

Министерство образования и науки Российской Федерации.
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Н.Я. ИЛЮШОВ

ПОЖАРОВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТЬ

ГОРЕНИЕ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Утверждено
Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия

НОВОСИБИРСК
2017

УДК 614.841.1(075.8)
И 498

Рецензенты:
канд. техн. наук, доцент НГТУ *А.М. Парахин*
зав. кафедрой техносферной безопасности СибГУТИ,
канд. техн. наук, доцент *Ю.С. Щербakov*

Работа подготовлена на кафедре безопасности труда
для студентов всех форм обучения

Илюшов Н.Я.

И 498 Пожаровзрывобезопасность. Горение веществ и материалов:
учебное пособие / Н.Я. Илюшов. – Новосибирск: Изд-во НГТУ,
2017. – 142 с.

ISBN 978-5-7782-3389-8

Данное учебное пособие включает в себя материал курса лекций
«Пожаровзрывобезопасность» и предназначено для студентов, обуча-
ющихся по направлению 20.30.01 (20.04.01) «Техносферная безопас-
ность».

УДК 614.841.1(075.8)

ISBN 978-5-7782-3389-8

© Илюшов Н.Я., 2017
© Новосибирский государственный
технический университет, 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Глава 1. Горение газовых смесей	5
1.1. Основные понятия теории горения.....	5
1.2. Характеристики горения газов.....	15
1.3. Виды и режимы горения газов.....	38
1.4. Пределы воспламеняемости и взрываемости	60
Глава 2. Горение жидкостей	67
2.1. Механизм горения жидкости	67
2.2. Испарение жидкостей.....	70
2.3. Процесс горения жидкостей.....	77
Глава 3. Горение твердых горючих веществ и материалов.....	88
3.1. Механизм горения ТГМ.....	88
3.2. Состав и свойства ТГМ.....	97
3.3. Горение древесины.....	100
3.4. Горение полимерных материалов на основе углеводородов	103
3.5. Горение металлов.....	106
Глава 4. Горение и взрыв пыли	112
4.1. Свойства, определяющие взрывопожароопасность горючих пылей	113
4.2. Взрывоопасность аэрозвесей.....	116
4.3. Пожароопасность аэрогелей.....	120
4.4. Скорость распространения горения в пылевых смесях	122
4.5. Давление, возникающее при взрыве пыли.....	124
4.6. Оценка уровня взрывоопасности пылеобразующих технологи- ческих объектов	126
4.7. Расчет избыточного давления взрыва горючих пылей	134
4.8. Количественное определение опасности возникновения взрыва пыли	138
Библиографический список	140

ВВЕДЕНИЕ

Огонь был самым первым источником энергии для человека, и он во многом определил развитие нашей цивилизации. Первобытные люди научились добывать огонь еще 30 000 лет тому назад. И до сих пор горение остается основным источником энергии.

В настоящее время из-за интенсификации промышленности увеличилась вероятность возникновения чрезвычайных ситуаций техногенного характера. И первое место здесь занимают пожары и взрывы, возникающие как на производстве, так и в окружающей нас природной среде. Известно, что практически все пожары и взрывы являются результатом деятельности человека и происходят из-за нарушения техники безопасности, технологической и производственной дисциплины. Поэтому подготовка специалистов в области пожарной безопасности (понимание ими зависимостей и закономерностей горения веществ в различном агрегатном состоянии) должна обеспечить решение вопросов пожарной безопасности как на производстве, так и в быту.

В данном пособии рассматриваются вопросы возникновения и развития процессов горения в газоздушных смесях, в жидкостях, в твердых горючих материалах, а также процессы горения и взрыва пыли.

Учебное пособие предназначено для студентов направления «Техносферная безопасность» и должно помочь более углубленному изучению материала по курсу «Основы горения и взрыва», а также должно способствовать проведению расчетов по прогнозированию опасных поражающих факторов при горении и взрыве.

ГЛАВА 1

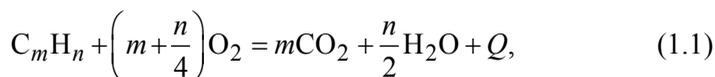
ГОРЕНИЕ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Газ широко применяется как топливо в энергетических и промышленных агрегатах, в бытовых и коммунальных установках. Экономичность теплоэнергетических газовых установок значительно выше, чем, например, при сжигании угля. При этом продукты горения газа значительно меньше загрязняют окружающую среду по сравнению с дымовыми газами при сжигании жидких и твердых топлив.

Рациональное и безопасное сжигание газа в энергетических установках во многом зависит от понимания процесса газового горения и закономерностей сжигания газового топлива. Это позволит обеспечить полное сгорание газового топлива без тепловых потерь, надежное воспламенение газа, а также стабильность газового факела.

1.1. Основные понятия теории горения

Горением называется быстропротекающая химическая реакция соединения горючих компонентов с кислородом, сопровождающаяся интенсивным выделением тепла, теплового излучения и света. Все реакции горения описываются стехиометрическими уравнениями, которые качественно и количественно характеризуют как вступающие в реакцию вещества, так и вещества, образовавшиеся в результате реакции. В целом стехиометрическим составом называется такой состав горючей смеси, в котором окислителя ровно столько, сколько необходимо для полного окисления горючего вещества. Например, общее уравнение горения углеводорода имеет вид [1]



где m – число атомов углерода в молекуле;

n – число атомов водорода в молекуле;

Q – тепловой эффект реакции.

В реальности процесс горения происходит гораздо сложнее, чем по общей формуле (1.1). Так, при достаточной концентрации кислорода при сгорании газа образуются конечные продукты в виде водяного пара H_2O и двуокиси углерода CO_2 (табл. 1). Но реакция горения проходит в несколько стадий, в ходе которых образуются и промежуточные соединения. Эти соединения при недостатке окислителя стабилизируются и в виде продуктов сгорания поступают в окружающую среду.

Таблица 1

Уравнения реакции горения некоторых газов

Газ	Уравнение реакции горения
Водород	$H_2 + 0,5O_2 = H_2O$
Оксид углерода	$CO + 0,5O_2 = CO_2$
Метан	$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$
Этан	$C_2H_6 + 3,5O_2 = 2CO_2 + 3H_2O$
Пропан	$C_3H_8 + 5O_2 = 3CO_2 + 4H_2O$
н-Бутан	$C_4H_{10} + 6,5O_2 = 4CO_2 + 5H_2O$
Изобутан	$C_4H_{10} + 6,5O_2 = 4CO_2 + 5H_2O$
н-Пентан	$C_5H_{12} + 8O_2 = 5CO_2 + 6H_2O$
Этилен	$C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O$
Пропилен	$C_3H_6 + 4,5O_2 = 3CO_2 + 3H_2O$
Бутилен	$C_4H_8 + 6O_2 = 4CO_2 + 4H_2O$

Уравнения реакции горения газов, составленные в соответствии с уравнением (1.1), являются балансовыми, по ним нельзя судить ни о скорости реакции, ни о механизме химических превращений. Уравнения для некоторых газов приведены в табл. 1 [1].

Горение газовых смесей является наиболее простой схемой горения. Газы, смешиваясь с окислителем (в подавляющем большинстве случаев окислителем является кислород воздуха), образуют горючую смесь. Молекулы смеси находятся в постоянном тепловом движении, и благодаря этому происходят их столкновения. Далеко не каждое столкновение разнородных молекул приводит к реакции. В таком случае любая химическая реакция протекала бы мгновенно. Для возникновения реакции молекулы должны обладать энергией, достаточной

для разрушения старых внутримолекулярных связей. Минимальное значение такой энергии называется *энергией активации*.

Энергия активации E служит характеристикой активности молекул вещества (чем она меньше, тем легче молекулы вступают в реакцию). Можно представить энергию активации как некоторый энергетический барьер, который необходимо преодолеть молекуле, чтобы вступить в реакцию.

После разрушения старых межмолекулярных связей образуются новые. Если при этом выделяется больше энергии, чем на разрушение старых связей, реакция считается экзотермической, т. е. имеющей положительный тепловой эффект. Так как при этом выделяется тепло, то энергия новых связей уменьшается и они становятся прочнее старых. Если же энергии выделяется меньше, – реакция считается эндотермической с отрицательным тепловым эффектом.

Скорость протекания любой химической реакции в основном зависит от температуры смеси. Согласно закону Аррениуса, эта зависимость отражается на константе скорости реакции, а скорость реакции экспоненциально связана с температурой, т. е. резко возрастает с увеличением последней:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (1.2)$$

где k – константа скорости реакции, зависящая от природы реагирующих веществ и температуры;

k_0 – коэффициент, характеризующий частоты столкновений реагирующих молекул и не зависящий от температуры;

E – энергия активации, Дж/кг;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 кДж/(кг·К);

T – абсолютная температура, К.

Следовательно, при низких температурах скорость реакции чрезвычайно мала, но выделяющаяся даже при такой скорости теплота постепенно накапливается, что и приводит к росту температуры и скорости реакции. Система саморазогревается, все процессы ускоряются, и происходит воспламенение смеси.

Таким образом, рост интенсивности тепловыделений и рост температуры увеличивают количество активных частиц в смеси. Такая зависимость привела к введению понятия цепочно-тепловой теории горения. В соответствии с данной теорией сами химические реакции

горения имеют цепной характер, а их ускорение происходит за счет выделения теплоты и роста температур в зоне реакции. При этом скорость химической реакции w в однородной смеси всегда зависит от концентрации реагирующих компонентов и константы скорости реакции:

$$w = kC_1C_2, \quad (1.3)$$

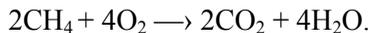
где k – константа скорости реакции;

C_1 и C_2 – концентрации реагирующих компонентов, кмоль/м³.

Суть цепочного характера реакции горения заключается в том, что в ходе реакции генерируются атомы и радикалы, вступающие в соединения с исходными веществами и между собой. При этом образуются так называемые цепи реакции, в ходе которых генерируются новые частицы, повторяющие ту же цепь реакций. Например, при высокотемпературном горении метана конечные продукты сгорания образуются только через ряд промежуточных соединений [1]:

1. $\text{H} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{OH} + \text{O};$
 $\text{CH}_4 + \text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O};$
 $\text{CH}_4 + \text{O} \longrightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}.$
2. $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{HCHO} + \text{OH};$
 $\text{CH}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{HCHO} + \text{O}.$
3. $\text{HCHO} + \text{OH} \longrightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O};$
 $\text{HCHO} + \text{O} \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O};$
 $\text{HCO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO} + \text{O} + \text{OH}.$
4. $\text{CO} + \text{O} \longrightarrow \text{CO}_2;$
 $\text{CO} + \text{OH} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}.$

А итогом единичного цикла будет:



Воспламенение газозвушной горючей смеси может осуществляться двумя способами. Во-первых, смесь может саморазогреться до температуры самовоспламенения. Во-вторых, холодную смесь можно поджечь источником зажигания в каком-нибудь одном месте и возникшее при этом пламя распространится по всему объему смеси с

определенной скоростью. Такой процесс называется *вынужденным зажиганием*.

Источником зажигания может стать все, что обладает температурой выше, чем температура воспламенения данной горючей смеси, например, искра, открытое пламя, раскаленное вещество или материал и т. д. Так, при зажигании газовой смеси от раскаленной стенки температура смеси будет изменяться в соответствии с графиками, представленными на рис. 1 [2].

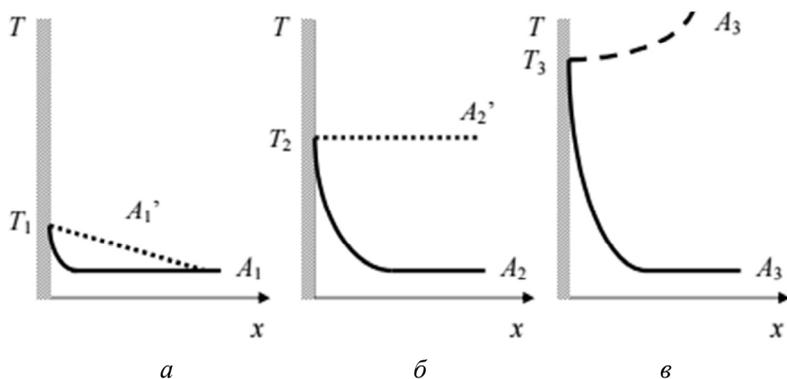


Рис. 1. Вынужденное зажигание газовой смеси от раскаленной стенки

Если температура стенки будет невысокой (T_1 на рис. 1, а), то изменение температуры инертной смеси будет соответствовать кривой T_1-A_1 , т. е. по мере удаления от стенки, температура смеси снижается до значений температуры окружающей среды. Если же смесь реакционно способна, т. е. тепловой энергии достаточно для начала реакции, то в смеси начинаются тепловыделения и характерное распределение температур будет соответствовать кривой $T_1-A_1'-A_1$.

С повышением температуры стенки (рис. 1, б) кривая температур даже в инертной среде будет снижаться не так круто, как в предыдущем случае, так как повышенная температура в соответствии с законом Аррениуса вызывает повышенную скорость химических реакций и большую отдачу тепла. При определенной температуре T_2 в реакционно способной среде тепла, выделяющегося в ходе химической реакции, будет достаточно для того, чтобы температура смеси не

снижалась (кривая $T_2-A'_2$). Значение температуры T_2 в этом случае является критическим, и данная температура называется *температурой зажигания*. Источник зажигания, т. е. стенка, нагретая до температуры T_2 , перестает участвовать в процессе, так как поток тепла от нее в среду равен 0, и определяющими для процесса воспламенения становятся условия в смеси, прилегающей непосредственно к поверхности стенки. При дальнейшем повышении температуры стенки (рис. 1, в) температура смеси начинает возрастать, что и приводит к воспламенению.

Следует учитывать, что температура зажигания от какого-либо местного источника всегда выше температуры самовоспламенения. Объясняется это тем, что вблизи стенки вследствие реакций происходит быстрый спад температуры и снижение концентрации горючего. В результате реакция будет происходить только в непосредственной близости от раскаленного источника, но далее распространяться не будет. При этом чем меньше размеры источника зажигания, тем интенсивнее будет падение температуры у его поверхности и, следовательно, тем выше будет температура зажигания.

