минный инженер и естествоиспытатель Франц фон Баадер (Baader) впервые сфокусировал энергию фугасного заряда, создав в нем полость. Дальнейшее развитие кумулятивный эффект получил во второй половине XIX века. В 1864 г. русский военный инженер М. М. Боресков выявил повышенный эффект действия у инженерных мин с кумулятивной выемкой и использовал его для разрушения твердых пород при строительстве фортификационных сооружений, а уже в 1865 г. в России для усиления направленного действия при взрыве был применен первый капсюль-детонатор с конической кумулятивной выемкой. Примерно в это же время по-

добный капсюль-детонатор предложил известный изобретатель Альфред Нобель (Nobel).

Первые научные работы по исследованию кумулятивного эффекта полых необлицованных зарядов ВВ были опубликованы в Германии М. Ферстером (Foerster) в 1883 г. и Е. Нейманом (Neumaun) в 1914 г., а в Великобритании и США К. Монро (Munroe) в 1888 г. В период с 1910 по 1914 г. в Великобритании и Германии появились патенты на применение металлических облицовок кумулятивных выемок и использование кумулятивного эффекта в бронебойных снарядах, однако использовать их для военных целей не удавалось до начала второй мировой войны. В России первые систематические исследования кумуляции были проведены в 1923–1926 гг. профессором М. Я. Сухаревским, который показал целесообразность использования КЗ в качестве эффективных подрывных средств и установил зависимость пробивного действия КЗ без облицовки от формы кумулятивной выемки и ряда других факторов.

Качественным скачком, обусловившим широкое применение кумулятивного эффекта, стало использование металлической облицовки кумулятивной выемки. При взрыве заряда с кумулятивной выемкой без облицовки образуется газовая струя, а с металлической облицовкой – металлическая кумулятивная струя. Хотя скорость у газовой струи выше, чем у металлической, но вследствие большого диаметра и малой плотности ее воздействие на преграды во много раз слабее. Облицовку обычно делали из меди, цинка, алюминия, железа или стали. Кумулятивный эффект увеличивался при установке облицованного КЗ на определенном расстоянии от преграды.

В начале второй мировой войны были созданы первые образцы боевой техники с кумулятивным эффектом. В 1939–1943 гг. в Германии разработаны 75-мм бронебойные кумулятивные снаряды, 30-мм и 40-мм кумулятивные гранаты, а в России – 76-мм и 122-мм бронебойные кумулятивные снаряды, тяжелая ручная кумулятивная противотанковая граната РПГ-6.

На рисунке 3.21 показано поперечное сечение головной части ракеты «базука». Когда баллистический колпачок 1 встречает поверхность поражаемой преграды, удар вызывает инерционное смещение ударника во взрывателе 3 и происходит детонация заряда 2. Взрыв сминает стальной конус облицовки 4, образуется струя высокой скорости и плотности, которая пробивает преграду и может

поразить различные объекты и агрегаты, находящиеся за ней. Указанные разработки надолго определили основное направление практического использования кумулятивного эффекта – в военных целях.

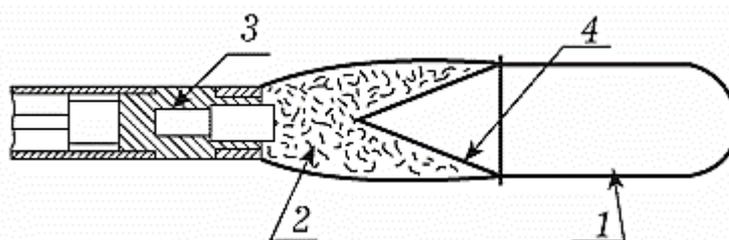


Рисунок 3.21 – Схема головной части американской ракеты «базука»

Параллельно с практической реализацией кумулятивного эффекта примерно с 1941 по 1949 г. была создана теория этого явления, которая в дальнейшем получила исключительное развитие во всех странах. В России над этой проблемой работали Лаврентьев, Покровский, Баум, Станюкович и др. В настоящее время крупные исследования в области кумуляции проводятся в США, Германии, Великобритании, Франции и России.

Механизм формирования кумулятивной струи. Совместные теоретические и экспериментальные методы исследований позволяют получить представление о процессе образования кумулятивной струи. Всесторонними экспериментальными исследованиями, применяя методы мгновенной рентгенографии, искровой фотографии и т. п., удалось установить природу КС и механизм ее формирования. Особенно плодотворным при исследовании явле-

ния кумуляции в присутствии металлической облицовки оказался метод мгновенной рентгенографии.

Наиболее подробно процесс изучен на осесимметричных зарядах с конической и полусферической облицовкой выемок. При этом установлено, что металлическая облицовка под воздействием ПВ обжимается, в результате чего ее элементы последовательно захлопываются с образованием тонкой металлической струи, обладающей большой скоростью.

Общая картина процесса деформирования металлической облицовки и образования КС показана на двух сериях рентгеновских снимков для конической и полусферической форм облицовки (рисунок 3.22). Они фиксируют начальный момент процесса обжатия облицовки и движения струи во времени. При этом давление продуктов детонации на облицовку имеет порядок 20–60 ГПа в зависимости от материала облицовки, угла подхода фронта детонационной волны (ДВ) к ее поверхности и характеристик ВВ, а скорость метаемой тонкой металлической облицовки составляет 1–3 км/с.

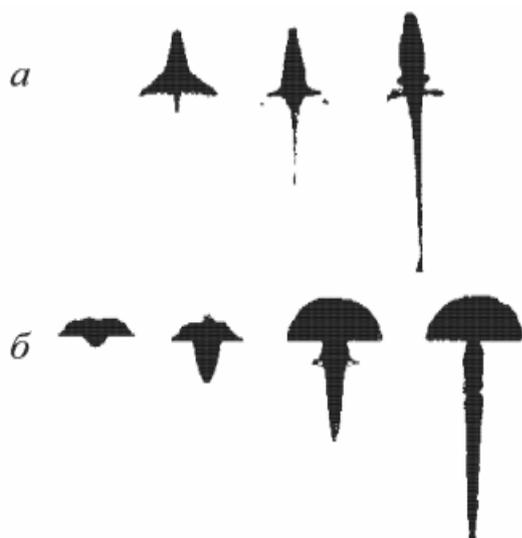


Рисунок 3.22 – Рентгенограммы начальной стадии формирования кумулятивной струи зарядами с конической (а) и полусферической (б) облицовкой

В результате столь сильного и быстрого обжатия облицовки при последовательном деформировании и захлопывании отдельных ее элементов образуется компактная монолитная масса – пест, и формируется тонкая металлическая струя, скорость которой может в несколько раз превышать скорость обжатия металлической

облицовки. Формированию остающегося песта можно в значительной мере воспрепятствовать, создавая слой облицовки, образующий пест из материала, который под воздействием ПВ сгорит или испаряется (специальные биметаллические облицовки).

Формирование КС при обжати металлической конической облицовки осесимметричного КЗ показано на рисунке 3.23. Фронт ДВ 2 в заряде ВВ 3 начинает распространяться от детонатора 1 со скоростью детонации D . Образующиеся продукты детонации взаимодействуют с облицовкой 4 кумулятивной выемки. При последовательном схлопывании облицовки образуется пест 5 и кумулятивная струя 6 [11].

Результаты обработки рентгенограмм показывают, что в случае использования конических медных облицовок в струю переходит в среднем 10–20 % массы облицовки, скорость головных участков струи составляет 9–10 км/с, а хвостовых – 2–2,5 км/с. Скорость струи от полусферической облицовки приблизительно в два раза меньше, но ее масса в три-четыре раза больше, так что общая энергия струи от полусферической облицовки сравнима с энергией струи от конуса такой же массы.