Таким образом, первым необходимым условием для зажигания горючей смеси является либо разогрев смеси до температуры самовоспламенения, либо наличие источника с температурой выше температуры зажигания.

Но зажечь газоздушную смесь можно лишь в том случае, когда в смеси имеется определенное соотношение горючего и окислителя. В зависимости от данного соотношения, т. е. от концентрации горючего, все горючие смеси делятся на бедные и богатые. При этом наименьшая концентрация горючего, при которой смесь загорается, называется *нижним концентрационным пределом воспламенения*, а наибольшая концентрация, при которой газ еще может гореть – *верхним концентрационным пределом воспламенения*.

Наличие данных пределов объясняется тем, что в бедных и богатых смесях из-за пониженного или повышенного соотношения газа и кислорода снижается количество возникающих окислительных реакций, выделяющих тепло. Следовательно, температура смеси снижается и горение становится невозможным.

Визуально горение проявляется в виде *пламени*, представляющим собой раскаленную газообразную среду, состоящую из ионизированных частиц. Именно в пламени происходят химическое взаимодействие и физико-химические превращения частиц горючей смеси,

сопровождающиеся свечением и выделением тепла. Возникает пламя после инициирования зажигания в горючей смеси. До сих пор не существует общепринятого определения пламени. Поэтому будем считать, что пламенем называется пространственная зона, где распространяется самоподдерживающийся режим химических превращений. Или, другими словами, это объем газового пространства, где происходят все физико-химические процессы горения. Характерным свойством пламени является его свечение.

Непосредственно окислительно-восстановительные химические реакции протекают в тончайшем приповерхностном слое пламени, называемым *фронтом пламени*. Толщина фронта может составлять от десятых долей миллиметра до нескольких сантиметров и зависит от газодинамических параметров и механизма распространения пламени.

Схематически фронт пламени в неподвижной горючей среде можно представить в виде, показанном на рис. 2 [3].

Слева находится холодная исходная горючая смесь, имеющая концентрацию горючих частиц C_0 и температуру T_0 , справа – продукты горения, нагретые до высокой температуры $T_{\text{пр}}$, равной температуре горения $T_{\text{г}}$. Между двумя этими зонами находится фронт пламени с толщиной $\delta_{\text{фп}}$. Так как температура продуктов горения намного выше, чем температура исходной смеси, то из правой зоны в левую во время горения будет идти тепловой поток q , разогревающий зону подогрева $\delta_{\text{под}}$. Подогретая смесь воспламеняется, как только ее температура достигнет температуры самовоспламенения. При этом зона горения $\delta_{\text{гор}}$ переместится в сторону исходной горючей смеси, и так слой за слоем фронт пламени будет передвигаться до самой границы горючей смеси.

Процессы горения классифицируются по нескольким признакам:

- в зависимости от агрегатного состояния компонентов горючей смеси в зоне горения различают гомогенное и гетерогенное горения;
- в зависимости от способа образования горючей смеси горение может быть диффузионным и кинетическим;

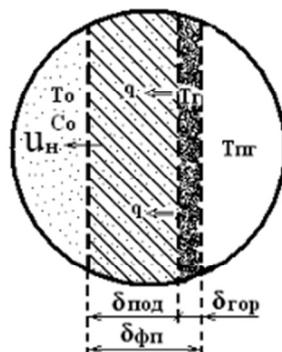


Рис. 2. Схема фронта пламени

- в зависимости от механизма распространения горения по горючей смеси горение делится на дефлаграционное и детонационное;

- в зависимости от газодинамического режима горения, то есть от интенсивности поступления горючей смеси в зону реакции горение подразделяется на ламинарное и турбулентное

Гомогенное горение возникает в том случае, когда оба компонента горючей смеси в зоне горения находятся в одном агрегатном состоянии или, другими словами, гомогенное горение происходит при сгорании предварительно перемешанных газов или паров, когда окислителем в горючей смеси является воздух. Наиболее характерными примерами гомогенного горения является горение смесей водорода, смесей оксида углерода или углеводородов с воздухом. Все параметры гомогенного горения проявляются и в процессах, в которых окислителем вместо кислорода выступают и другие газы, например, бром, фтор или хлор.

На практике не всегда является возможным полное предварительное перемешивание компонентов горючей смеси. Поэтому гомогенное горение зачастую происходит в комбинациях с другими видами горения.

Гетерогенное горение возникает в том случае, когда в процессе участвуют вещества в различном агрегатном состоянии, например, когда одно из реагирующих веществ находится в конденсированном состоянии, а другое поступает за счет диффузии из газовой среды. То есть гетерогенное горение происходит на поверхности раздела фаз и обязательным условием такого горения является очень высокая температура кипения или разложения конденсированного вещества. При несоблюдении этого условия процесс становится уже не полностью гетерогенным, поскольку из-за испарения конденсированного компонента процесс горения будет только частично проходить на поверхности конденсированного вещества и частично в объеме газовой смеси.

Наиболее характерным примером неполного гетерогенного горения является процесс горения каменного и древесного угля. Сгоранию углей предшествует их частичное разложение с выделением летучих газообразных углеводородов и водорода, которые сгорают в газовой фазе. Но благодаря высокой температуре поверхности угля объемные реакции протекают настолько близко от конденсированной поверхности, что данный процесс можно считать гетерогенным.

Действительно гетерогенным горением является горение тугоплавких нелетучих металлов, имеющих температуру плавления более 1000 К,

а температуру кипения более 2500 К, например, алюминия и бериллия. При горении на поверхности нелетучих металлов образуется плотная окисная пленка, которая хорошо сцепляется с поверхностью металла. В результате этого скорость диффузии паров металла через пленку затруднена, но под действием высоких температур и из-за большой разницы физико-химических свойств с металлом пленка трескается и обеспечивается доступ кислорода в зону горения.

Диффузионное и кинетическое горение. В целом время полного сгорания горючей среды τ_r зависит от времени τ_Φ , в течении которого устанавливается физический контакт между горючим веществом и окислителем, т. е. времени транспортировки кислорода к зоне горения, а также от времени τ_x в течении которого протекает сама химическая реакция:

$$\tau_r = \tau_\Phi + \tau_x. \quad (1.4)$$

В зависимости от соотношения τ_Φ и τ_x горение бывает диффузионным или кинетическим. При диффузионном горении газов пламя распространяется по мере смешивания горючего с окислителем в процессе горения. Смешивание компонентов горючей смеси происходит во фронте пламени за счет диффузии. Основным отличием диффузионного горения является то, что молекулы горючего газа и окислителя предварительно сближаются друг с другом, а только уж затем вступают во взаимодействие, т. е. образуют горение. В случае гетеродинного горения время диффузии кислорода τ_Φ во много раз превышает время протекания химической реакции τ_x . Следовательно, скорость горения определяется только скоростью диффузии.

Кинетическое горение может происходить только в предварительно перемешанных смесях горючего и окислителя. В зависимости от количества воздуха в газовой смеси и от способа его подачи горение газовых смесей можно разделить на следующие виды:

- горение однородной газовой смеси, когда сжигается предварительно подготовленная газовая смесь;
- диффузионное горение газов, возникающее при отдельной подаче в зону горения газа и воздуха;
- горение газовой смеси с недостаточным количеством воздуха, т. е. когда воздуха не хватает для полного сгорания газа.

В каждом из этих случаев факел может быть ламинарным или турбулентным.

Ламинарное и турбулентное горение. При ламинарном движении перемешивание газовой смеси с воздухом сравнительно медленно, потому что происходит за счет молекулярной диффузии. Длина факела при таком перемешивании большая, но максимальной она становится при подаче газа и воздуха отдельными струями.

Если же увеличить скорость истечения струй из сопел горелки, то можно заметить разрушение ламинарного пламени и образование турбулентного (рис. 3) [4]. При этом интенсивность процесса горения повышается за счет появления вихревой диффузии и пульсационной скорости, вызывающих перенос масс газа с разной скоростью и в различных направлениях. Смесеобразование при этом усиливается и ламинарный факел, пройдя через переходную область, переходит в турбулентный.

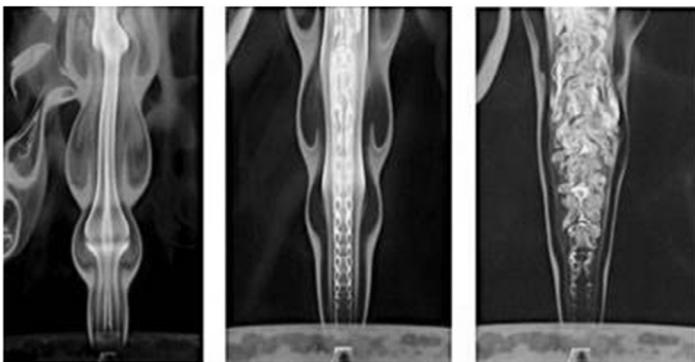


Рис. 3. Виды горения:

a – ламинарное; *b* – переходное; *в* – турбулентное

Газодинамический режим горения зависит от линейной скорости горючей смеси и характеризуется *критерием*, или *числом Рейнольдса*, показывающим отношение сил инерции и внутреннего трения в потоке. Определяется число Рейнольдса для газовой среды следующим образом:

$$\text{Re} = \frac{\rho v l}{\mu}, \quad (1.5)$$

где ρ – плотность газа, кг/м³;

v – линейная скорость газового потока, м/с

l – характерный размер потока, м;

μ – динамический коэффициент вязкости, Н·с/м².

Существует критическое значение числа Рейнольдса, при котором происходит переход горения из ламинарного режима в турбулентный. Так при $Re < Re_{кр}$ горение происходит в ламинарном режиме, при $Re > Re_{кр}$ возможно возникновение турбулентности. В численном выражении ламинарный режим наблюдается при $Re < 2300$, при $2300 < Re < 10000$ режим горения переходный, а при $Re > 10000$ имеет место турбулентное горение.

Дефлаграционное и детонационное горение. Существует два различных режима распространения кинетического горения в газовых смесях: медленное (или нормальное) горение и детонационное горение. При медленном горении газ сгорает во фронте пламени, скорость которого определяется только процессами переноса – теплопроводностью и диффузией. В этом случае нормальная скорость распространения пламени обычно бывает не более нескольких десятков метров в секунду. Горение с дозвуковой скоростью называется *дефлаграционным*. Но в некоторых условиях скорость пламени может достигать 5 км/с, такое явление называется *детонацией*.

Основное различие дефлаграционного и детонационного горений заключается в том, что в первом случае перемещающаяся зона химических превращений, а во втором по горючей смеси распространяется ударная волна, инициирующая реакцию горения, которое, в свою очередь, поддерживает движение ударной волны за счет выделяющегося при горении тепла.

1.2. Характеристики горения газов

В состав газообразного топлива входят как горючие, так и негорючие элементы. Именно различным составом горючих и негорючих компонентов, а также наличием примесей определяются физико-химические свойства газового топлива. К горючим компонентам относятся водород, углеводороды и оксид углерода, к негорючим – диоксид углерода, азот и кислород. Примеси газового топлива обычно включают в себя аммиак, сероводород, цианистые соединения, водяные пары, пыль, нафталин и др. Негорючие компоненты в совокупности с вредными примесями снижают теплофизические и эксплуатационные характеристики топлива.

Все горючие газы по своему происхождению подразделяются на природные и искусственные. Природные газы добываются из скважин газовых, нефтяных и газоконденсатных месторождений. Газы, добываемые на чисто газовых месторождениях, на 99 % могут состоять из метана с небольшим содержанием тяжелых углеводородов и негорючих примесей. В газах с нефтяных месторождений содержится наименьшее количество метана и значительное количество тяжелых углеводородов, таких как пропан и бутан. Газы с газоконденсатных месторождений помимо метана могут содержать до 25 % пентана, гексана, газового бензина и керосиновых фракций.

Основным горючим компонентом природных газов являются углеводороды предельного ряда, имеющие общую химическую формулу C_nH_{2n+2} , например, метан (CH_4), этан (C_2H_6), пропан (C_3H_8), бутан (C_4H_{10}) и т. д. Все предельные углеводороды имеют высокую теплоту сгорания, причем теплота сгорания тем выше, чем выше молекулярная масса углеводородов. Они не имеют цвета и запаха, поэтому перед подачей в сеть все природные газы одорируют, т. е. добавляют небольшое количество веществ, имеющих резкий запах. В целом предельные углеводороды нетоксичны, но при больших концентрациях могут оказывать слабое наркотическое действие. При скоплениях предельных углеводородов в помещениях более чем на 10 % от общего объема они способны вызвать удушье из-за нехватки кислорода.

Искусственные газы вырабатываются на заводах по переработке нефти, специальных газобензиновых заводах или получают как побочный продукт при сжигании жидких и твердых видов топлива, например, угля. Термическая переработка данных видов топлива основана на пирогенетическом разложении под воздействием температуры без доступа воздуха. В результате высокотемпературной перегонки на коксохимических, коксогазовых, газосланцевых и нефтеперерабатывающих заводах получается искусственный газы, горючую часть которых составляет 40...60 % водорода, 22...28 % метана и 8...16 % оксида углерода.

В отдельную группу можно выделить искусственные газы, получаемые в ходе ферментации органической биомассы без доступа воздуха. Данный метод получения искусственных газов возможен только в узких интервалах температур (33...35, 40...42 и 53...55 °C), при этом основным компонентом биогазов становится метан, содержание которого достигает 50...75 %.

В состав искусственных газов в значительном количестве входят непредельные углеводороды с общей химической формулой C_nH_{2n} , например, этилен (C_2H_4), пропилен (C_3H_6), бутилен (C_4H_8), имеющие свойства, сходные с предельными углеводородами.

В качестве газового топлива главным образом используются сжиженные углеводородные газы в виде смесей, состоящих из искусственного пропана, бутана и изобутана. В некоторых случаях в состав газовой смеси входят пропилен, бутилен и некоторые другие углеводороды. Основным источником получения сжиженных газов являются попутные нефтяные газы при их переработке. В жидком состоянии сжиженные газы удобно хранить и транспортировать, а в газообразном состоянии распределяются по сетям и сжигаются.

В целом горение газа характеризуется тепловым эффектом реакции, потребностью кислорода, объемом продуктов сгорания, температурой горения и самовоспламенения, пределами воспламеняемости и взрываемости, скоростью распространения пламени.

Теловой эффект определяет количество теплоты, выделяющееся при полном сгорании единицы количества топлива, например, 1 кмоль, 1 кг или 1 м^3 газа при нормальных физических условиях. В зависимости от единицы количества топлива различают молярную, массовую и объемную теплоту сгорания. Для газообразного топлива в теплотехнических расчетах обычно используется объемная теплота сгорания, но для сжиженного газа используют и массовую теплоту.

В описании реакций горения различают высшую и низшую теплоту сгорания. Низшая теплота сгорания Q_n в отличие от верхней теплоты сгорания Q_v не включает в себя теплоту, необходимую для конденсации водяных паров, приблизительно равную 2400 кДж/кг. Так как на практике при сжигании газа водяные пары не конденсируются, а удаляются вместе с продуктами сгорания, то все технические расчеты обычно ведутся по низшей теплоте сгорания. Данные по теплоте сгорания некоторых сухих газов приведены в табл. 2 [1].

Обычно в качестве газового топлива используется смесь газов. Для смеси горючих газов, как высшая, так и низшая теплота сгорания определяется соотношением [1]:

$$Q = r_1 Q_1 + r_2 Q_2 + \dots + r_n Q_n, \quad (1.6)$$

где r_1, r_2, \dots, r_n – объемные (молярные, массовые) доли компонентов смеси;

Q_1, Q_2, \dots, Q_n – теплота сгорания компонентов.

Таблица 2

Теплота сгорания сухих газов при 0 °С и нормальном давлении

Газ	Теплота сгорания					
	Молярная, кДж/кмоль		Массовая, кДж/кг		Объемная, кДж/м ³	
	высшая	низшая	высшая	низшая	высшая	низшая
Водород	286,06	242,90	141 900	120 080	12 750	10 790
Оксид углерода	283,17	283,17	10 090	10 090	12 640	12 640
Метан	880,90	800,90	55 546	49 933	39 820	35 880
Этан	1560,90	1425,70	52 019	47 415	70 310	64 360
Пропан	2221,40	2041,40	50 385	46 302	101 210	93 180
н-Бутан	2880,40	2655,00	51 344	47 327	133 800	123 570
Изобутан	2873,50	2648,30	51 222	47 208	132 960	122 780
н-Пентан	3539,10	3274,40	49 052	45 383	169 270	156 630
Этилен	1414,00	1333,50	50 341	47 540	63 039	59 532
Пропилен	2059,50	1937,40	48 944	46 042	91 945	88 493
Бутилен	2720,00	2549,70	48487	45450	121434	113830

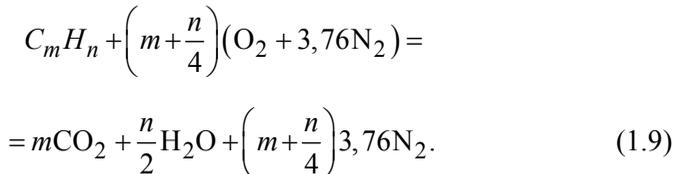
Если воспользоваться уравнениями, приведенными в табл. 1, можно составить уравнения, определяющие теплоту сгорания сложных газовых смесей [1]:

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{в}} = & 127,5\text{H}_2 + 126,4\text{CO} + 398\text{CH}_4 + 703\text{C}_2\text{H}_6 + \\
 & + 1012\text{C}_8\text{H}_8 + 1338\text{C}_4\text{H}_{10} + 1329\text{C}_4\text{H}_{10} + 1693\text{C}_5\text{H}_{12} + \\
 & + 630\text{C}_2\text{H}_4 + 919\text{C}_3\text{H}_6 + 1214\text{C}_4\text{H}_8; \quad (1.7)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{н}} = & 107,9\text{H}_2 + 126,4\text{CO} + 358,8\text{CH}_4 + 643\text{C}_2\text{H}_6 + \\
 & + 931,8\text{C}_8\text{H}_8 + 1235\text{C}_4\text{H}_{10} + 1227\text{C}_4\text{H}_{10} + 1566\text{C}_5\text{H}_{12} + \\
 & + 595\text{C}_2\text{H}_4 + 884\text{C}_3\text{H}_6 + 1138\text{C}_4\text{H}_8. \quad (1.8)
 \end{aligned}$$

Потребность реакции горения в кислороде и воздухе определяется исходя из объемного состава воздуха. Известно, что в сухом воздухе содержится 21,0 % кислорода и 79 % азота. Остальными составляющими воздуха при расчетах можно пренебречь. Следовательно, можно считать, что 1 м³ кислорода содержится в 4,76 м³ воздуха или что в воздухе на каждый 1 м³ приходится 3,76 м³ азота. Учитывая, что каж-

дый киломоль газа при нормальных условиях занимает объем равный 22,4 л, реакцию горения в обобщенном виде для любого углеводорода (уравнение (1.1)) можно записать в следующем виде [1]:



Объем сухого воздуха V_c (m^3/m^3), необходимый для горения сложных газов, рассчитывается по потребности в кислороде отдельных компонентов смеси по формуле [1]

$$\begin{aligned}
 V_c = 4,76/100 (0,5H_2 + 0,5CO + 2CH_4 + 3,5C_2H_6 + 5C_3H_8 + \\
 + 6,5C_4H_{10} + 3C_2H_4 + 4,5C_3H_6 + 6C_4H_8 - O_2). \quad (1.10)
 \end{aligned}$$

Объем расходуемого влажного воздуха за счет содержания водяных паров больше объема сухого воздуха и рассчитывается по формуле [1]

$$V_{вл} = V_c + 0,001244d_B V_c, \quad (1.11)$$

где d_B – влажность воздуха, $г/м^3$.

Если же химический состава газа неизвестен, то теоретический расход воздуха на реакцию горения V_T можно провести по низшей теплоте сгорания Q_H [1]:

$$V_T \approx Q_H / 3770. \quad (1.12)$$

На практике в конечной фазе горения молекулы топлива и окислителя могут быть настолько разделены массой образовавшихся продуктов сгорания и балласта, что не имеют возможности войти в контакт и прореагировать, несмотря на то, что их соотношение соответствует стехиометрическому балансу. Это явление называется *химическим недожогом*. Поэтому реальный расход воздуха V_B принимается всегда большим, чем теоретический расход, и определяется по формуле [1]

$$V_B = V_T \cdot \alpha, \quad (1.13)$$

где α – безразмерный коэффициент избытка воздуха, зависящий от вида топлива и от конструкции горелки или топки, определяющих качество смешивания топлива в реакционной зоне.

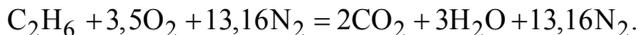
Таким образом, количества необходимых для горения газов кислорода и воздуха, подсчитанные по приведенным реакциям горения, будут соответствовать данным табл. 3 [1].

Таблица 3

Теоретическая потребность реакции горения в сухом кислороде и воздухе

Газ	Теоретическая потребность	
	Кислород, м ³	Воздух, м ³
Водород H ₂	0,5	2,38
Оксид углерода CO	0,5	2,38
Метан CH ₄	2,0	9,52
Этан C ₂ H ₆	3,5	16,66
Пропан C ₃ H ₈	5,0	23,80
Бутан C ₄ H ₁₀	6,5	30,94
Пентан C ₅ H ₁₂	8,0	38,08
Этилен C ₂ H ₄	3,0	14,28
Пропилен C ₃ H ₆	4,5	21,42
Бутилен C ₄ H ₈	6,0	28,56
Пентилен C ₅ H ₁₀	7,5	35,70
Ацетилен C ₂ H ₂	2,5	11,90

Объем продуктов сгорания газа рассчитывается по обобщенному уравнению реакции горения углеводородов 7 и по уравнению для расчета теоретического расхода воздуха 10. Например, уравнение реакции горения этана имеет следующий вид:



По значениям табл. 2 определяем, что низшая теплота сгорания этана равна 64 360 кДж/м³. Следовательно, в соответствии с уравнением 10 находим, что теоретический расход воздуха, необходимого для сгорания 1 м³ этана, составляет 17,071 м³. Не забывая о том, что реальный расход воздуха всегда больше теоретического, по количеству молей продуктов сгорания в реакции горения этана можно легко определить теоретический объем каждого образовавшегося компонента.

Кроме этого действительный объем продуктов сгорания газового топлива во влажном воздухе, зная содержание соответствующих компонентов в топливе, можно определить по следующим выражениям [8]:

– диоксид углерода

$$V_{\text{CO}_2} = 0,01[\text{CO}_2 + \text{CO} + \sum(mC_m\text{H}_n)]; \quad (1.14)$$

– водяной пар

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 0,01[(\text{H}_2 + \sum(0,5nC_m\text{H}_n))] + 1,24(d_{\text{Г}} + \alpha d_{\text{В}}V_{\text{В}}^{\text{T}}); \quad (1.15)$$

– азот

$$V_{\text{N}_2} = 0,01\text{N}_2 + 0,79\alpha V_{\text{В}}^{\text{T}}; \quad (1.16)$$

– кислород

$$V_{\text{O}_2} = 0,01\text{O}_2 + 0,21(\alpha - 1)V_{\text{В}}^{\text{T}}, \quad (1.17)$$

где $d_{\text{Г}}$ и $d_{\text{В}}$ – абсолютная влажность газа и воздуха соответственно, кг/м³;

α – коэффициент избытка кислорода;

$V_{\text{В}}^{\text{T}}$ – теоретический расход воздуха, м³/м³.

Суммарный объем сухих продуктов сгорания после конденсации водяных паров определяется по выражению [8]

$$V_{\text{пс}}^{\text{с}} = V_{\text{CO}_2} + V_{\text{N}_2} + V_{\text{O}_2}. \quad (1.18)$$

Если в формулах (1.15), (1.16) и (1.17) подставлять значение α , равное 1, т. е. соответствующее стехиометрической концентрации, то по выражению (1.18) можно определить теоретический объем сухих продуктов сгорания [8]:

$$V_{\text{пс}}^{\text{T}} = V_{\text{CO}_2} + V_{\text{N}_2}^{\alpha=1} + V_{\text{O}_2}^{\alpha=1}. \quad (1.19)$$

Результаты расчета объема продуктов сгорания некоторых газов, при их сгорании в сухом воздухе, приведены в табл. 4.

Объем продуктов сгорания при сжигании 1 м³ газа

Газ	Объем продуктов сгорания, м ³			
	Диоксид углерода	Водяной пар	Азот	Всего
Водород H ₂	–	1,0	1,88	2,88
Оксид углерода CO	1,0	–	1,88	2,88
Метан CH ₄	1,0	2,0	7,52	10,52
Этан C ₂ H ₆	2,0	3,0	13,16	18,16
Пропан C ₃ H ₈	3,0	4,0	18,80	25,80
Бутан C ₄ H ₁₀	4,0	5,0	24,44	33,44
Пентан C ₅ H ₁₂	5,0	6,0	30,08	41,08
Этилен C ₂ H ₄	2,0	2,0	11,28	15,28
Пропилен C ₃ H ₆	3,0	3,0	16,92	22,92
Бутилен C ₄ H ₈	4,0	4,0	22,56	30,56
Пентилен C ₅ H ₁₀	5,0	5,0	28,20	38,20
Ацетилен C ₂ H ₂	1,0	1,0	9,40	12,40

Температурой горения называется температура продуктов сгорания, образующихся при реакции горения. Так как в реальных условиях тепло, выделяющееся при горении, далеко не полностью уходит на разогрев продуктов сгорания, а уходит еще и на разогрев окружающей среды, излучение и диссоциацию, то в теплотехнике различают несколько температур горения газов: калориметрическую, теоретическую, действительную (или расчетную), а также жаропроизводительность.

Жаропроизводительностью $t_{ж}$ называют максимальную температуру продуктов полного сгорания газа в адиабатических условиях с коэффициентом избытка кислорода, равным 1, и при температуре газа и воздуха 0 °С. Понятие «жаропроизводительность» было введено Д.И. Менделеевым и является теоретическим, определяемым аналитически на основании расчетов объемов продуктов сгорания и через низшую теплоту сгорания газа [1]:

$$t_{ж} = \frac{Q_H}{\sum V c_p}, \quad (1.20)$$

где Q_H – низшая теплота сгорания газа, кДж/м³;

V – объем i -го компонента продуктов сгорания, образовавшихся при сгорании 1 м^3 газа, $\text{м}^3/\text{м}^3$;

c_p – средняя объемная теплоемкость i -го компонента продуктов сгорания при постоянном давлении и пределах температур от 0 до $t_{ж}$, $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{С})$

Так как теплоемкость газов с температурой изменяется, то жаропроизводительность определяется методом последовательных приближений. Для этого в качестве начального параметра берется значение жаропроизводительности природного газа, равное приблизительно $2000 \text{ }^\circ\text{С}$. Далее при коэффициенте избытка воздуха $\alpha = 1$ определяются объемы продуктов сгорания и находятся справочные значения их средней теплоемкости. Затем по формуле (1.20) рассчитывается жаропроизводительность газа. Если в результате расчетов значение жаропроизводительности окажется выше или ниже принятого, расчет повторяется для другой заданной температуры.

Значения жаропроизводительности некоторых наиболее распространенных газов при горении их в сухом воздухе приведены в табл. 5 [1].

Таблица 5

Жаропроизводительность газов при горении в сухом воздухе

Простой газ	$t_{ж}$, $^\circ\text{С}$	Сложный газ усредненного состава	$t_{ж}$, $^\circ\text{С}$
Водород	2235	Природный газовых месторождений	2040
Оксид углерода	2370	Природный 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	1670
Этилен	2284	Сжиженный	2115
Ацетилен	2620	Водяной	2210

Калориметрическая температура горения t_k определяется без учета потерь тепла на диссоциацию водяных паров и диоксида углерода, но с учетом фактической начальной температуры газа и воздуха.

Калориметрическая температура отличается от жаропроизводительности тем, что температура газа и воздуха, а также коэффициент

избытка воздуха принимаются по их действительным значениям. Рассчитывается t_k по формуле [1]

$$t_k = \frac{Q_H + q_{\text{физ}}}{\sum V c_p}, \quad (1.21)$$

где $q_{\text{физ}}$ – теплосодержание, или физическая теплота газа и воздуха, кДж/м³.