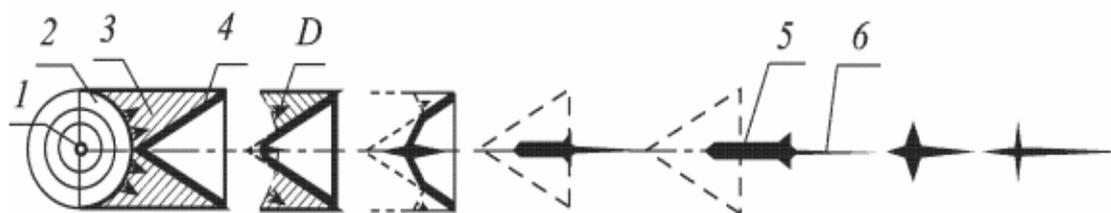


Рисунок 3.23 – Формирование кумулятивной струи при обжати металлической облицовки осесимметричного кумулятивного заряда

При обжати облицовки толщина ее увеличивается, а энергия концентрируется преимущественно в ее внутреннем слое. Механизм образования КС связан с течением материала внутренних слоев облицовки, что является следствием высокоскоростного соударения ее элементов в момент захлопывания, при этом струя как бы «выжимается» из металлической облицовки в процессе осевого схлопывания ее внутренних слоев.

Условия формирования КС определяются микроструктурой металла облицовки и способностью его структурных составляющих к пластической деформации.

Однако пластичность металла в условиях обжатия под действием взрыва не определяется однозначно его стандартными характеристиками. Отмечена зависимость между способностью металла к быстрому обжатию и типом кристаллической решетки. Тяжелые пластичные металлы, в частности гранецентрированные металлы с кубической решеткой группы меди, и некоторые сплавы образуют сплошную струю, плотность которой не более чем на 10 % ниже плотности материала облицовки. Эта струя при большом удлинении (примерно в 10 раз по сравнению с исходной длиной образующей облицовки) не разрывается и сохраняет высокую плотность. Другие металлы, например железо и цинк, на начальных стадиях образуют сплошную струю, которая при растяжении разрывается.

Хрупкие металлы, в частности вольфрам, титан, а также металлы с высокой пористостью, получаемые спеканием, вообще не образуют сплошных струй, они формируют дискретные струи, состоящие из отдельных твердых частиц. В этом случае растяжение струи приводит не к уменьшению ее диаметра, как в сплошных струях, а к снижению средней плотности струи. Поражающая способность таких струй по сравнению со сплошными значительно ниже. При существенном увеличении углов схлопывания (переходе на пологие конические или полусферические облицовки), наряду с классическим режимом кумулятивного струеобразования, возможен так называемый режим обратной кумуляции, связанный с механизмом выворачивания кумулятивной облицовки (рисунок 3.24).

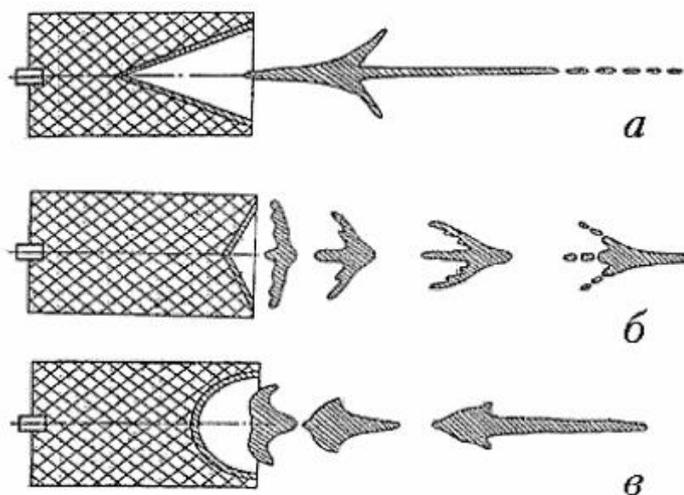


Рисунок 3.24 – Различные режимы кумуляции:
a – классическая; *б* – обратная; *в* – промежуточный режим

Проникание кумулятивной струи в преграду. При взаимодействии КС с преградой на границе между материалами струи и преграды возникает очень высокое давление, на один-два порядка превосходящее предел прочности материала преграды. Под действием этого давления КС разворачивается и «срабатывается», ее материал растекается в направлении, обратном скорости ее движения. Материал преграды также «уходит» из зоны высокого давления, причем часть материала выносится вместе со струей к свободной поверхности, а другая часть за счет пластического деформирования перемещается в радиальном направлении. В результате образуется кратер, диаметр которого существенно превышает диаметр кумулятивной струи.

В таблице 3.13 приведены значения относительной глубины проникания КС в преграды из разных материалов при взрыве стандартного заряда.

Таблица 3.13 – Зависимость относительной глубины проникания L/L_S кумулятивной струи от плотности материала преграды ρ_T

Материал преграды	$\rho_T \cdot 10^{-3}, \text{ кг/м}^3$	L/L_S
Мягкая сталь (эталон)	7,8	1,0
Броневая сталь средней твердости	7,8	0,8
Свинец	11,3	1,3

Бетон	2,3	3,5
Плексиглас	1,2	2,8
Полиэтилен	0,92	5,0
Парафин	0,9	7,2
Резина	1,1	6,4

Глубина проникания кумулятивной струи зависит от твердости преграды (таблица 3.14).

Таблица 3.14 – Зависимость проникающего действия струи L от твердости преграды H_B

Материал преграды	H_B	L , мм
Сталь	100	111
Сталь	350	80
Алюминиевый сплав	50	327
Алюминиевый сплав	200	256

В целом глубина проникания струи в преграду зависит:

- от размеров и формы КЗ;
- формы, геометрии и материала кумулятивной облицовки;
- качества, энергосодержания, плотности и скорости детонации ВВ;
- расстояния заряда от преграды;
- наличия «линзы»;
- точности изготовления и сборки деталей КЗ.

3.9 Особенности взрыва в грунте и воде

Действие взрыва в грунте. Исследование взрыва в грунте осложняется тем, что структура и свойства грунтов (горных пород) меняются в широких пределах. Грунты могут быть сыпучими, пластичными, хрупкими; их удельный вес и особенно прочность существенно различаются.

Специфические трудности возникают также при экспериментальном определении параметров УВ в твердой среде. Ударные волны в грунте могут иметь необычный профиль, в частности пологий фронт. Скорость распространения в грунте может быть

меньше звуковой. Помимо продольных волн, возникающих в воздухе и воде, в твердой среде возникают также волны поперечного сдвига, которые обычно распространяются со скоростью меньшей, чем у продольных. Наконец, на поверхности раздела возникают и распространяются поверхностные волны.

Результат воздействия взрыва на грунт принято описывать четырьмя зонами:

- зоной вытеснения;
- зоной разрушения (слой раздавливания);
- зоной разрывов (слой радиальных трещин);
- зоной сотрясения (сейсмические возмущения).

При взрыве в сплошной пластичной среде образуется полость, объем которой зависит от веса заряда и свойств среды. Другими словами, это область, из которой продукты взрыва высокого давления полностью вытеснили грунт, образовав полость (рисунок 3.25). К полости (зоне вытеснения R_B) примыкает зона раздавливания R_p , в которой грунт полностью разрушен интенсивной волной сжатия [11].