Физическая теплота, т. е. удельная объемная энтальпия воздуха и топлива, отсчитывается от температуры 0 °С. С учетом действительной потребности реакции во влажном воздухе $q_{\text{физ}}$ можно рассчитать по выражению [8]

$$q_{\text{физ}} = V_{\text{в}}^{\text{вл}} c'_{\rho_{\text{в}}} t_{\text{в}} + c'_{\rho_{\text{г}}} t_{\text{г}}, \quad (1.22)$$

где $V_{\text{в}}^{\text{вл}}$ – объем влажного воздуха, необходимого для сгорания топлива, м³;

$c'_{\rho_{\text{в}}}$, $c'_{\rho_{\text{г}}}$ – средняя объемная теплоемкость воздуха и газа при постоянном давлении в интервале температур от 0 °С до $t_{\text{в}}$, $t_{\text{г}}$ соответственно, кДж/м³;

$t_{\text{в}}$, $t_{\text{г}}$ – температура воздуха и газа перед сжиганием соответственно, °С.

С учетом данного выражения, формулу (1.21) можно записать в развернутом виде [8]:

$$t_k = \frac{Q_H 10^3 + V_{\text{в}}^{\text{вл}} c'_{\rho_{\text{в}}} t_{\text{в}} + c_{\rho_{\text{г}}} t_{\text{г}}}{V_{\text{CO}_2} c'_{\rho_{\text{CO}_2}} + V_{\text{H}_2\text{O}} c'_{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} + V_{\text{N}_2} c'_{\rho_{\text{N}_2}} + V_{\text{O}_2} c'_{\rho_{\text{O}_2}}}, \quad (1.23)$$

где $V_{\text{H}_2\text{O}}$, V_{CO_2} , V_{N_2} , V_{O_2} – действительный объем продуктов сгорания во влажном воздухе, подаваемом с необходимым избытком, м³/м³;

$c'_{\rho_{\text{в}}}$, $c_{\rho_{\text{г}}}$, $c'_{\rho_{\text{CO}_2}}$, $c'_{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}$, $c'_{\rho_{\text{N}_2}}$, $c'_{\rho_{\text{O}_2}}$ – средняя объемная теплоемкость воздуха, газа, двуокиси углерода, водяных паров, азота и кислорода при постоянном давлении соответственно, кДж/м³.

Следует отметить, что сжиженные и природные газы не подогреваются перед сжиганием в тепловых установках, а их объем (по сравнению с объемом воздуха) незначителен. Поэтому второе слагаемое в выражении (1.22), т. е. энтальпию топлива, при расчетах можно не учитывать. Но при сжигании доменных, генераторных и других газов, имеющих низкую теплоту сгорания, особенно при их предварительном подогреве перед сжиганием, энтальпия топлива довольно значительно влияет на калориметрическую температуру горения и должна учитываться при расчетах.

Рассчитанные значения калориметрической температуры горения природного газа, в зависимости от коэффициента избытка сухого воздуха α и от его температуры, приведены в табл. 6 [1].

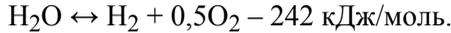
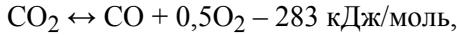
Таблица 6

Калориметрическая температура горения природного газа

Коэффициент избытка воздуха α	Температура сухого воздуха, °С								
	20	100	200	300	400	500	600	700	800
0,5	1380	1430	1500	1545	1680	1680	1740	1810	1860
0,6	1610	1650	1715	1780	1840	1900	1960	2015	2150
0,7	1730	1780	1840	1915	1970	2040	2100	2200	2250
0,8	1880	1940	2010	2060	2130	2200	2260	2330	2390
0,9	1980	2030	2090	2150	2220	2290	2360	2420	2500
1,0	2050	2120	2200	2250	2320	2385	2450	2510	2560
1,2	1810	1860	1930	2000	2070	2140	2200	2280	2350
1,4	1610	1660	1740	1800	1870	1950	2030	2100	2160
1,6	1450	1510	1560	1640	1730	1800	1860	1950	2030
1,8	1320	1370	1460	1520	1590	1670	1740	1830	1920
2,0	1220	1270	1360	1420	1490	1570	1640	1720	1820

Теоретической температурой горения t_r называется максимальная температура, до которой могут быть нагреты продукты сгорания при частичной диссоциации диоксида углерода и водяных паров.

Теоретическая температура определяется аналогично калориметрической, но необходимо вносить поправку на то, что реакции диссоциации являются эндотермическими, т. е. поглощающими теплоту. Действительно:



Диссоциация наступает только на высоких температурах, и поэтому до 1600 °С теоретическая температура принимается равной калориметрической. При более высоких температурах из-за диссоциации происходит довольно существенное снижение температуры в зоне горения.

Определить теоретическую температуру можно по формуле [1]

$$t_{\Gamma} = \frac{(Q_{\text{H}} + q_{\text{физ}} - q_{\text{дис}})}{\sum V c_p}, \quad (1.24)$$

где $q_{\text{физ}}$ – суммарные затраты теплоты на диссоциацию CO_2 и H_2O , кДж/м³;

$\sum V c_p$ – сумма произведений объема и средней теплоемкости продуктов сгорания с учетом диссоциации на 1 м³ газа.

Точные расчеты, учитывающие затраты теплоты на диссоциацию и процесс синтеза NO довольно сложны, поэтому в основном расчеты теоретической температуры проводятся по упрощенной методике. Основывается данная методика на том, что энтальпии частично диссоциированных и недиссоциированных продуктов близки по значению, так как увеличение объема продуктов сгорания за счет диссоциации всегда компенсируется большой теплоемкостью недиссоциированных газов. Поэтому теоретическую температуру горения можно рассчитать по формуле [8]

$$t_{\Gamma} = \frac{Q_{\text{H}} 10^3 + V_{\text{B}}^{\text{ВЛ}} c'_{\rho_{\text{B}}} t_{\text{B}} + c'_{\rho_{\Gamma}} t_{\Gamma} - (\alpha 108,0 V_{\text{H}_2\text{O}} + b 126,4 V_{\text{CO}_2})}{V_{\text{CO}_2} c'_{\rho_{\text{CO}_2}} + V_{\text{H}_2\text{O}} c'_{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} + V_{\text{N}_2} c'_{\rho_{\text{N}_2}} + V_{\text{O}_2} c'_{\rho_{\text{O}_2}}}, \quad (1.25)$$

где $V_{\text{B}}^{\text{ВЛ}}$ – объем влажного воздуха, необходимого для сгорания, м³;

$V_{\text{H}_2\text{O}}$, V_{CO_2} , V_{N_2} , V_{O_2} – действительный объем продуктов сгорания во влажном воздухе, подаваемом с необходимым избытком, м³/м³;

$c'_{\rho_{\text{B}}}$, $c'_{\rho_{\Gamma}}$, $c'_{\rho_{\text{CO}_2}}$, $c'_{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}$, $c'_{\rho_{\text{N}_2}}$, $c'_{\rho_{\text{O}_2}}$ – средняя объемная теплоемкость воздуха, газа, двуокиси углерода, водяных паров, азота и кислорода соответственно, кДж/м³;

t_B, t_T – температура воздуха и газа перед сжиганием соответственно, °С;

α и b – степень диссоциации водяных паров и диоксида углерода по отношению к их исходному количеству, образующемуся в результате реакции горения, %.

Следует учитывать, что степень диссоциации водяных паров и двуокиси углерода с ростом температуры и уменьшением из парциального давления растет. Поэтому влияние диссоциации на разницу значений калориметрической и теоретической температур заметно лишь при температурах выше 1600 °С.

Для сравнения калориметрической и теоретической температуры в табл. 7 приведены их значения при горении природного газа в воздухе с $t = 0$ °С и влажностью 1 % в зависимости от коэффициента избытка воздуха [1].

Т а б л и ц а 7

Калориметрическая и теоретическая температуры горения природного газа

α	$t_K, ^\circ\text{C}$	$t_T, ^\circ\text{C}$
1,0	2010	1920
1,02	1990	1900
1,03	1970	1880
1,05	1940	1870
1,06	1920	1860
1,08	1900	1850
1,10	1880	1840
1,12	1850	1820
1,14	1820	1790
1,16	1800	1770
1,18	1780	1760
1,20	1760	1750

Действительной (или расчетной) температурой горения t_D называется температура продуктов сгорания, которой они достигают в реальных условиях в самой горячей точке факела.

Действительная температура всегда ниже теоретической и зависит от потерь теплоты в окружающую среду. Действительные усредненные температуры горения газов в топках определяются по уравнению

теплового баланса или приближенно по калориметрической или теоретической температуре горения с введением специальных поправочных пирометрических коэффициентов η . Данные коэффициенты установлены экспериментально и составляют:

- для термических и нагревательных печей с термоизоляцией – от 0,75 до 0,85;
- для герметичных печей без термоизоляции – от 0,70 до 0,75;
- для экранированных топок котлов – от 0,60 до 0,75.

С учетом пирометрического коэффициента действительную теплоту рассчитывают по формуле [1]

$$t_d = t_T \eta. \quad (1.26)$$

Температуры воспламенения и самовоспламенения имеют между собой настолько расплывчатую разницу, что необходимо данному вопросу уделить особое внимание. Чтобы легче понять нюансы, различающие эти два понятия, необходимо вспомнить, что любое топливо сгорает только в газообразном состоянии. Но если газ уже и есть это состояние, то жидкое и твердое топливо предварительно необходимо нагреть каким-либо источником до начала активного испарения горючего вещества. В зависимости от вида топлива время подобного предварительного подогрева существенно различается. Так, летучие жидкости, такие как бензин, спирт или эфир, испаряются и воспламеняются так же быстро, как и газ. Более тяжелые жидкости, например, мазут или масла, требуют уже более длительного воздействия источника до начала горения. И достаточно продолжительный предварительный нагрев нужен для твердого топлива. Таким образом, энергию, необходимую для возникновения реакции горения, следует разделить на энергию, необходимую для предварительного испарения горючего вещества и на энергию, необходимую непосредственно для активизации самой реакции горения, т. е. инициирования цепного механизма. Исходя из этого, можно определить, что *температура воспламенения* является минимальной температурой вещества, при котором оно выделяет горючие пары и газы с такой скоростью, что при воздействии на них источника зажигания наблюдается воспламенение [8]. Источник зажигания в этом случае сообщает энергию активации уже выделившимся парам горючего вещества

А *температура самовоспламенения* показывает минимальную температуру, при которой в газозвоздушной смеси начинается самопроизвольное горение без внешнего подвода теплоты. То есть темпе-

ратура самовоспламенения – это та температура, которая требуется непосредственно для активации реакции горения.

При сжигании газообразного топлива, находящегося уже в газообразном состоянии (и поэтому не требующего испарения), значения температур воспламенения и самовоспламенения совпадают, и любое инициирующее воздействие сразу вызывает его воспламенение. Поэтому термин «температура самовоспламенения» для газа более точен и является основной его характеристикой.

Температура самовоспламенения не является постоянной для определенного газа. Ее значение зависит от таких факторов, как процентное содержание газа в смеси, степень однородности смеси, размеры и форма сосуда, в котором смесь нагревается, быстрота и способ нагрева, давление в смеси. Учет всех этих факторов при определении температуры самовоспламенения довольно сложен, и поэтому на практике пользуются экспериментальными данными, приведенными в табл. 8 [1].

Т а б л и ц а 8

Температуры самовоспламенения некоторых газов и паров в смеси с воздухом при атмосферном давлении

Газ	Температура самовоспламенения, °С	Газ	Температура самовоспламенения, °С
Водород	530	Этилен	455
Оксид углерода	610	Пропилен	455
Метан	650	Бутилен	455
Этан	510	Ацетилен	335
Пропан	500	Сероводород	290
Бутан	429	Коксовый газ	560

Пределы воспламеняемости и взрываемости показывают минимальное и максимальное количество газа в смеси, при котором смесь при зажигании способна воспламениться, а пламя самопроизвольно без притока тепла извне распространяться по смеси. Эти же пределы соответствуют и условиям взрываемости газозводушных смесей.

Если количество газа в смеси ниже нижнего предела воспламеняемости, то смесь гореть и взрываться не будет, так как выделяющейся вблизи источника зажигания теплоты будет недостаточно для подогрева следующих слоев смеси до температуры воспламенения. Если же содержание газа в смеси превышает верхний предел воспламеняемости, то количества воздуха в смеси будет недостаточно для полного сгорания газа.

Пределы воспламеняемости для наиболее распространенных газов в смеси с кислородом и воздухом приведены в табл. 9 и 10 соответственно [1].

Таблица 9

Пределы воспламеняемости газов в смеси с кислородом

Газ	Содержание газа в газокислородной среде при пределах воспламеняемости, %		Газ	Содержание газа в газокислородной среде при пределах воспламеняемости, %	
	нижнем	верхнем		нижнем	верхнем
Водород	4,0	94,0	Изобутан	1,7	49,0
Метан	5,0	6,0	Этилен	3,0	80,0
Этан	3,0	56,0	Пропилен	2,0	53,0
Пропан	2,2	55,0	Ацетилен	2,5	89,0

Таблица 10

Пределы воспламеняемости газов в смеси с воздухом

Газ	Содержание газа в газозвушной смеси, %			
	При пределах воспламеняемости		При стехиометрическом составе смеси	При составе смеси, дающем максимальное давление взрыва
	нижнем	верхнем		
Водород	4,0	75,0	29,5	32,3
Метан	5,0	15,0	9,5	9,8
Этан	3,2	12,5	5,68	6,28
Пропан	2,3	9,5	4,04	4,60
Изобутан	1,8	8,4	3,14	—
Этилен	3,0	16,0	6,5	8,0
Пропилен	2,4	10,0	4,5	5,1
Ацетилен	2,5	80,0	7,75	14,5

Пределы воспламеняемости сложных горючих газов, при условии, что они не содержат балластных примесей, определяются по правилу аддитивности [1]:

$$L_T = (r_1 + r_2 + \dots + r_n) / (r_1 / l_1 + r_2 / l_2 + \dots + r_n / l_n), \quad (1.27)$$

где L_T – нижний или верхний предел воспламеняемости сложных газов, %;

r_1, r_2, \dots, r_n – содержание компонентов в сложном газе, %;

l_1, l_2, \dots, l_n – нижние или верхние пределы воспламеняемости отдельных компонентов.