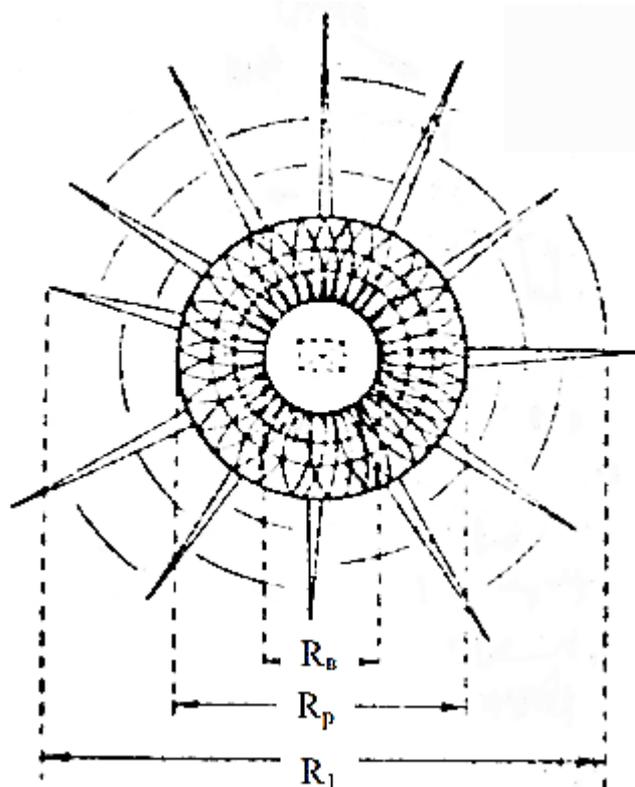


Рисунок 3.25 – Схема действия взрыва в грунте:

$R_{\text{в}}$ – зона вытеснения; $R_{\text{р}}$ – зона разрушения;

R_1 – зона разрывов

К зоне раздавливания примыкает зона разрывов (слой радиальных трещин R_1). В этой зоне волна сжатия уже не может раздавить материал среды, но он начинает двигаться в направлении распространения волны. В среде возникают растягивающие напряжения, которые и вызывают появление радиальных трещин (известно, что горные породы легче разрушаются при растяжении, чем при сжатии). На значительных расстояниях от очага взрыва среда не разрушается, но в ней распространяются сейсмические возмущения (зона сотрясения) – сложные колебания, включающие продольные, поперечные, а также поверхностные волны. Эти колебания могут вызвать разрушение сооружений, находящихся в грунте или на его поверхности.

Сейсмически безопасное расстояние оценивается по формуле

$$R = k_c \sqrt[3]{c},$$

где k_c – коэффициент, зависящий от свойств грунта; c – скорость распространения ударной волны.

При отражении от свободной поверхности грунта волна сжатия трансформируется в волну растяжения. Если волна достаточно интенсивна, это приводит к разрушению среды в значительном объеме, имеющем форму перевернутого конуса (рисунок 3.26).

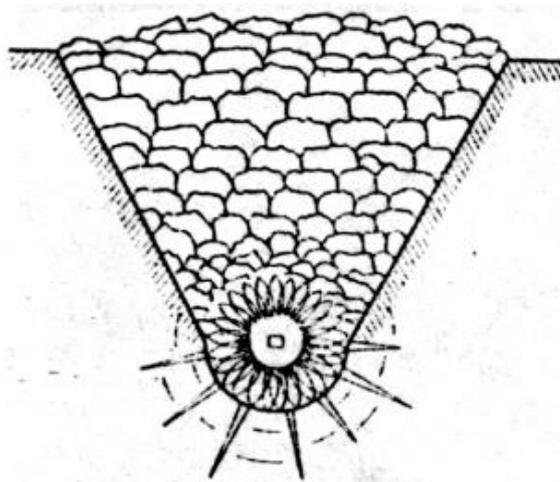


Рисунок 3.26 – Схема разрушающего действия взрыва
вблизи от свободной поверхности грунта

Если расстояние W от заряда до свободной поверхности грунта мало, то большая часть разрушенной среды выбрасывается при взрыве наружу – вверх и в стороны, образуя воронку выброса (рисунок 3.27).

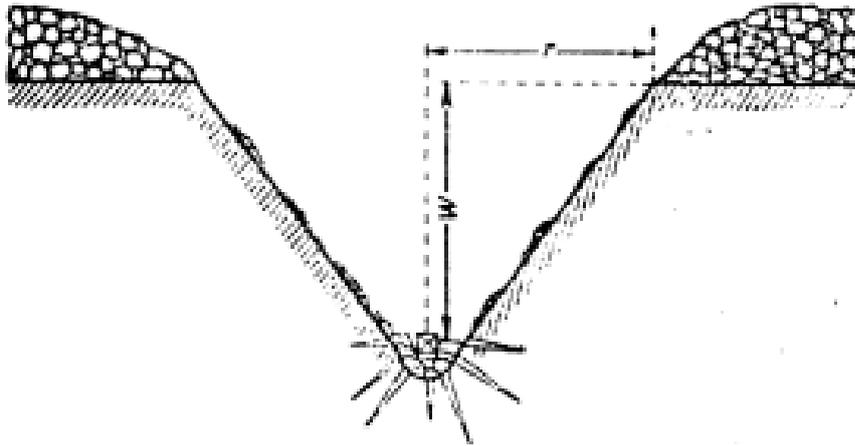


Рисунок 3.27 – Схема выброса грунта при взрыве

Как взрывание для дробления (рыхления) грунта, так и взрывание на его выброс широко используется в практике горного дела. Заряд (кг), необходимый для выброса грунта, обычно рассчитывают по формуле, представляющей собой частный случай закона подобия при взрыве:

$$C = kW^3 f(n),$$

где $f(n) = 0,4 + 0,6n^3$.

Коэффициент k зависит от свойств грунта; функция $f(n)$ – от вида образуемой воронки (соотношения ее радиуса r и расстояния W ; если $r/W = 1$, то $f(n) = 1$).

Значение коэффициента k колеблется от 1,0 (для слабых грунтов) до 2,0–2,5 (для самых прочных гранитов, базальтов и пр).

Заряд для рыхления грунта может быть рассчитан по формуле

$$C = \frac{1}{3} kW^3.$$

Действие взрыва на грунт может быть изменено и усилено разными способами. Если в грунт заложить несколько зарядов, то, взрывая их в соответствующие моменты времени, можно получать выброс в заданном направлении.

Ударные волны в воде. В результате взрыва заряда в однородной водной среде (далеко от дна и от поверхности) в ней возникает пузырь из нагретых сжатых газов, давление которых значительно выше давления в окружающей среде. Расширяясь, газы образуют в воде ударную волну, так же как это имеет место в воздухе. Свойства ударных волн и их характеристики зависят от свойств водной среды.

По мере расширения пузыря давление в нем быстро падает. В некоторый момент времени давление в газовом пузыре сравнивается с давлением в окружающей среде, но расширение на этом не заканчивается. Когда давление в пузыре станет меньше, чем давление в воде, газовый пузырь начнет сжиматься, опять пройдет положение равновесия и, таким образом, будет некоторое время пульсировать. Эту пульсацию можно заметить также при взрыве в воздухе, однако в воде из-за большей плотности и больших сил инерции она особенно заметна. Пульсирующий пузырь начинает двигаться вверх, как бы «всплывая» в воде.

Для воды характерно сравнительно высокое значение скорости звука: $C_0 \approx 1500$ м/с. Скорость УВ в воде, уменьшаясь по мере распространения, быстро достигает значения скорости звука и волна приобретает «акустический» характер, хотя давление в ней может быть еще значительным.

Так, если рассмотреть УВ в воде с чрезвычайно большим давлением на фронте $P_1 = 5000$ кг/см², то за фронтом такой волны будет поток воды со скоростью $\omega = 250$ м/с. Волна будет распространяться со скоростью $D = 1975$ м/с, значительно превышающей скорость звука. Но если давление на фронте ударной волны в воде снизится до 250 кг/см², то скорость потока за ее фронтом составит всего 15 м/с и скорость УВ окажется практически равной скорости звука. Вследствие того что распространение УВ в воде быстро принимает квазиакустический характер, эффекты отражения, направленности выражены слабее, чем в случае УВ в воздухе.

Действие УВ в воде по своему характеру близко к гидростатическому давлению, то есть одинаково по всем направлениям.

Затухание ударных волн в воде происходит медленнее, чем в воздухе, поэтому как давление, так и импульсы УВ в воде значительно больше, чем в воздухе.

Так, давление отражения в воде можно приближенно оценить по формуле

$$\Delta P_{\text{отр}} = \frac{500}{\bar{R}},$$

где $\bar{R} = \frac{R}{\sqrt[3]{C_{\text{ЭКВ}}}}$.

Величина импульса отражения ($\text{кг}\cdot\text{с}/\text{м}^2$) УВ в воде вычисляется по приближенной формуле

$$J = 930 \frac{C_{\text{ЭКВ}}^{2/3}}{R}.$$

Поскольку в воздухе $J = (50-60) \frac{C_{\text{ЭКВ}}^{2/3}}{R}$, то при одинаковых R и $C_{\text{ЭКВ}}$ импульс в воде примерно в 15–20 раз больше, чем в воздухе.

Приведенные формулы относятся к однородной водной среде. Если заряд находится близко к поверхности воды, то значения давления и импульса могут существенно снизиться.

При взрыве заряда неподалеку от поверхности воды на ней образуется купол и затем происходит выброс, причем может сформироваться водяной столб значительной высоты. Установлено, что образование купола и выброс связаны преимущественно с воздействием газового пузыря.

3.10 Классификация взрывов

3.10.1 Химические и физические взрывы

Химические взрывы. Химический взрыв – быстропротекающий процесс с выделением значительной энергии в небольшом объеме, приводящий к ударным, вибрационным и тепловым воздействиям на окружающую среду и высокоскоростному расширению газов. При химическом взрыве, кроме газов, могут образовыв-

ваться твёрдые высокодисперсные частицы, взвесь которых называют продуктами взрыва. Единого мнения о том, какие именно химические процессы следует считать взрывом, не существует. Это связано с тем, что высокоскоростные процессы могут протекать в виде детонации или дефлаграции (горения) [11, 12].

Детонация отличается от горения тем, что химические реакции и процесс выделения энергии идут с образованием ударной волны в реагирующем веществе. Вовлечение новых порций взрывчатого вещества в химическую реакцию происходит на фронте ударной волны, а не путём теплопроводности и диффузии, как при горении.

Как правило, скорость детонации выше скорости горения, однако это не является абсолютным правилом. Различие механизмов передачи энергии и вещества влияет на скорость протекания процессов и на результаты их действия на окружающую среду. На практике наблюдаются разные сочетания этих процессов и переход детонации в горение и обратно. В связи с этим к химическим взрывам относят быстропротекающие процессы без уточнения их характера.

Существует более строгий подход к определению химического взрыва как исключительно детонационного. Из этого следует, что при химическом взрыве, сопровождаемом окислительно-восстановительной реакцией (сгоранием), сгорающее вещество и окислитель должны быть перемешаны, иначе скорость реакции будет ограничена скоростью процесса доставки окислителя, который, как правило, имеет диффузионный характер. Например, природный газ устойчиво горит в горелках домашних кухонных плит, поскольку кислород медленно попадает в область горения путём диффузии. Однако, если перемешать газ с воздухом, он взорвётся от небольшой искры.

Индивидуальные взрывчатые вещества содержат кислород в составе своих молекул, причем их молекулы – это метастабильные образования. При сообщении такой молекуле достаточной энергии (энергии активации) она самопроизвольно диссоциирует на составляющие атомы, из которых образуются продукты взрыва, с

выделением энергии, превышающей энергию активации. Подобными свойствами обладают молекулы нитроглицерина, тринитротолуола и других ВВ.

Нитраты целлюлозы (бездымный порох), чёрный порох, который состоит из механической смеси горючего вещества (древесный уголь) и окислителя (селитра), в обычных условиях не склонны к детонации, но их по традиции относят к взрывчатым веществам.

Физические взрывы. Физические взрывы обычно связывают со взрывами сосудов от давления паров и газов. Основной их причиной является не химическая реакция, а физический процесс, обусловленный высвобождением внутренней энергии сжатого или сжиженного газа. Сила таких взрывов зависит от внутреннего давления, а разрушения вызываются ударной волной от расширяющегося газа или осколками разорвавшегося сосуда [11, 12].

Физический взрыв может произойти в случае, например, падения переносного баллона с газом под давлением и срыва вентиля, понижающего давление.

Физический взрыв – это взрыв, вызываемый изменением физического состояния вещества, в результате чего оно превращается в газ с высоким давлением и большой температурой

Причинами физических взрывов являются:

- нарушение целостности корпуса сосуда из-за поломки какого-либо узла, повреждения или коррозии при неправильной эксплуатации;

- перегрев сосуда из-за нарушений в электрообогреве или режиме работы топочного устройства. В этом случае давление внутри сосуда повышается, а прочность корпуса понижается до состояния, при котором происходит его повреждение. Реальные взрывы сосудов менее интенсивные, чем расчетные, так как пластичность материала обуславливает более медленный разрыв сосуда;

- превышение допустимого давления. Например, крупный паровой котел общего назначения может взорваться, если внутреннее давление повысится на 10–15 кПа. Повышение давления может произойти вследствие утечки пара в топку, вызванной поврежде-

нием трубы или водяного коллектора. Эти быстропротекающие аварийные процессы исключают сброс избыточного давления в котле.

Как уже указывалось, причиной взрыва газового баллона может быть прежде всего недопустимый перегрев содержащегося в нем сжатого газа внешними тепловыми источниками, в том числе солнечным тепловым излучением, расположенными вблизи плитами, печами и другими источниками радиационного нагрева, неизолированными сварочными работами. Кроме того, возможен взрыв газового баллона из-за его механического повреждения или использования оборудования в нештатном режиме работы.

Недопустимо также переполнение газового баллона сжиженным газом сверх установленной массы или заправка баллона сжатым газом под сверхнормативным давлением. И в том и в другом случае создаются предпосылки для формирования взрывоопасных условий эксплуатации (хранения, транспортировки, применения) газовых баллонов, что может привести к их взрыву даже при небольших внешних воздействиях. По этой же причине штатные испытания газовых баллонов проводят при их заполнении жидкостью, а не газом.

3.10.2 Ядерные, космические и иные виды взрывов

Ядерный взрыв. Ядерный взрыв сопровождается выделением огромного количества энергии, поэтому по разрушающему и поражающему действию он в сотни и тысячи раз может превосходить взрывы самых крупных авиационных бомб, снаряжённых обычными взрывчатыми веществами [11, 12].

Ядерный взрыв –неуправляемый процесс высвобождения большого количества тепловой и лучистой энергии в результате цепной ядерной реакции деления или реакции термоядерного синтеза за очень малый промежуток времени. По своему происхождению ядерные взрывы являются либо продуктом деятельности человека на Земле и в околоземном космическом пространстве, либо природными процессами на некоторых видах звезд.

Атомные ядра изотопов химических элементов с большой атомной массой (например, урана или плутония) при их облучении

нейтронами с определенной энергией теряют свою устойчивость и распадаются с выделением энергии на два меньших и приблизительно равных по массе осколка – происходит реакция деления атомного ядра. При этом наряду с осколками, обладающими большой кинетической энергией, выделяется еще несколько нейтронов, которые способны вызвать аналогичный процесс в соседних таких же атомах. В свою очередь нейтроны, образовавшиеся при их делении, могут привести к делению дополнительного количества атомов расщепляющего материала – реакция становится цепной, приобретает каскадный характер. В зависимости от внешних условий, количества и чистоты расщепляющегося материала ее течение может происходить по-разному. Если вследствие вылета нейтронов из зоны деления или их поглощения атомными ядрами без последующего деления число расщепленных ядер в последующей стадии цепной реакции меньше, чем в предыдущей, то происходит ее затухание. При равном числе расщепленных ядер в обеих стадиях цепная реакция становится самоподдерживающейся, а в случае превышения количества расщепленных ядер в каждой последующей стадии в реакцию вовлекаются все новые атомы расщепляющегося вещества. Если такое превышение является многократным, то в ограниченном объеме за очень короткий промежуток времени образуется большое количество атомных ядер-осколков деления, электронов, нейтронов и квантов электромагнитного излучения с очень высокой кинетической энергией. Единственно возможной формой их существования является агрегатное состояние высокотемпературной плазмы, в сгусток которой превращается весь расщепляющийся материал и любое другое вещество в его окрестности. Этот сгусток не может быть сдержан в своем первоначальном объеме и стремится перейти в равновесное состояние путем расширения в окружающую среду и теплообмена с ней. Поскольку скорость упорядоченного движения составляющих сгусток частиц много выше скорости звука как в нем, так и в окружающей его среде (если это не вакуум), расширение не происходит плавно и сопровождается образованием ударной волны, то есть носит характер взрыва.

Поражающими факторами ядерного взрыва являются:

- ударная волна;
- световое излучение;
- проникающая радиация;
- электромагнитный импульс (ЭМИ);
- радиоактивное заражение.