Если же сложные газы содержат балластные примеси, то пределы воспламеняемости могут быть определены по формуле [1]

$$L_{\text{Г}} = L_{\text{Г}} [1 + \text{Б} / (1 - \text{Б})100] / [100 + L_{\text{Г}} \text{Б} / (1 - \text{Б})], \quad (1.28)$$

где $L_{\text{Г}}$ – верхний и нижний пределы воспламеняемости смеси с балластными примесями, %;

$L_{\text{Г}}$ – верхний и нижний пределы воспламеняемости горючей смеси, %;

Б – количество балластных примесей, доли единицы.

Для расчета коэффициента избытка воздуха, соответствующего верхнему и нижнему пределу воспламеняемости, необходимо воспользоваться формулой [1]

$$\alpha = (100 / L - 1)(1 / V_{\text{T}}), \quad (1.29)$$

где L – верхний или нижний предел воспламеняемости;

V_{T} – теоретический расход воздуха, $\text{м}^3/\text{м}^3$.

Давление, возникающее при взрыве газозооушной смеси с достаточным приближением, можно определить по следующим формулам [1]:

– для стехиометрического соотношения простого газа с воздухом

$$P_{\text{ВЗ}} = P_{\text{Н}}(1 + \beta t_{\text{К}})(m / n); \quad (1.30)$$

– для любого соотношения сложного газа с воздухом

$$P_{\text{ВЗ}} = P_{\text{Н}}(1 + \beta t_{\text{К}}) V_{\text{ВЛПС}} / (1 + \alpha V_{\text{T}}), \quad (1.31)$$

где $P_{\text{ВЗ}}$ – давление, возникающее при взрыве, МПа;

$P_{\text{Н}}$ – начальное давление газовой смеси до взрыва, МПа;

β – коэффициент объемного расширения газа, численно равный 0,00366;

$t_{\text{К}}$ – калориметрическая температура горения, °С;

m – число молей после взрыва, рассчитываемое по реакции горения газа в воздухе;

n – число молей, участвующих в реакции горения до взрыва;

$V_{\text{ВЛПС}}$ – объем влажных продуктов сгорания на 1 м^3 газа, м^3 .

Скоростью распространения пламени называется скорость распространения фронта пламени по горючей смеси. Данное перемещение обусловлено тем, что холодная горючая смесь перед фронтом пламени за счет теплопроводности и диффузии в нее раскаленных продуктов сгорания разогревается до температуры самовоспламенения. Наблюдать за процессом горения в неподвижной среде можно в прозрачной горизонтальной трубке. В этом случае можно увидеть тонкую пламенную зону, перемещающуюся вдоль трубки в направлении к несгоревшей смеси. Линейная скорость перемещения фронта пламени по однородной горючей среде называется *равномерной скоростью распространения пламени*. Зависит равномерная скорость от свойств газа и его содержания в горючей смеси. Так, с уменьшением концентрации горючего газа в газозудушной смеси уменьшается и скорость распространения пламени в данной смеси. При определенном для каждой смеси составе выделившегося в зоне горения тепла уже будет недостаточно для разогрева последующих прилегающих к фронту пламени слоев, и пламя перестанет распространяться. Аналогичное состояние в газозудушной смеси возникает и при чрезмерном увеличении содержания горючего газа в смеси. Из-за недостатка кислорода распространение пламени станет также невозможным. Таким образом, минимальное значение равномерной скорости возникает при нижних и верхних пределах воспламенения газов, а максимальное – при определенном соотношении газа и воздуха в смеси. Данные о значениях максимальной скорости равномерного распространения пламени в газозудушных смесях приведены в табл. 11 [6].

Таблица 11

Максимальные скорости равномерного распространения пламени в смесях различных газов с воздухом

Газ	Максимальная равномерная скорость распространения пламени в трубке диаметром 25,4 мм, см/с	Содержание газа в смеси, обладающей максимальной равномерной скоростью, % по объему
Водород	485	38,5
Оксид углерода	125	45,0
Метан	67	9,8
Этан	86	6,5
Пропан	82	4,6
Бутан	82	3,6
Пентан	82	2,9
Этилен	142	7,1

Пламя в горючей смеси распространяется с равномерной скоростью только при зажигании смеси у открытого конца трубки, в которой находится смесь. При горении в закрытых трубках пламя распространяется с постоянно возрастающей скоростью из-за сжатия газовой смеси перед фронтом пламени. Следовательно, равномерная скорость распространения пламени не может являться физико-химической константой горючей смеси.

Для сравнительной характеристики горючих свойств газов введено понятие *нормальной скорости распространения пламени*, которое показывает скорость перемещения фронта относительно несгоревшего газа в направлении, перпендикулярном его поверхности [7].

Для лучшего понимания, что такое нормальная скорость распространения пламени, приведен рис. 4 [8].

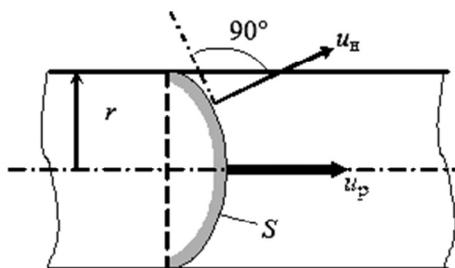


Рис. 4. К понятию нормальной скорости распространения пламени

При горении толщина фронта пламени всегда мала, например, для смеси природных газов с воздухом она составляет 0,5...0,6 мм. С увеличением диаметра трубки становятся более интенсивными конвективные потоки, что приводит к развитию завихрений в предпламенной зоне. И интенсификация конвективных потоков, и завихрения приводят к искривлению и растянутости фронта пламени. Поверхность фронта при этом увеличивается пропорционально скорости распространения пламени.

Для определения нормальной скорости распространения пламени действительный фронт пламени необходимо считать плоским и равным поперечному сечению канала. При этом плоскость фронта пламени располагается перпендикулярно его оси. Тогда нормальную скорость распространения пламени u_n можно определить по выражению [8]

$$u_n = u_p \frac{\pi r^2}{S}, \quad (1.32)$$

где u_p – равномерная скорость распространения пламени, м/с;

r – диаметр канала, м;

S – фактическая площадь поверхности искривленного фронта пламени, м².

Выражение (1.32) показывает, чем больше S , тем меньше u_n , а так как поверхность искривленного фронта пламени всегда больше геометрической поверхности поперечного сечения канала, то, следовательно, нормальная скорость распространения пламени всегда меньше равномерной скорости его распространения. Например, нормальная скорость горения метана в трубке диаметром 5 см в 3...6 раз меньше равномерной скорости распространения пламени.

Значения нормальной скорости распространения пламени для чистых газов в смеси с воздухом для стехиометрических концентраций и для концентраций с максимальной скоростью распространения при температуре 20 °С и нормальном давлении приведены в табл. 12 [8].

Т а б л и ц а 12

Значения максимальной нормальной скорости распространения пламени в газовой среде

Газ	Содержание газа в газовой смеси, %		Максимальная нормальная скорость распространения пламени, м/с	
	Стехиометрическая смесь	Смесь с максимальной скоростью распространения пламени	Для стехиометрической смеси	Для смеси с максимальной скоростью распространения пламени
Водород	29,5	42,0	1,6	2,67
Оксид углерода	29,5	43,0	0,3	0,42
Метан	9,5	10,5	0,28	0,37
Этан	5,68	6,3	0,32	0,40
Пропан	4,04	4,3	0,31	0,38
Этилен	6,56	7,0	0,50	0,63
Пропилен	4,47	4,8	0,37	0,44
Бутилен	3,38	3,7	0,38	0,43
Ацетилен	7,75	10,0	1,0	1,35

Нормальная скорость распространения, так же, как и равномерная скорость, имеет свои максимумы, которые аналогично зависят от состава горючей смеси. Графики зависимости нормальной скорости от содержания горючего газа в смеси с азотом приведены на рис. 5 [6].

Рис. 5. Зависимость нормальной скорости распространения пламени от состава смеси:

1 – водород; 2 – оксид углерода; 3 – метан; 4, 5 – точки, соответствующие стехиометрическому составу горючего для H_2 и CO (точка 4) и метана (точка 5)



Для сложных топлив максимальные скорости распространения пламени определяются по принципу аддитивности. Концентрацию газов в сложном топливе, соответствующую максимальной нормальной скорости, можно представить в виде

$$C^{\max} = \frac{r_1 + r_2 + \dots + r_n}{\frac{r_1}{C_1^{\max}} + \frac{r_2}{C_2^{\max}} + \dots + \frac{r_n}{C_n^{\max}}} = \frac{\sum_{i=1}^n r_i}{\sum_{i=1}^n \frac{r_i}{C_i^{\max}}}, \quad (1.33)$$

где r_i – содержание отдельных компонентов в составе газообразного топлива при их сумме 100 %, %;

C_i^{\max} – содержание отдельных компонентов в сложном газе, соответствующее максимальному значению нормальной скорости распространения пламени.

Тогда значение максимальной нормальной скорости распространения пламени в сложном газе можно рассчитать по выражению [8]

$$u_H^{\max} = \frac{\frac{r_1}{C_1^{\max}} u_{H1} + \frac{r_2}{C_2^{\max}} u_{H2} + \dots + \frac{r_n}{C_n^{\max}} u_{Hn}}{r_1 + r_2 + \dots + r_n} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{r_i}{C_i^{\max}} u_{Hi}}{\sum_{i=1}^n r_i}, \quad (1.34)$$

где u_{hi} – максимальное значение нормальной скорости распространения пламени для отдельных компонентов сложного газа в смеси с воздухом, м/с.

Следует иметь в виду, что выражения (1.33) и (1.34) справедливы лишь в том случае, когда все компоненты сложного газа имеют одинаковую химическую природу, например, как природные и сжиженные газы. Для смесей природных и искусственных газов данные выражения дают лишь приближенный результат. Кроме того, они непригодны и для газов, содержащих большое количество балластных примесей, например, азота и двуокиси углерода. Для балластных газов нормальную скорость распространения при известном содержании N_2 и CO_2 следует рассчитывать по выражению [8]

$$u_H^{\text{бал}} = u_H^{\text{max}} (1 - 0,01N_2 - 0,012CO_2). \quad (1.35)$$

На скорость распространения пламени значительно влияет предварительный разогрев горючей смеси. Чем выше температура смеси, тем выше скорость распространения пламени. Экспериментально установлено, что скорость и абсолютная температура находятся в квадратичной зависимости [8]:

$$u_H^{T_2} = u_H^{293} \left(\frac{T_2}{293} \right)^2. \quad (1.36)$$

Значение u_H^{293} берется для 20 °С из табл. 12.

Следует помнить, что равномерное распространение пламени возможно лишь в трубке небольшой длины и при постоянном давлении, приближенном к атмосферному. В длинных трубках распространение пламени в некоторых газах довольно быстро станет детонационным со сверхзвуковой скоростью горения. Обычно детонация возникает в газах, имеющих высокие скорости распространения пламени. При этом детонация возможна только при определенных концентрационных пределах, которые обычно несколько уже, чем концентрационные пределы воспламенения этих газов (табл. 13).

В целом на величину нормальной скорости распространения пламени оказывают влияние пять факторов:

- начальная температура смеси (при низких температурах нормальная скорость распространения пламени пропорциональна квадрату абсолютной температуры горючей смеси);

**Концентрационные пределы воспламенения
и детонации некоторых газов**

Газ	Концентрационные пределы воспламенения		Концентрационные пределы детонации	
	нижний	верхний	нижний	верхний
Водород	4,0	75,0	15	90
Пропан	2,3	9,5	3,2	3,7
Изобутан	1,8	8,4	2,8	3,1

- температура огневых стенок канала (холодные стенки обрывают цепные реакции и тормозят реакцию горения);
- давление (при увеличении давления нормальная скорость распространения пламени уменьшается);
- состав смеси (нормальная скорость распространения пламени имеет максимальное значение, если состав смеси близок к стехиометрическому);
- диаметр канала (для каждой горючей смеси существует свое критическое значение диаметра канала, меньше которого горение уже невозможно).

Критическое значение диаметра огневого канала можно рассчитать по формуле

$$d_{кр} = \frac{46a_{см}}{U_H}, \quad (1.37)$$

где $a_{см}$ – коэффициент температуропроводности горючей смеси, характеризующий скорость выравнивания температуры вещества в неравновесных тепловых процессах;

U_H – нормальная скорость распространения пламени.

В данном разделе рассматривалась скорость распространения пламени только в неподвижной газозооушной смеси. На практике горение газовых смесей в основном происходит в устройствах типа горелка, где пламя распространяется по движущейся струе горючей смеси. Закономерности распространения пламени в подвижной среде рассмотрены ниже.

1.3. Виды и режимы горения газов

Диффузионное и кинетическое горение

Диффузионным считается горение неоднородной смеси, когда горючие газы и окислитель предварительно не перемешаны.

При диффузионном горении процессы смешивания горючих газов с окислителем и само горение происходят одновременно. Скорость

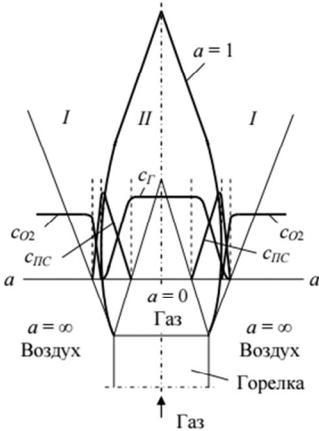


Рис. 6. Схема диффузионного пламени:

I – внешняя зона смешения (продукты сгорания + воздух); II – внутренняя зона смешения (продукты сгорания + газообразное топливо); C_G – концентрация горючего газа; C_{O_2} – концентрация кислорода; $C_{Пс}$ – концентрация продуктов сгорания

Факел пламени окружен воздухом, где $\alpha = \infty$. Между двумя этими областями находится область смешения, в которую из наружного воздуха диффундирует кислород, а изнутри газ. Концентрации газа, кислорода, а также продуктов сгорания на рисунке представлены в произвольном сечении а-а. Так, концентрация кислорода в окружающем воздухе постепенно снижается по мере приближения к фронту пламени, а концентрация газа снижается в противоположном направлении, т. е. от

химических превращений и, соответственно, интенсивность горения при этом лимитируется только процессом смешивания горючего и окислителя. Во фронте пламени они всегда находятся в стехиометрическом соотношении, которое не изменяется в зависимости от соотношения реальных притоков горючего и окислителя в зону горения. Концентрация кислорода в окружающем воздухе составляет 21 %, стехиометрическая концентрация кислорода во время горения всегда гораздо меньше. Именно эта разница концентраций и определяет диффузию кислорода. С уменьшением разницы, например, при выгорании кислорода в замкнутых объемах, скорость диффузии уменьшается и при концентрации кислорода 14–16 % горение прекращается.

Упрощенная схема диффузионного открытого пламени показана на рис. 6 [2].

На начальном участке пламени находится поток чистого газа, имеющий коэффициент избытка кислорода $\alpha = 0$.

невозмущенного ядра к поверхности пламени. При этом фронт пламени автоматически устанавливается там, где находится стехиометрическое соотношение между концентрациями газа и кислорода воздуха.

Зона смещения между областями чистого газа и чистого воздуха поверхностью $\alpha = 1$ делится на внутреннюю и внешнюю зоны. Во внутренней находятся газ и уже образовавшиеся продукты сгорания, а во внешней – смесь воздуха и продуктов сгорания. Через наружную и внутреннюю зоны к фронту пламени навстречу друг другу будут двигаться два диффузионных потока: кислорода и газа. Кстати, именно эти два диффузионных потока обеспечивают остроконечную форму пламени. Дело в том, что газ двигается по оси пламени, а кислороду приходится преодолевать самую толстую часть зоны смещения. За то время, пока кислород преодолевает зону смещения, газ успевает пройти максимальное расстояние, как бы источаясь от взаимодействия внешних слоев газового потока с кислородом.

При диффузионном горении из-за некоторой неоднородности горючей смеси горение во фронте пламени часто не заканчивается, при этом образуются продукты неполного сгорания, переходящие во внешнюю зону I. В данной зоне они так же догорают не полностью, так как во внешней зоне находятся уже низкотемпературные области факела и далеко не все продукты сгорания могут здесь гореть. Поэтому процесс сжигания газа в открытом факеле обычно сопровождается копотью, т. е. некоторой химической неполнотой сгорания.

Особенностями диффузионного горения являются:

- устойчивость пламени при изменении тепловой мощности;
- постоянство температур по всей высоте пламени;
- возможность распространения пламени по большим поверхностям;
- компактность горелок;
- значительная высота пламени;
- неизбежность пиролизических процессов, приводящих к образованию большого количества сажи;
- стабильность пламени сохраняется не при всех значениях скоростей потока газа;
- скорость отрыва пламени зависит от свойств газа и условий его сжигания.

Если же время физической фазы гораздо меньше, чем время химической реакции, – горение становится *кинетическим*. При кинетическом горении пламя перемещается уже по предварительно переме-

шанной горючей смеси и скорость этого горения определяется только кинетикой окислительно-восстановительной реакции. В подготовленной горючей смеси всегда имеется некоторый избыток кислорода. Благодаря этому сгорание смеси происходит в виде прозрачного короткого факела без образования в пламени частиц сажи. Количество кислорода в смеси характеризуется *коэффициентом избытка первичного кислорода* α_1 . При кинетическом горении значения α_1 обычно составляют 1,02...1,05.

При уменьшении концентрации первичного кислорода в горючей смеси кинетическое горение происходит только в начальной стадии. После использования всего первичного кислорода оставшиеся газы и продукты неполного сгорания горят за счет внешней диффузии вторичного кислорода, и при $\alpha_1 = 0$ начинается диффузионное горение. При $\alpha_1 < 1$ скорости протекания физической и химической стадий соизмеримы и горение протекает в промежуточной области, где на его скорость влияют как физические, так и химические факторы. У факела пламени в этой области видны два фронта горения: внутренний и наружный. Внутренний фронт горения возникает за счет первичного кислорода, а наружный – за счет его диффузии из окружающей среды. Общая высота пламени при таком горении возрастает, а температура немного снижается. Устойчивость пламени, а также его прозрачность зависят от количественного содержания первичного кислорода в смеси: чем выше количество кислорода, тем ниже устойчивость пламени, больше его прозрачность, и наоборот. Именно такой коэффициент α_1 обеспечивают все газовые аппараты с инжекционными горелками. В зависимости от вида используемого при горении газа, данные горелки обеспечивают такое содержание первичного кислорода в воздухе, при котором в пламени отсутствуют сажистые частицы и обеспечивается стабильность горения при изменении тепловой мощности в любых необходимых пределах.

Все пожары представляют собой диффузионное горение. Примером кинетического горения является горение химически однородной горючей среды, например, пламя в горелке, где молекулы горючего вещества перемешаны с молекулами окислителя и не требуется времени на образование горючей смеси. Обычно из-за высокой температуры горение таких смесей носит взрывной характер, т. е. происходит мгновенно. В зависимости от движения горючей смеси кинетическое горение бывает ламинарным и турбулентным.

Распространение пламени в ламинарном потоке

В большинстве случаев сжигания газов фронт пламени должен не перемещаться, а занимать устойчивое положение в том пространстве, где должно происходить горение. Теоретически фронт пламени можно остановить, если поток газовой смеси движется навстречу пламени со скоростью, равной нормальной скорости распространения пламени. Именно так осуществляют стабилизацию пламени различные горелки.

Регулируя в горелках подачу потоков воздуха и газа, можно добиться равномерности скоростей распространения фронта пламени U_H и скорости потока $W_{\text{пот}}$, фронт пламени при этом располагается перпендикулярно оси потока. Выполнение данного условия, т. е. $W_{\text{пот}} = U_H$, является условием стабилизации пламени. Если же скорость потока $w_{\text{пот}}$ становится больше, чем скорость распространения пламени u_H , – происходит отрыв пламени; при $W_{\text{пот}} < U_H$ пламя проскакивает внутрь горелки, и в обоих случаях стабильность горения нарушается.

Закономерности распространения и стабилизации пламени проще всего рассматривать на примере горелки Бунзена (рис. 7) [2].

В горелке данного типа из устья радиусом R выходит газозвушная смесь с коэффициентом избытка воздуха α , равным $0,5 \dots 0,6$. Пламя горелки состоит из двух конусов: внутреннего (1 на рис. 7) и внешнего (2 на рис. 7). Во внутреннем конусе находится чистый газ, вытекающий из источника, здесь же происходит выгорание части горючего, обеспеченного первичным воздухом. Внутренний конус более ярко очерчен и имеет зеленовато-голубой цвет. Во внешнем конусе газы и продукты неполного сгорания из внутреннего конуса смешиваются с вторичным воздухом, и происходит их догорание. Так как эти процессы носят диффузионный характер, то внешний конус имеет размытые границы.

Поток смеси движется ламинарно, т. е. без перемешивания и пульсаций, с достаточно малой скоростью. Поле скоростей при этом имеет

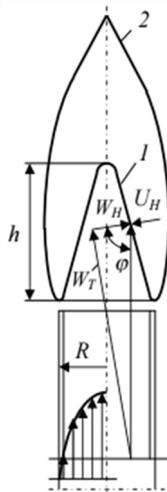


Рис. 7. Схема пламени на горелке Бунзена:

- 1 – внутренний конус;
- 2 – наружный конус

параболический характер, когда максимальная скорость потока достигается в его центральной части, а у стенок сопла горелки равна 0 (рис. 8) [2]. По мере удаления от устья горелки скорость потока уменьшается, и профиль скоростей деформируется.

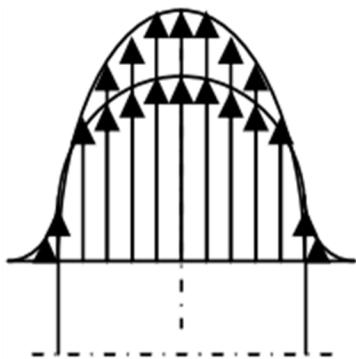


Рис. 8. Поле скоростей потока при выходе из горелки

Горючая смесь воспламеняется на срезе огневого отверстия канала, и возникает пламя. При этом у основания конуса скорость потока смеси и скорость распространения пламени сравниваются в горизонтальной плоскости, образуя поперечный фронт пламени (рис. 8), который называется поджигающим поясом. Благодаря этому у стенок горелки возникает устойчивая зона горения, выполняющая роль запальника для всего потока.

На поверхности же внутреннего конуса скорость распространения пламени направлена по нормали к данной поверхности. Скорость потока W_{Π} здесь можно разложить на две составляющие: $W_{\text{н}} = W_{\Pi} \cos \varphi$, направленную перпендикулярно к поверхности внутреннего конуса, и $W_{\text{т}} = W_{\Pi} \sin \varphi$, направленную вдоль данной поверхности (рис. 8). Следовательно, скорость распространения пламени $U_{\text{н}}$ компенсирует только нормальную составляющую скорости потока $W_{\text{н}}$. При этом фронт пламени относительно среза горелки выглядит неподвижным, хотя в действительности он движется навстречу истекающему потоку. Математически это выражается законом Гуи–Михельсона, который отражает основное условие стабилизации фронта пламени на поверхности внутреннего конуса [9]:

$$W_{\text{н}} = W_{\Pi} \cos \varphi = U_{\text{н}}, \quad (1.38)$$

где W_{Π} – скорость потока газозадушной смеси, м/с;

φ – угол между скоростью потока и нормалью к фронту пламени.

Но компенсация только нормальной составляющей скорости потока смеси еще не обеспечивает устойчивое горение. Так как составляющая $W_{\text{т}}$ остается некомпенсированной, она сносит пламя по поверхности внутреннего конуса, являющейся фронтом воспламене-

ния, к его вершине, и на выходе из сопла горелки возникает так называемый косой фронт пламени (рис. 9). Для стабилизации данного фронта пламени должно происходить постоянное поджигание газовой смеси, если оно прекратится, то пламя будет снесено к вершине конуса и погаснет. Добиться полной стабилизации пламени в горелке можно только в том случае, если в горелке существуют такие конструктивные элементы, которые позволяют изменять производительность горелки.

Например, в горелке Бунзена из-за значительного уменьшения скорости потока газозвдушной смеси у стенок фронта пламени в нижней части конуса направление распространения пламени разворачивается в горизонтальную плоскость, т. е. $\cos\varphi = 1$, а $U_H = W_H$. В этой зоне образуется устойчивое горение, которое может существовать самостоятельно, оно выполняет роль непрерывно действующего зажигающего пояса. И раз зажигание в поясе осуществляется непрерывно, а вторая составляющая скорости потока W_T уносит это пламя на вершину конуса, то и горение стабилизируется. Таким образом, закон Гуи–Михельсона, являющийся результатом сложения двух движений, определяет форму и размер пламени, а устойчивость пламени определяется процессом стабилизации горения в основании конуса.

Это утверждение легко подтвердить опытным путем. Так, стабильность работы горелки легко нарушить даже небольшим потоком воздуха, направленным в основание конуса. Но пламя будет по-прежнему устойчиво, если будет увеличиваться (даже значительно) скорость средней части струи.

Эффективность зажигающего пояса как непрерывного источника зажигания оказывается достаточной только в определенных режимах работы горелки. Если увеличивать интенсивность ее работы, т. е. увеличивать скорость потока, ширина зажигающего пояса уменьшается, так как косой фронт пламени становится все более крутым, $\cos\varphi$ тоже уменьшается и при определенной скорости потока W_H становится

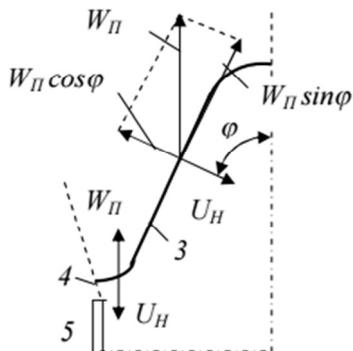


Рис. 9. Стабилизация пламени горелки

3 – косой фронт пламени; 4 – поперечный фронт пламени; 5 – стенки горелки

меньше, чем U_H (уравнение (1.38)). Устойчивость пламени при этом нарушается, и происходит его отрыв. Если же скорость потока уменьшить настолько, что скорость распространения пламени в пристеночной области будет ее превышать, пламя станет втягиваться внутрь горелки и произойдет проскок пламени.

Так как при работе газовой горелки скорость прохождения газовой смеси через фронт пламени обычно устанавливается постоянной, то нормальная скорость распространения пламени вычисляется как отношение количества проходящей через горелку газовой смеси к поверхности конусного фронта горения S [9]:

$$u_H = \frac{V_{см}}{S}, \quad (1.39)$$

где $V_{см}$ – объем газовой смеси, проходящий через горелку, $\text{м}^3/\text{с}$;
 S – площадь поверхности конусного фронта пламени, м^2

Если бы конус имел правильную геометрическую форму, то нормальная скорость U_H находилась бы легко и просто. Например:

$$u_H = \frac{V_{см}}{\pi r \sqrt{R^2 + H^2}} = \frac{\pi r^2 W_{пот}}{\pi r \sqrt{R^2 + H^2}} = \frac{r W_{пот}}{\sqrt{R^2 + H^2}}, \quad (1.40)$$

где r – радиус потока газовой смеси (газовой горелки), м ;

R – радиус основания конуса, м ;

H – высота конуса, м ;

$W_{пот}$ – скорость потока газовой смеси, $\text{м}/\text{с}$.

Но конус пламени не является строгим геометрическим конусом. Поэтому для определения нормальной скорости распространения пламени приходится фотографировать пламя и разбивать его фронт на ряд усеченных конусов. Далее, суммируя боковые поверхности усеченных конусов, получают общую поверхность конусного фронта пламени S и рассчитывают U_H .

Из формулы (1.41) можно вывести одно важное следствие. Если мы преобразуем данную формулу, то сможем получить зависимость высоты конуса от нормальной скорости распространения пламени, скорости потока газовой смеси и от радиуса конуса [9]:

$$H = R \sqrt{\frac{W_{пот}}{U_H} - 1}. \quad (1.41)$$

Распространение пламени в турбулентном потоке

Турбулентным горением называется процесс горения при турбулентном, т. е. хаотичном и беспорядочном, течении реагирующей смеси. Именно этот режим обеспечивает наибольшее тепловыделение в единицу времени на единицу площади поперечного сечения горелки. При турбулентном горении пламя имеет размытые контуры и значительную толщину, при этом оно становится неустойчивым и легко отрывается от горелки.