Ударная волна ядерного взрыва – один из его основных поражающих факторов. В зависимости от того, в какой среде возникает и распространяется ударная волна – в воздухе, воде или грунте, ее называют соответственно воздушной, подводной, сейсмозрывной.

Воздушной ударной волной называют область резкого сжатия воздуха, распространяющегося во все стороны от центра взрыва со сверхзвуковой скоростью. Обладая большим запасом энергии, ударная волна ядерного взрыва способна наносить поражения людям, разрушать различные объекты на значительных расстояниях от места взрыва.

При наземном взрыве фронт ударной волны представляет собой полусферу, при воздушном взрыве в первый момент – сферу, затем полусферу. Кроме того, при наземном и воздушном взрыве часть энергии расходуется на образование сейсмозрывных волн в грунте, а также на испарение грунта и образование воронок.

Для объектов большой прочности, например убежищ тяжелого типа, радиус зоны разрушающего действия ударной волны будет наибольшим при наземном взрыве. Для таких малопрочных объектов, как жилые здания, наибольшим радиус разрушения будет при воздушном взрыве.

Поражение людей воздушной ударной волной может возникнуть в результате непосредственного и косвенного воздействия (летающими обломками сооружений, падающими деревьями, осколками стекла, камнями, грунтом). В зоне, где избыточное давление во фронте ударной волны превышает 1 кгс/см^2 , имеют место крайне тяжелые и смертельные поражения людей, в зоне с давлением $0,6\text{--}1 \text{ кгс/см}^2$ – тяжелые поражения, при $0,4\text{--}0,5 \text{ кгс/см}^2$ – поражения средней тяжести, при $0,2\text{--}0,4 \text{ кгс/см}^2$ – легкие поражения.

Радиусы зон поражения человека в положении лежа значительно меньше, чем в положении стоя. При расположении людей в

траншеях, щелях радиусы зон поражения уменьшаются примерно в 1,5–2 раза.

Лучшими защитными свойствами обладают закрытые помещения подземного и котлованного типа (блиндажи, убежища), уменьшая радиус поражения ударной волной не менее чем в 3–5 раз.

Таким образом, надежной защитой личного состава от ударной волны являются инженерные сооружения.

Ударная волна выводит из строя военную технику. К примеру, при взрыве боеприпаса мощностью 1 Мт ракеты выходят из строя на расстоянии 5–6 км, автомобили и подобная им техника – 4–5 км.

Световое излучение ядерного взрыва представляет собой электромагнитное излучение оптического диапазона, включающее ультрафиолетовую (0,01–0,38 мкм), видимую (0,38–0,77 мкм) и инфракрасную (0,77–340 мкм) области спектра.

Источником светового излучения является светящаяся область ядерного взрыва, температура которой вначале достигает нескольких десятков миллионов градусов, а затем остывает и в своем развитии проходит три фазы: начальную, первую и вторую.

В зависимости от мощности взрыва длительность начальной фазы светящейся области составляет доли миллисекунды, первой – от нескольких миллисекунд до десятков и сотен миллисекунд, а второй – от десятых долей секунды до десятков секунд. За время существования светящейся области температура внутри нее изменяется от миллионов до нескольких тысяч градусов. Основная доля энергии светового излучения (до 90 %) приходится на вторую фазу. Время существования светящейся области возрастает с увеличением мощности взрыва. При взрывах боеприпасов сверхмалого калибра (до 1 кт) свечение продолжается десятые доли секунды; малого (от 1 до 10 кт) – 1–2 с; среднего (от 10 до 100 кт) – 2–5 с; крупного (от 100 кт до 1 Мт) – 5–10 с; сверхкрупного (свыше 1 Мт) – несколько десятков секунд. Размеры светящейся области также

возрастают с увеличением мощности взрыва. При взрывах бое-

припасов сверхмалого калибра максимальный диаметр светящейся области составляет 20–200 м, малого – 200–500 м, среднего – 500–1000 м, крупного – 1000–2000 м, сверхкрупного – несколько километров.

Основным параметром, определяющим поражающую способность светового излучения ядерного взрыва, является световой импульс.

Ядерное оружие существенным образом изменило культурное восприятие глобальной войны и политическую расстановку сил. Страна, обладающая ядерным оружием и подтвердившая его наличие тестовым ядерным взрывом, сильно снижает угрозу внешней агрессии, что является для многих национальной безопасностью. Вместе с тем возможность случайного возникновения конфликта в результате аварии, недоразумения, ошибки или диверсии пока недостаточно изучена.

В истории человечества ядерное оружие в боевых военных целях применялось дважды – 6 и 9 августа 1945 года США нанесли последовательно два ядерных удара по японским городам Хиросима и Нагасаки, уничтожив в общей сложности свыше 200 000 человек и инфраструктуру этих городов, практически полностью сокрушив любые иллюзии населения и особенно руководства Японии о военном успехе во второй мировой войне. В США и СССР впоследствии неоднократно проводились войсковые учения с применением ядерных взрывов. В результате были выработаны методики и поставлена на вооружение техника, которая позволяет войскам успешно выполнять боевые задачи в условиях применения ядерного оружия.

Ядерный взрыв используется в мирных целях. Принято считать, что в общей сложности в США было проведено 27, а в СССР в период с 1965 по 1988 год – 135 ядерных взрывов невоенной направленности (из них 124 непосредственно по программе ядерных взрывов в мирных целях, остальные испытательные) для изучения их возможностей.

Основные сферы применения ядерных взрывов в мирных целях.

- Быстрое рытье крупных котлованов для искусственных водохранилищ. Котлован создается с помощью подповерхностного подземного ядерного или термоядерного взрыва «на выброс». Достоинства метода: получившаяся емкость имеет большую глубину, оплавленные стенки и небольшую поверхность зеркала водоема. Все это минимизирует потери воды на испарение и фильтрацию в грунт. Предполагалось использовать такие искусственные резервуары в засушливых районах для хранения воды.

- Создание подземных емкостей (в частности, газохранилищ и резервуаров для захоронения опасных отходов). Одним взрывом создается полость объемом в десятки тысяч кубических метров.

- Тушение масштабных пожаров на газовых месторождениях.

- Выемка грунта и разрушение препятствий при строительстве крупномасштабных сооружений на местности (каналы).

- Интенсификация добычи полезных ископаемых: дробление руд, воздействие на породы в районах месторождений для повышения продуктивности добычи и снижения опасности аварий.

- Сейсморазведка – изучение внутреннего строения Земли путем регистрации ударных волн от ядерных взрывов; поиск месторождений полезных ископаемых.

В последнее время нагнетаемый прессой страх перед последствиями столкновения астероида с Землей (что само по себе эквивалентно сверхмощному ядерному взрыву без радиоактивного заражения) привел к появлению проектов, использующих ядерные взрывы для ликвидации или отклонения опасных космических объектов.

Термоядерная реакция. Существует другой тип ядерной реакции – реакция синтеза легких ядер, сопровождающаяся выделением большого количества энергии. Силы отталкивания одноименных электрических зарядов (все ядра имеют положительный электрический заряд) препятствуют протеканию реакции синтеза, поэтому для эффективного ядерного превращения такого типа ядра должны обладать высокой энергией. Соответствующие условия могут быть созданы нагреванием веществ до очень высокой температуры. В связи с этим процесс синтеза, протекающий при вы-

сокой температуре, называют термоядерной реакцией. При синтезе ядер дейтерия (изотопа водорода) освобождается почти в три раза больше энергии, чем при делении такой же массы урана. Необходимая для синтеза температура достигается при ядерном взрыве урана или плутония. Таким образом, если поместить в одном и том же устройстве делящееся вещество и изотопы водорода, то произойдет реакция синтеза, результатом которой будет взрыв огромной силы.

Электрический разряд в какой-либо среде. Существуют взрывы, в которых выделяющаяся энергия подводится от внешнего источника. Примером может служить мощный электрический разряд в какой-либо среде. Электрическая энергия в разрядном промежутке выделяется в виде теплоты, превращая среду в ионизованный газ с высоким давлением и температурой. Аналогичное явление происходит при протекании мощного электрического тока по металлическому проводнику, если сила тока оказывается достаточной для быстрого превращения металлического проводника в пар. Явление взрыва возникает также при воздействии на вещество сфокусированного лазерного излучения.