Сжигание газа в топочных устройствах в большинстве случаев проходит в турбулентном режиме. Атмосферные горелки, работающие в турбулентном режиме в открытой атмосфере, неустойчивы, так как в них нельзя осуществить горение при больших скоростях истечения смеси. Для стабилизации турбулентного пламени необходимо обеспечивать его устойчивое зажигание, что достигается сжиганием газа в пространстве, заполненном раскаленными продуктами сгорания. При этом смесь распространяется в высоконагретой среде, одновременно нагреваясь и разбавляясь продуктами сгорания. Нагрев струи происходит в турбулентном пограничном слое, на начальном участке истечения струи температура остается постоянной, равной температуре истечения газа. Режим установившегося турбулентного горения представлен на рис. 10 [5].

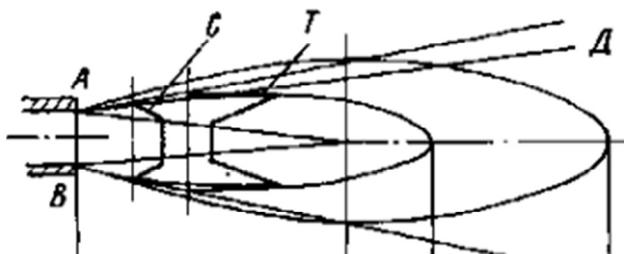


Рис. 10. Схема турбулентного факела однородной смеси

Нагрев газа наиболее интенсивно происходит на периферии его струи, и по мере удаления газа от устья горелки нагрев распространяется внутрь струи. Поэтому по мере приближения к внешней границе струи температура газа растет, а концентрация горючей смеси уменьшается. При этом влияние температуры на скорость протекания реакции горения гораздо больше, чем влияние концентрации реагирующих веществ. Поэтому реакция горения протекает в малом диапазоне температур,

близких к температуре горения в сильноразбавленной продуктами сгорания смеси. Воспламенение газовой струи происходит только в ее внешних слоях на конической поверхности АД (рис. 10), где скорость распространения пламени имеет максимальное значение, только на этой поверхности пламя становится устойчивым.

При турбулентном режиме процесс смешивания горючего газа с окислителем осуществляется в результате перемешивания молярных масс. Характеризуется такое перемешивание следующими величинами:

- средней скоростью W для движения установившегося потока и пульсационными составляющими скоростями W' для движения отдельных частиц;
- длиной пути смешивания l или масштабом турбулентности;
- коэффициентом турбулентного обмена A_T .

В зависимости от значения данных величин турбулентность может быть мелкомасштабной и крупномасштабной (рис. 11) [2].

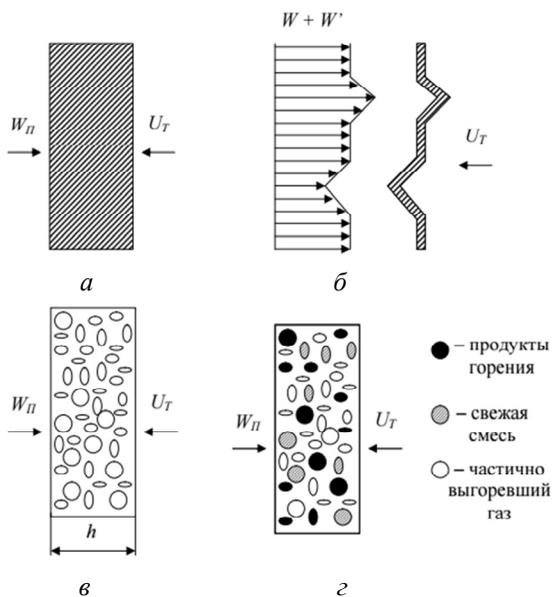


Рис. 11. Типы турбулентного пламени:

a – мелкомасштабная турбулентность; $б, в$ – крупномасштабные турбулентности; $г$ – схема объемного турбулентного горения

При мелкомасштабной турбулентности горение зависит от нормальной скорости распространения пламени U_n от пульсационной скорости W' потока (рис. 11, а). Если при этом коэффициент турбулентного обмена A_T стремится к 0, то процесс горения становится ламинарным.

При крупномасштабной турбулентности фронт пламени как бы покрывается множеством бунзеновских конусов, что делает пламя шероховатым. Ширина образовавшихся бунзеновских конусов определяется масштабом турбулентности l , а высота – пульсационной составляющей скорости потока W' (рис. 11, б). При росте турбулентности потока фронт пламени может разорваться на отдельные очаги горения, состоящие из отдельных слоев движущихся свежих и выгорающих частиц смеси (рис. 11, в).

При объемном горении (рис. 11, г) в любое произвольное время рядом с моле свежей смеси находятся моли частично выгоревшие и состоящие только из продуктов горения. Все эти моли первоначально имеют различные температуры и концентрации, но за счет турбулентной пульсации и их температуры, и концентрации выравниваются.

В свободном пространстве турбулентный факел (рис. 12) состоит из трех зон [2].

Зона 1 называется ядром факела и представляет собой еще холодную и невоспламенившуюся газоздушную смесь. Зона 2 представляет собой видимый турбулентный фронт горения и называется зоной воспламенения и горения. Зона 3 является зоной догорания, где догорает оставшаяся после выгорания в зоне 2 часть газа. Поэтому длину турбулентного факела можно записать как

$$L_{\Phi} = L_B + \delta_T + L_D, \quad (1.42)$$

где L_B – длина ядра факела;

δ_T – толщина турбулентного фронта горения по оси струи;

L_D – толщина зоны догорания по оси струи.

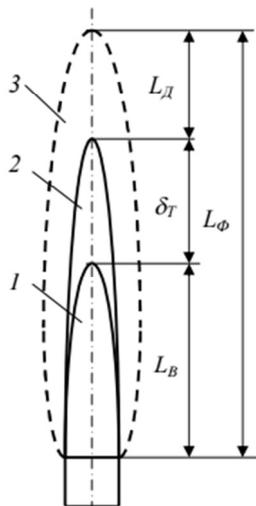


Рис. 12. Турбулентный факел в свободном пространстве:

1 – ядро факела; 2 – видимый турбулентный фронт горения; 3 – зона завершения горения

Длина ядра факела L_B ограничивается точкой, в которой воспламенение впервые достигнет оси факела. Определяется L_B аэродинамическими характеристиками струи и рассчитывается по формуле [2]

$$L_B \approx \frac{Wr}{U_T}, \quad (1.43)$$

где W – скорость истечения смеси;

r – радиус горения;

U_T – турбулентная скорость распространения пламени.

Из выражения (1.43) следует, что увеличение скорости истечения смеси существенно не влияет на длину ядра факела, так как с увеличением W увеличивается и пульсационная скорость, а под ее воздействием пропорционально увеличивается и скорость распространения пламени U_T .

Толщина турбулентного фронта горения δ_T зависит от турбулентных характеристик пламени и горючих свойств газовой смеси. Определить толщину фронта можно по формуле [5]

$$\delta_T = \frac{l_\tau W'}{2U_\Pi}, \quad (1.44)$$

где l_τ – длина пути перемешивания, примерно равная размеру моля газа;

W' – скорость истечения перемешанной смеси;

U_Π – пульсационная скорость.

Таким образом, согласно выражению (1.44) толщина турбулентного фронта горения увеличивается с ростом скорости истечения потока и уменьшается с увеличением пульсационной скорости. Кроме того, толщина δ_T зависит от физико-химических свойств смеси, которые также косвенно характеризуются U_Π .

Сумма участков L_B и δ_T является видимым фронтом горения факела. Именно здесь происходит воспламенение струи и выгорание 90 % горючей смеси даже при больших скоростях ее истечения из горелки.

За видимым фронтом находится участок полного сгорания, длина которого составляет отрезок L_D . На протяжении данного участка го-

рение должно завершиться с требуемой полнотой. Поэтому длина участка L_D будет тем больше, чем больше скорость движения газов и чем меньше скорость их химического реагирования. То есть при малых концентрациях горючей смеси длина зоны догорания увеличивается.

Дефлаграционное горение

Дефлаграционным горением называется процесс дозвукового горения, при котором образуется быстро перемещающаяся зона химических превращений. Передача энергии из зоны горения осуществляется в основном за счет конвективной теплопередачи в направлении движения фронта пламени. Передача тепла при этом происходит послойно. Дефлаграция происходит при горении газозвоздушных смесей, например, метана с воздухом.

Фронт пламени перемещается по несгоревшей части горючей смеси, температура которой, благодаря повышению ее давления, а также за счет передачи тепла теплопроводностью, излучением и диффузией нагретых частиц, возрастает. Часть тепла поступает в свежую и еще не сгоревшую смесь, а часть передается продуктам горения. На наружной поверхности фронта эта температура становится равной температуре самовоспламенения горючей смеси, и фронт пламени вытягивается в сторону еще не воспламененной смеси. Распределение температуры в зоне горения схематически можно представить в виде кривой, представленной на рис. 13 [9]. Температура газовой смеси вдали от пламени равна T_0 , температура продуктов горения обозначена $T_{пл}$, δ показывает толщину фронта пламени.

Нагрев смеси до температуры воспламенения происходит в зоне прогрева перед фронтом пламени. В данной зоне химическая реакция горения не протекает, происходит только термическое разложение исходных веществ с образованием более легких горючих элементов, и, следовательно, никакого тепла не выделяется. Ширина зоны прогрева определяется коэффициентом температуропроводности смеси и скоростью распространения пламени [6]:

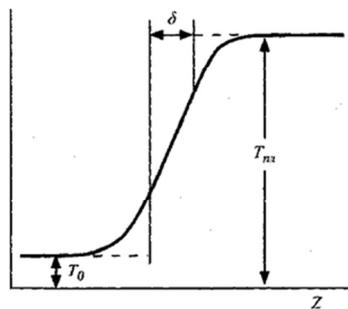


Рис. 13. Распределение температуры в зоне горения

$$l = \frac{a}{v}, \quad (1.45)$$

где l – ширина зоны прогрева, см;
 a – коэффициент температуропроводности;
 v – скорость распространения пламени.

Ширина зоны прогрева зависит от состава горючей смеси, например, для водородно-воздушной смеси ширина зоны не превышает 3 мм, а для метано-воздушной смеси – 0,6 мм.

Сама реакция последующего горения происходит уже в прогретой смеси, состояние которой изменяется благодаря теплопроводности и диффузии компонентов из соседних слоев. Количество тепла q , подводимого от единицы поверхности пламени за единицу времени к прогреваемой свежей смеси можно определить из соотношения [10]

$$q = \lambda \frac{T_{\text{пл}} - T_0}{\delta}, \quad (1.46)$$

где λ – коэффициент теплопроводности.

Тепло расходуется на повышение температуры смеси от T_0 до $T_{\text{пл}}$, следовательно:

$$q = uc\rho(T_{\text{пл}} - T_0), \quad (1.47)$$

где u – скорость потока газа, равная скорости распространения пламени;

c – удельная теплоемкость смеси;

ρ – плотность смеси.

Приравняв соотношения (1.46) и (1.47), можно определить скорость газового потока:

$$u = \frac{\lambda}{c\rho\delta}. \quad (1.48)$$

Так как среднее значение коэффициента температуропроводности смеси α определяется как

$$\alpha = \frac{\lambda}{c\rho}, \quad (1.49)$$

то среднюю скорость газового потока можно определить как отношение коэффициента температуропроводности к толщине фронта пламени:

$$u = \frac{\alpha}{\delta}. \quad (1.50)$$

Следовательно, в том случае, когда скорость движения газовой смеси навстречу пламени равна скорости распространения пламени, толщина фронта пламени будет равна ширине зоны прогревания смеси до температуры воспламенения, т. е. $\delta = l$.

Сгорание основной массы газовой смеси происходит в области, где температура близка к $T_{пл}$, но зона реакции ξ всегда будет несколько меньше, чем толщина фронта пламени. Можно записать, что

$$\xi = b\delta, \quad (1.51)$$

где b – безразмерный множитель, меньший единицы, численное значение которого определяется видом кинетики реакции горения.

Ширина зоны горения (или зоны реакции) ξ всегда равна произведению скорости газовой смеси u на время ее пребывания в данной зоне τ [10]:

$$\xi = u\tau. \quad (1.52)$$

Время протекания самой реакции горения обратно пропорционально скорости данной реакции. Скорость реакции горения можно представить уравнением Аррениуса

$$k = A \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right), \quad (1.53)$$

где k – константа скорости реакции;

A – коэффициент пропорциональности, характеризующий частоту столкновения реагирующих молекул;

E_0 – энергия активации;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура по шкале Кельвина.

Следовательно, время протекания реакции τ будет равно

$$\tau = \frac{1}{k} = \frac{1}{A \exp\left(-\frac{E_0}{RT_{пл}}\right)}. \quad (1.54)$$

А скорость распространения пламени u равна

$$u = \frac{\xi}{\tau} = \frac{b \delta}{1} = b \delta A \exp\left(-\frac{E_0}{RT_{\text{пл}}}\right) = b_0 \exp\left(-\frac{E_0}{RT_{\text{пл}}}\right), \quad (1.55)$$

$$A \exp\left(-\frac{E_0}{RT_{\text{пл}}}\right)$$

где b_0 – коэффициент, определяющийся видом кинетики реакции горения для данной газовой смеси.

Линейная скорость перемещения фронта пламени определяется по формуле [6]

$$v = \frac{v_m}{\rho}, \quad (1.56)$$

где v_m – массовая скорость горения, г/(с·м²);

ρ – плотность исходной горючей смеси, кг/м³.

Линейная скорость изменяется в зависимости от состава горючей смеси, ее температуры, наличия инертных газов и некоторых других второстепенных факторов. Например, установлено, что скорость распространения пламени прямо пропорциональна квадрату начальной температуры смеси. Максимальная скорость горения наблюдается в богатых смесях, т. е. в смесях с избытком горючего.