Кинетические взрывы. Взрыв может произойти при столкновении твердых тел, движущихся навстречу друг другу с большой скоростью. При столкновении кинетическая энергия тел переходит в теплоту в результате распространения по веществу мощной ударной волны, возникающей в момент столкновения. Скорости относительного сближения твердых тел, необходимые для того, чтобы в результате столкновения вещество полностью превратилось в пар, измеряются десятками километров в секунду, развивающиеся при этом давления составляют миллионы атмосфер.

Явления, сопровождающиеся взрывом. В природе происходит много различных явлений, которые сопровождаются взрывом. Мощные электрические разряды в атмосфере во время грозы (молнии), внезапное извержение вулканов, падение на поверхность Земли крупных метеоритов представляют собой примеры взрывов. В результате падения Тунгусского метеорита (1907) произошел

взрыв, эквивалентный по количеству выделившейся энергии 107 г тринитротолуола. По-видимому, еще большее количество энергии освободилось в результате извержения вулкана Кракатау (1883). Огромными по масштабу являются хромосферные вспышки на Солнце. Выделяющаяся при таких вспышках энергия достигает 10^{25} Дж (для сравнения: при взрыве 1 кг тринитротолуола выделилась бы энергия, равная $4,184 \cdot 10^6$ Дж). Характер гигантских взрывов, происходящих в космическом пространстве, имеют вспышки новых звезд. При вспышках в течение нескольких часов выделяется энергия 10^{38} – 10^{39} Дж. Такая энергия излучается Солнцем за 10–100 тыс. лет.

3.10.3 Искровой разряд

Основная особенность, выделяющая искровой разряд среди других подобных явлений, состоит в его прерывистости. Этот характерный для него признак наблюдается даже в случае использования постоянного питающего напряжения. Типичный пример природного искрового разряда – молния, образующаяся во время грозы (рисунок 3.28). Температура в главном канале искрового разряда может достигать 10 000 К. Чтобы образовалась искра, напряжение разряда должно быть 10 000 В и больше [11, 13].

По внешнему виду искровой разряд напоминает пучок из нескольких зигзагообразных линий с очень ярким свечением, непрерывно сменяющих одна другую. Они называются искровыми каналами, берущими свое начало на обкладках, которыми ограничен разрядный промежуток. Это пространство отличается неоднородностью, что очень затрудняет исследование искры, а также определение ее количественных и качественных характеристик. Основной, но не единственный способ фиксации этого динамического процесса – его мгновенная фотосъемка.

К техническим показателям, характеризующим искровой разряд как физическое явление, относят:

- напряжение, при котором появляется пробойная искра;
- силу разрядного тока;
- мощность сформированного разряда;
- яркость его свечения.

Чтобы искровой разряд полноценно пробил воздушный промежуток, требуется приложить к ограничивающим его электродам достаточно высокое напряжение. Оно оценивается величинами, достигающими нескольких десятков киловольт.

Но если пробой состоялся, на дальнейшее поддержание искры затрачивается совсем немного энергии. Объясняется это тем, что сопротивление среды в уже пробитом промежутке резко уменьшается; при этом через него протекает значительный по величине искровой ток. Поддерживать разряд удастся только при условии, если мощность источника питания достаточна для этого. В противном случае разрядный процесс постепенно прекращается, а искра с течением времени «гаснет».



Рисунок 3.28 – Природный искровой разряд – молния

Чтобы снова «зажечь» ее, требуется повысить напряжение до предельной для данного случая величины. После возникновения разряда он может снова прекратиться. Последовательность этих процессов нередко продолжается периодически, образуя так называемые релаксационные колебания.

В ситуации, когда разрядный промежуток достаточно велик, образующиеся в нем искровые каналы отличаются повышенной яркостью и шириной охвата. Эти два параметра характеризуют

мощность искры, а в случае их появления специалисты говорят о конденсированном разряде.

Пробойные и звуковые свойства искры. Если в промежуток между электродами поместить не слишком толстую перегородку из диэлектрика, то мощная искра сможет «пробить» материал, образуя небольшое отверстие. Установлены характеристики искрового разряда, наблюдаемые в нормальных условиях.

- Температура газообразного разряда в искровых каналах возрастает до значительной величины (примерно до 10000–12000 К).

- В зоне разряда образуются перемежающиеся области высокого давления.

- Искровой разряд носит взрывной характер и сопровождается звуковыми эффектами различной громкости. Они проявляются в виде слабых потрескиваний, наблюдаемых в пробитом промежутке при незначительных избыточных давлениях. При достаточно мощной искре (разряде молнии, например) такие звуки воспринимаются как оглушительные громовые раскаты.

Разновидности искровых разрядов. Выделяют следующие типы искровых разрядов:

- дуговой;
- скользящий;
- грозовой.

Дуговой разряд наблюдается при очень большой мощности источника питания. В этом случае он классифицируется как сплошной искровой разряд (рисунок 3.29). Такой разряд широко используется при работе электросварочных аппаратов.

Скользящий разряд происходит вдоль поверхности раздела диэлектрика и газа вблизи от острия металлического электрода, касающегося твердого тела.

Молния, сопровождающая грозы, относится к искровым разрядам природного происхождения. При ее образовании одним электродом пробиваемого пространства является накопившее заряды облако, а другим – земная поверхность. Напряжение между ними измеряется величинами порядка миллиона вольт, а ток внутри разрядного промежутка достигает сотен тысяч ампер. Перено-

симый молнией суммарный заряд составляет порядка 10–30 Кл. Но нередко случаи, когда он достигает 200–300 Кл.



Рисунок 3.29 – Сплошной искровой разряд – сварка

Фигуры Лихтенберга и эрозия анода. При исследовании разрядов специалисты часто используют в качестве искусственного препятствия фотографическую пластинку, позволяющую сделать картину происходящего видимой для глаз. Кривые и контуры, получаемые в этом случае на поверхности преграды, называются фигурами Лихтенберга. Их обычно используют для определения полярности искрового разряда и измерения уровня высокого напряжения.

При оценке этих характеристик по фигурам Лихтенберга учитываются следующие закономерности.

- Максимум напряжения разрядного пробоя, достигаемый в промежутке с фотопластинкой, прямо пропорционален площади образующейся фигуры.

- При небольшом расстоянии между электродами искровой разряд сопровождается разрушением (эрозией) анода. Это явление вносит искажения в оцениваемую картинку.

На принципе получения фигур Лихтенберга созданы приборы для измерения сверхвысоких напряжений, которые называются клидонографами.

Стримерная теория искрового разряда. Основываясь на ряде исследований и наблюдений за искровым разрядом, в 1940 году несколько ученых-физиков независимо друг от друга выдвинули новую теорию. Она касалась особенностей формирования искрового пробоя и со временем стала называться стримерной.

Стримером называется область газа в пробойном промежутке, характеризующаяся высоким уровнем ионизации. Искровой разряд в этой зоне распространяется либо в сторону катода (положительный стример), либо в направлении анода.

Стримерный эффект, как правило, сопровождается сплошным лавинным пробоем.

В соответствии с рассматриваемой теорией при определенных условиях между электродами может образоваться смесь из свободных зарядов (электронов и ионов). В случае приложения к промежутку высокого напряжения электроны устремляются к аноду,

а положительно заряженные и сравнительно медленные частицы образуют ионизированную зону конусообразного вида.

Плотности ионов в стримерном пространстве, как правило, недостаточно для формирования полноценного пробоя. Однако под воздействием стимулирующих факторов (например, выбитых из анода фотоэлектронов) возникают дополнительные мощности, достаточные для образования лавины. Их действие распространяется в сторону ствола основного лавинного процесса при условии, что поле пространственного заряда сравнимо по величине с приложенным сторонним напряжением. В результате пространственный разряд непрерывно увеличивается в объеме, после чего процесс переходит в стадию так называемого саморазвивающегося стримера.

Важен момент, когда приложенное к разрядному промежутку напряжение превышает по величине минимальное пробивное значение. В этом случае образованная лавиной полевая структура пространственного заряда соизмерима с величиной напряженности вызвавшего ее внешнего поля. Причем выравнивание этих показателей возможно еще до того момента, когда лавинообразный про-

цесс достигнет анода. В данной ситуации стримеры нередко появляются в центральной зоне промежутка (примерно в его середине).

Таким образом, для появления стримера должны выполняться два основных условия. Во-первых, напряженности внутреннего и внешнего поля должны относиться одна к другой как две соразмерные величины. Во-вторых, фронт лавины должен содержать большое число фотонов, обеспечивающих не только поддержание, но и развитие стримера.

3.11 Меры безопасности при обращении со взрывчатыми веществами

3.11.1 Меры безопасности при хранении, транспортировке и производстве взрывчатых веществ

Хранение взрывчатых материалов (ВМ) организуется так, чтобы исключались порча, хищение и обеспечивались удобства и безопасность работ по их приемке и выдаче. ВМ хранятся в специальных складах. По назначению их разделяют на расходные, предназначенные для хранения и раздачи материалов взрывникам, и базисные, служащие для хранения большого количества ВМ и снабжения расходных складов. По расположению склады бывают поверхностные, полууглубленные (углублены в землю до карниза), углубленные (толщина грунта над складом до 15 м) и подземные (толщина грунта более 15 м). По сроку службы различают склады постоянные (срок службы более 3 лет), временные (до 3 лет) и кратковременные (до года) [14, 15].

На угольных шахтах устраивают расходные подземные постоянные склады ВМ двух типов: ячейковые с вместимостью одной ячейки до 0,4 т ВВ и камерные с вместимостью одной камеры до 2 т.

ВВ и средства инициирования (СИ) хранят в отдельных камерах (ячейках), отгороженных друг от друга кирпичной (бетонной) стеной толщиной не менее 25 см. Все выработки склада крепят огнестойкой крепью и проветривают обособленной струей воздуха. Склады должны иметь телефонную связь, освещение, противопо-

жарный инвентарь и круглосуточно охраняться. Вход на склад посторонним лицам запрещен. ВВ и СИ хранят в ящиках, устанавливаемых на стеллажах в камерах или ячейках.

На заводе-изготовителе электродетонаторы и капсули-детонаторы упаковывают в картонные коробки, которые помещают в металлические короба, а последние – в деревянные ящики. В ящике хранят от 400 до 1800 детонаторов.

Гарантийный срок хранения ВВ до года, а СИ – до двух лет. При влажности аммонитов более 0,5 % запрещается выдавать их для взрывных работ [13, 14]. Все электродетонаторы перед выдачей должны быть проверены в специальном помещении склада ВМ на соответствие их сопротивлений пределам, указанным на этикетках тары. Для этого применяют мост постоянного тока Р3043. После проверки концы электродетонаторных проводов должны быть накоротко замкнуты до подсоединения их во взрывную сеть.

Разрешение на право хранения ВМ в складе выдает управление внутренних дел на основании заявления директора шахты и акта комиссии о приемке склада ВМ.

Перевозку ВМ с базисных складов на расходные производят чаще всего автотранспортом с соблюдением специальной инструкции Единых правил безопасности при взрывных работах. Спуск ВМ в шахту производят в клетях или бадьях после оповещения об этом машиниста подъема, рукоятчика, стволового и лица, ответственного за спуск. При спуске ВМ по стволу в надшахтном здании и околоствольном дворе не должны находиться посторонние лица.

Ящики с ВВ должны занимать не более $2/3$ высоты клетки, но не выше двери клетки. При спуске ВВ в вагонетках последние должны быть прочно закреплены в клетях, а ящики с ВВ не должны выступать выше бортов вагонетки. Средства инициирования спускают по стволу шахты отдельно от ВВ, а ящики укладывают только в один ряд. Скорость доставки ВМ по стволам, горизонтальным и наклонным выработкам должна быть не более 5 м/с.

Доставку ВМ по горизонтальным выработкам можно производить аккумуляторными или контактными электровозами в специ-

альных или попутных порожняковых составах. ВВ и СИ в одном составе должны находиться в разных вагонетках, разделенных пустыми вагонетками не менее чем через 3 м. Состав с ВМ должен сопровождать взрывник или раздатчик. Все лица, занятые на перевозке ВМ, должны быть проинструктированы о правилах их перевозки. Впереди электровоза и в конце состава вывешивают световые знаки, которые должны знать все работающие в шахте.

Подноску ВВ к месту работы разрешают взрывникам (мастерам-взрывникам), стажерам-взрывникам и проинструктированным рабочим под наблюдением взрывника. СИ переносят только взрывники (мастера-взрывники) и обязательно в отдельной от ВВ сумке. При переноске ВВ и СИ взрывник может брать не более 12 кг ВВ, при переноске только ВВ – до 20 кг. Не более 20 кг разрешают переносить стажерам-взрывникам и проинструктированным рабочим. Доставленные к месту работы ВМ нельзя оставлять без надзора.

Для снижения ручного труда разработана технология доставки патронированных ВВ от завода-изготовителя до расходного склада и участковых пунктов хранения в специальных контейнерах.

Отпуск ВМ со склада взрывникам (мастерам-взрывникам) производят на основании наряда-путевки, которую заполняет начальник участка, подписывает начальник участка взрывных работ, а на шахтах, опасных по газу или пыли, также начальник участка вентиляции и техники безопасности.

3.11.2 Обеспечение безопасности при проведении взрывных работ

Проведение взрывных работ регулируется «Едиными правилами техники безопасности при взрывных работах». Согласно действующим правилам не разрешается производить взрывы без паспорта буровзрывных работ, а при массовых взрывах – без утвержденного проекта производства работ [13, 14].

Количество ВМ, доставляемое к месту работ, не должно превышать общую величину взрывааемых зарядов. Оставшееся после заряжания ВВ должно быть до взрыва удалено за пределы опасной зоны. Подготовленные к взрыву заряды не разрешается оставлять

невзорванными. В случае необходимости выставляют охрану. При опускании боевиков в шпуры (скважины) запрещается допускать толчки или проталкивать их легкими ударами. Порции забойки или ВВ, помещенные непосредственно на боевик, уплотнять нельзя. Обращаться с боевиками следует осторожно.

Провода электродетонаторов прикрепляют к патрону-боевику шпагатом. Запрещается тянуть или выдергивать огнепроводные шнуры (ОШ) и провода электродетонаторов из патрона-боевика и заряда, так как это может привести к взрыву.

При огневом взрывании ограничивается число зажиганий отрезков ОШ одним взрывником. В подземных выработках один взрывник может поджигать за один прием не более 16 отрезков ОШ. При взрывании большего числа зарядов за один прием применяют зажигательные патроны. В этом случае число патронов должно быть не более шести в одном забое. Число одновременно зажигаемых отрезков ОШ одним взрывником на поверхности не ограничено, оно устанавливается из расчета времени горения отрезка ОШ контрольной трубки.

Перед зажиганием отрезков ОШ в забое первым зажигается ОШ контрольной трубки, располагаемой не ближе 5 м от заряда. После взрыва капсуля-детонатора контрольной трубки взрывник обязан удалиться в укрытие, даже если зажигание всех отрезков ОШ не закончено.

Перед заряданием шпуров в подземных выработках выставляются посты охраны в местах возможных доступов к забою.

На земной поверхности перед началом взрывных работ устанавливают границы опасной зоны по разлету кусков породы. Из этой зоны выводятся люди, не связанные с производством взрывных работ. На границах опасной зоны выставляется охрана. Охрана из проинструктированных рабочих организуется так, чтобы все пути, ведущие к месту производства взрывных работ, находились под постоянным наблюдением. Каждый пост, расположенный на дневной поверхности, должен находиться в поле зрения смежных с ним постов.

При производстве взрывных работ обязательно применение в светлое время суток и в подземных выработках звуковых, а в тем-

ное время суток звуковых и световых сигналов. Звуковые сигналы подаются взрывником в следующем порядке. Первый сигнал предупредительный (один продолжительный). Все люди, не занятые заряданием и взрыванием, удаляются лицом технического надзора за пределы опасной зоны. Второй сигнал боевой (два продолжительных). Подается он после окончания подготовки зарядов к взрыву, а также проверки исправности электровзрывной сети с безопасного места. По этому сигналу взрывники зажигают пиротехнический источник тока (ПИТ) и удаляются в укрытия или за пределы опасной зоны, а при электрическом взрывании включают ток. Третий сигнал отбой (три коротких). Он подается после осмотра места взрыва и означает окончание взрывных работ.

При огневом взрывании, электровзрывании детонаторами замедленного (короткозамедленного) действия, электроогневом взрывании разрешается к месту взрыва подходить через 15 мин; при взрывании детонаторами мгновенного действия и детонирующим шнуром – через 5 мин. Место взрыва осматривается лицом горного надзора и взрывником для определения возможности допуска людей к месту работы.

При обнаружении отказов (невзорвавшихся зарядов) устанавливают отличительный знак и обеспечивают его охрану. Каждый отказ записывается в книгу отказов. Запрещается разбуривание стаканов шпуров или скважин независимо от того, есть в них ВВ или его нет. Стакан – часть шпура или скважины, которая осталась после взрыва заряда ВВ.

Работы, связанные непосредственно с ликвидацией отказов, должны производиться по указанию руководителя взрывных работ, начальника участка или сменного надзора. В местах отказов запрещается какая-либо работа, не связанная с их ликвидацией.

Если в отказавшем заряде имелись электродетонаторы и провода их обнаружены, то они должны быть немедленно накоротко замкнуты. Электровзрывная сеть должна быть двухпроводной. Использование земли или воды в качестве обратного провода категорически запрещается.

Общее сопротивление электровзрывной сети определяется расчетом и измеряется линейным мостиком взрывания. Расхожде-

ние допускается $\pm 10\%$ от расчетной величины. При большем расхождении проверяется исправность состояния сростков проводов и их изоляции.

Контрольные вопросы

1. Изложите классификацию взрывчатых веществ.
2. На какие группы делятся пороха?
3. Перечислите характеристики взрывчатых веществ.
4. Из каких элементов, как правило, состоят взрывчатые вещества?
5. Что такое кислородный баланс?
6. На какие группы ВВ подразделяются по кислородному балансу?
7. По какой формуле определяется теплота взрыва 1 кг ВВ?
8. Каким уравнением связаны термодинамическими характеристики продуктов взрыва?
9. Приведите формулу определения теплоты взрыва.
10. Какие давления различают в технической термодинамике?
11. Какое уравнение используют в инженерной практике для расчёта давления взрыва?
12. Что такое ударная волна?
13. Назовите параметры воздушной ударной волны.
14. Приведите формулу для определения давления на фронте ВУВ.
15. Приведите формулу для определения скорости движения фронта ударной волны.
16. Что такое детонация?

17. Что относится к фугасному действию взрыва?
18. В чём заключается бризантное действие взрыва?
19. Объясните действие взрыва на здания, сооружения и оборудование.
20. Назовите виды разрушения.
21. На какие зоны распределяется действие взрыва?
22. Опишите механизм формирования кумулятивной струи.
23. Опишите ядерный взрыв и его применение.
24. Охарактеризуйте искровой разряд.

Заключение

Пожары и взрывы наносят колоссальный материальный, моральный и экономический ущерб, и имеют тенденцию постоянного роста по всему миру, в том числе и в России. Наибольшие убытки от пожаров и взрывов несут: угле-и нефтегазодобывающая и нефтегазоперерабатывающая промышленность, энергетика, жилищно-коммунальное хозяйство, химическая и лесоперерабатывающая промышленность. Большой ущерб пожары наносят сельскому хозяйству. Колоссальные материальные убытки и экологический ущерб приносят лесные пожары.

Целью изучения дисциплины «Теория горения и взрыва» является обучение будущих специалистов теоретическим знаниям и практическим навыкам, необходимым для создания здоровых и безопасных условий для жизнедеятельности человека в соответствии с современными требованиями экологии. Теория горения и взрыва – дисциплина по изучению теоретических основ процессов горения и взрыва твердых, жидких и газообразных веществ

В пособии рассмотрены физические и химические основы процессов горения и взрыва, а также виды горения и механизмы возникновения и распространения пламени; раскрыта сущность показателей пожаровзрывоопасности веществ; изложены тепловая и цепная теории самовоспламенения и взрыва, теории распространения и прекращения горения, теория детонации.

С помощью контрольных вопросов, которые приводятся в конце каждой главы, студенты имеют возможность самостоятельного изучения и закрепления своих знаний. Для более глубокого изучения материала студент может использовать специальную литературу, представленную в конце пособия в разделе “Рекомендуемая литература” – специальной литературы этого направления. Автор надеется, что полученные знания помогут будущим специалистам решать сложные задачи по пожарно- и взрывобезопасной работе при организации технологических процессов и производств.

Список основных принятых сокращений

- ВВ – взрывчатое вещество
- ВКПР – верхний концентрационный предел распространения
- ВПВ – верхний предел взрыва
- ВТПВ – верхний температурный предел воспламенения
- ГЖ – горючая жидкость
- ИЗ – источник зажигания
- ЛВЖ – легковоспламеняющаяся жидкость
- МВСК – минимальное взрывоопасное содержание кислорода
- НКПР – нижний концентрационный предел распространения
- НПВ – нижний предел взрыва
- НТПВ – нижний температурный предел воспламенения
- ПРД – плоскость равных давлений
- СУГ – сжиженные углеводородные газы
- ТГВ – теория горения и взрыва
- ТГМ – твердые горючие материалы
- ТНТ – тринитротолуол
- ТПР – температурный предел распространения

Рекомендуемая 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. Демидов П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П. Горение и свойства горючих веществ / П.Г. Демидов, В.А. Шандыба, П.П. Щеглов. - 2-е изд., перераб. - М.: Химия, 1981. - 248 с.
3. Андреев К.К., Беляев А.Ф. Теория взрывчатых веществ: учеб. для химико-технологических специальностей вузов / К.К. Андреев, А.Ф. Беляев. - М.: Оборонгиз, 1960. - 560 с.
4. Голотин Г.И. Теория горения и взрыва: конспект лекций / под ред. А.В. Хашковского. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 1999. Ч. I. - 84 с.
5. 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.
6. Пожарная безопасность. Взрывобезопасность: справ. изд. /А.Н. Баратов, Е.Н. Щеглов, А.Я. Корольченко [и др.].- М.: Химия, 1987. - 272 с.
7. ГОСТ 12.1.044-89. ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. - М.: Изд-во стандартов, 1990. - 143 с.
8. Физика взрыва: моногр. / Л.П. Орленко [и др.] ; под ред. К.П. Станюковича. - 2-е изд., перераб. - М.: Наука, 1975. - 704 с.
9. Орленко Л.П. Физика взрыва и удара: учеб. пособие для вузов / Л.П. Орленко. - М.: Физматлит, 2006. - 304 с.
10. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справ. изд. / А.И. Баратов, А.Я. Корольченко, Г.Н. Кравчук [и др.]. - М.: Химия, 1990. Кн. 1. - 496 с.
11. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справ. изд. / А.И. Баратов, А.Я. Корольченко, Г.Н. Кравчук [и др.]. - М.: Химия, 1990. Кн. 2. - 384 с.
12. Об утверждении Правил устройства и безопасной эксплуатации пунктов производства и механизированной подготовки к применению взрывчатых веществ в организациях, веду-

щих взрывные работы : постановление Госгортехнадзора РФ от 17.06.2003 № 93.

13. ПБ 13-407-01. Единые правила безопасности при взрывных работах : утв. постановлением Госгортехнадзора России от 30.01.2001 № 3.

Учебное издание
Апкарьян Афанасий Саакович
Теория горения и взрыва
Учебное пособие

Подписано в печать 16.10.23. Формат 60x84/16.

Усл. печ. л. 15,11. Тираж 100 экз. Заказ № 222.

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Томский государственный
университет систем управления и радиоэлектроники»
634050, г. Томск, пр. Ленина, 40. Тел. (3822) 533018.