Детонационное горение

Основные положения теории горения и детонации газов были сформулированы в 1942 г. Я.Б. Зельдовичем. Данная теория смогла дать ответы на базовые вопросы, например, будет ли гореть данная смесь, какова будет скорость ее горения, каких особенностей и форм пламени следует ожидать при горении данной смеси.

В соответствии с теорией Зельдовича любые виды горения газов, в том числе и взрыв, не являются мгновенными. Как только в горючую смесь вносится источник зажигания, начинается ускорение реакции окисления. При достижении максимальной скорости окисления в элементарном объеме в зоне действия источника зажигания возникает горение и на границе элементарного объема со средой образуется фронт пламени, имеющий вид сферы (рис. 14). Толщина фронта пламени колеблется от 1 до 100 мкм, температура составляет 1000–3000 °С и зависит от состояния горючей смеси.



Рис. 14. Взрыв промышленного газа

При детонационном горении по горючей смеси распространяется ударная волна, инициирующая реакцию горения, которая, в свою очередь, поддерживает движение ударной волны за счет выделяющегося при горении тепла.

Переход дефлаграционного горения в детонационное в газоздушных смесях возможен в следующих случаях:

- при обогащении горючей смеси кислородом;
- при очень больших размерах газового облака;
- при наличии турбулентности в зоне горения.

Детонацию нельзя отождествлять со взрывом. Взрыв, т. е. процесс, при котором выделяется огромная энергия и образуются газообразные продукты взрыва, может возникать и при воспламенении, и при быстром сгорании газовых смесей. Но при этом детонационная волна не образуется. Так, например, сгорание пороха в гильзе не является детонацией, а вот стук, возникающий в двигателях внутреннего сгорания при сгорании топлива, – это уже детонация. Основными особенностями детонации являются:

- постоянная скорость горения;
- высокое давление во фронте пламени, вызванное детонационной волной.

Переход из режима нормального горения в детонационное происходит под действием ударной волны, возникающей во фронте пламени. В соответствии с уравнением Клайперона–Менделеева температура газа пропорциональна его давлению:

$$PV = nRT, \quad (1.57)$$

где P – давление газа;
 V – объем газа;
 n – число молей газа;
 R – газовая постоянная;
 T – температура газа.

Следовательно, температура газовой смеси под действием ударной волны может повыситься настолько, что превысит температуру самовоспламенения далеко перед фронтом пламени. При этом скорость движения пламени относительно смеси растет и увеличивается количество сгорающего в единицу времени газа. Ускорение пламени, в свою очередь, вызывает повышение давления в волне сжатия, что снова приводит к повышению температуры, т. е. скорость пламени увеличивается еще больше, и происходит процесс перехода из нормального горения в детонационное. В этом случае горение локализуется в узкой зоне за ударной волной и его скорость совпадает со скоростью волны, т. е. достигает нескольких километров в секунду. Простейшей моделью детонационного горения является модель Зельдовича–Неймана–Деринга (рис. 15) [4].

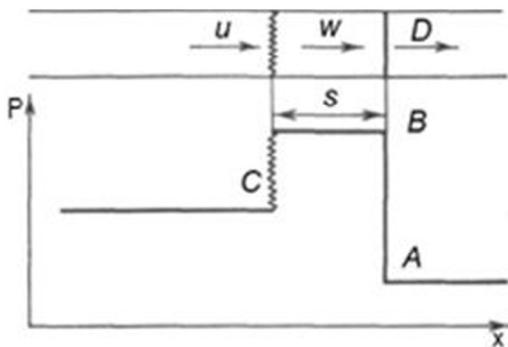


Рис. 15. Модель детонации Зельдовича–Неймана–Деринга:

D – детонационная волна; W – зона индукции; U – продукты сгорания; $A-B$ – газодинамический разрыв; S – зона образования свободных радикалов; C – волна разряжения, в которой происходят химические реакции окисления

Данная модель предполагает, что сжатие газовой смеси происходит мгновенно во фронте волны сжатия D . В результате скачкообразного

роста температуры в зоне индукции W происходит воспламенение смеси. Протяженность зоны индукции зависит от времени реакции образования свободных радикалов в зоне S и скорости распространения ударной волны. Воспламенившаяся смесь будет гореть до тех пор, пока полностью не преобразуется в продукты сгорания. Протяженность зоны горения при детонации определяется скоростью протекания реакции окисления в зоне C , которая, в свою очередь, зависит от температуры и давления за волной сжатия. При этом протяженность зоны C не зависит от геометрических размеров устройства, в котором происходит горение. Таким образом, ударная волна и тонкая зона химических реакций за волной сжатия образуют детонационную волну, или *газодинамический разрыв* $A-B$, на котором происходят химические превращения горючей смеси в продукты сгорания, а также резкое увеличение температуры, плотности и давления.

Основное отличие детонационной волны от обычной ударной заключается в том, что движение обычной волны складывается из движения скачка уплотнения, образовавшегося под действием давления, и перемещения самой среды. Детонационная волна имеет более сложную структуру, ее распространение обусловлено движением самой ударной волны, зоной химической реакции и конечными продуктами взрыва. Поверхность, разделяющую зону химической реакции и продуктов детонации, называют поверхностью Чепмена–Жуге, данная поверхность показана на рис. 3 в виде прямой $H-H$ [3]. Исходная газовая смесь отделяется от зоны реакции фронтом ударной волны ($B-B$ на рис. 16).

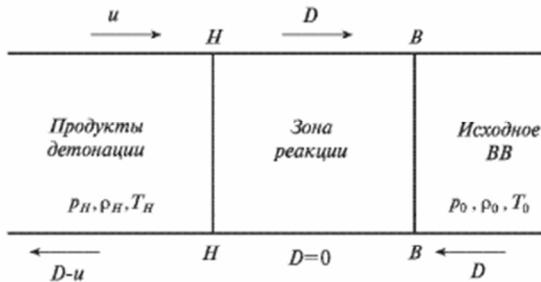


Рис. 16. Параметры детонационной волны

При переходе ударных волн в волны детонации скорость продуктов детонации за фронтом детонационной волны u_H по аналогии с уравнением ударной волны можно записать в виде [3]

$$u_H = (v_0 - v_H) \sqrt{\frac{P_H - P_0}{v_0 - v_H}}, \quad (1.58)$$

где v_0 – удельный объем исходной горючей смеси перед зоной химической реакции, равный $1/\rho_0$;

v_H – удельный объем продуктов детонации за зоной химической реакции, равный $1/\rho_H$;

P_0 – давление горючей смеси перед зоной химической реакции;

P_H – давление горючей смеси за зоной химической реакции;

ρ_0, ρ_H – плотность горючей смеси перед зоной химической реакции и после нее соответственно.

Скорость детонации D можно описать выражением [3]

$$D = v_0 \sqrt{\frac{P_H - P_0}{v_0 - v_H}}. \quad (1.59)$$

Математически термодинамические величины до ударной волны и после нее можно связать с помощью *ударной адиабаты*, или *адиабаты Гюгоню*, представляющей собой геометрическое место точек конечных состояний среды за фронтом волны при заданных начальных условиях. Если эту связь изобразить в виде диаграммы в координатах P и v , то мы и получим адиабату Гюгоню (кривая AB на рис. 17).

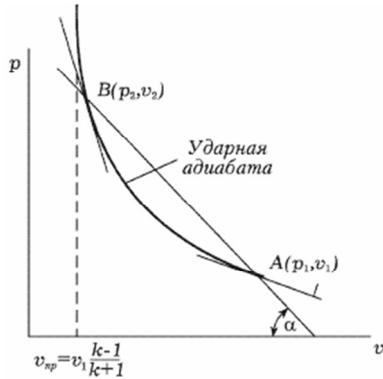


Рис. 17. Адиабата Гюгоню для ударных волн

Если точку A , соответствующую параметрам невозмущенной среды P_1 и v_1 , соединить с точкой B , соответствующей параметрам среды сжатой ударной волны, т. е. параметрам P_2 и v_2 , соединить прямой линией, угол наклона этой прямой будет определять

скорость движения ударной волны D и скорость движения газа u . Действительно очевидно, что $(P_2 - P_1)(v_1 - v_2) = \text{tg}\alpha$, где α – угол наклона построенной прямой AB к оси абсцисс. Там, где данная прямая превы-

шает значения адиабаты (отрезок AB), скорости D и u имеют положительное значение. То есть все точки, лежащие на адиабате Гюгонио выше точки A , будут соответствовать ударной волне, так как здесь D больше скорости звука c , а скорость $u > 0$. Для точек, лежащих на адиабате ниже точки A , $(P_2 - P_1) < 0$ и $(v_1 - v_2) < 0$, т. е. $D > 0$ и $u > 0$. А это означает, что среда будет перемещаться в противоположную сторону от распространения ударной волны и, следовательно, здесь будет волна разряжения.

Адиабату Гюгонио для детонационных волн математически можно представить уравнением [3]

$$E_{\text{н}}(P_{\text{н}}, v_{\text{н}}) - E_0(P_0, v_0) = 0,5(P_{\text{н}} + P_0)(v_0 - v_{\text{н}}) + Q, \quad (1.60)$$

где $E_{\text{н}}$ – удельная внутренняя энергия продуктов за зоной химической реакции;

E_0 – удельная внутренняя энергия исходной смеси;

Q – удельная теплота химической реакции при постоянных объеме и давлении.

Удельная теплота Q может быть постоянной и равной калориметрической теплоте взрыва в том случае, если исходная среда и продукты ее сгорания являются идеальными газами. При этом они должны иметь одинаковые средние молекулярные веса и теплоемкость, т. е. иметь постоянную $k = C_p / C_v$. В реальности же Q зависит от давления и удельного объема исходной среды P_0 и v_0 .

Адиабата Гюгонио для детонационных волн построена для конечных продуктов реакции, обладающих повышенной энергией. Повышение энергии объясняется тем, что детонационная волна обусловлена не только движением самой ударной волны, но и энергией зоны химической реакции, и конечными продуктами взрыва. Поэтому адиабата для детонационной волны на графике всегда будет лежать выше, чем адиабата для ударных волн (кривая MC на рис. 18) [3].

Прямая, проведенная через точку, соответствующую исходному состоянию горючей смеси с параметрами P_0 и ρ_0 , и пересекающая любую точку на адиабате Гюгонио для ударной волны, называется прямой Михельсона (прямая AB на рис. 17) и записывается в виде выражения [3]

$$P = P_0 + \frac{v_0 - v}{v_0^2} D^2. \quad (1.61)$$

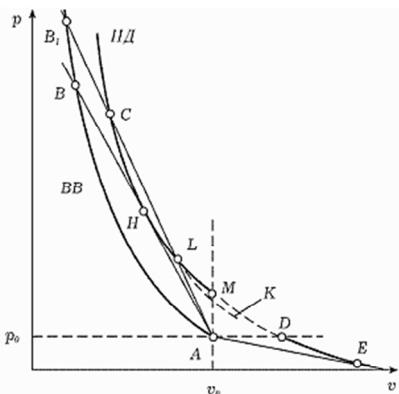


Рис. 18. Диаграмма процессов детонации и горения

Процессы детонации имеют реальное значение лишь на ветви CH кривой Гюгонио для продуктов детонации (ПД), так как только здесь $D > 0$ и $u > 0$. На ветви DE , где $D > 0$, а $u > 0$ находятся те значения процесса горения, при которых продукты горения движутся в противоположную сторону от направления распространения пламени.

На участке MD D и u имеют только мнимые значения, так как здесь $(v_0 - v) < 0$, а $(P_H - P_0) > 0$. Следовательно, данный участок не

отвечает никакому реальному стационарному процессу.

Если из точки A провести прямую AC , пересекающую под некоторым углом α адиабату Гюгонио для детонационной волны в двух точках (L и C), то получается, что одна и та же скорость детонации может быть реализована при двух различных состояниях разложившейся горючей смеси во фронте волны. Действительно, так как скорость $D = v_0 \sqrt{\text{tg} \alpha}$, то одинаковые значения скорости детонации должны быть в точках L и C , а это невозможно физически. Но если прямая Михельсона построена так, что она касается адиабаты Гюгонио только в одной точке (точка H на рис. 5), то, в соответствии с положением Чепмена–Жуге, процессу детонации будет соответствовать только одно состояние продуктов детонации, характеризуемое точкой H . Именно при соприкосновении с этой точкой прямая Михельсона будет иметь минимальный угол α по отношению к оси абсцисс и, следовательно, минимальное значение D . Такое минимальное значение стационарной скорости называется *нормальной скоростью детонации*.

Кроме того, прямая Михельсона в точке H касается не только адиабаты Гюгонио MHC , но и обычной адиабаты Пуассона HK , представляющей собой линию на термодинамической диаграмме состояний и изображающей обратимый адиабатический процесс для идеального газа, т. е. описываемой уравнением

$$PV^k = \text{const}, \quad (1.62)$$

где V – объем идеального газа;

k – показатель адиабаты, равный C_p / C_v ;

C_p и C_v – теплоемкости газа при постоянных давлении и объеме соответственно.

Так как прямая AB является общей касательной двух адиабат, то тангенс угла α (не забывая о том, что все значения на адиабате Пуассона имеют постоянную энтропию, т. е. $dS = 0$) можно записать в виде следующего выражения [3]:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{D^2}{v^2} = \frac{P_H - P_0}{v_0 - v_H} = \left(-\frac{dP}{dv} \right)_s = \frac{c_H^2}{v_H^2} \quad (1.63)$$

или

$$v_H^2 \frac{P_H - P_0}{v_0 - v_H} = v_H^2 \left(\frac{dP}{dv} \right)_s = c_H^2. \quad (1.64)$$

Таким образом, можно сделать вывод, что для всех точек на адиабате Гюгонио, лежащих выше или ниже точки H , энтропия во фронте детонационной волны возрастает, т. е. $dS > 0$.

Следовательно, для возникновения детонации необходимым условием является определенное количество энергии, являющееся критическим. Если энергии недостаточно, детонацию получить невозможно. На начальной стадии развития процесса, когда энергия, выделяющаяся в ходе химических реакций, мала по сравнению с энергией взрыва, время задержки воспламенения резко возрастает и зона воспламенения отстает от головной части ударной волны. Образовавшаяся детонационная волна распадается на обычный скачок уплотнения и фронт медленного горения, скорость которого определяется только процессами переноса.

С ростом энергии волна затухает все медленнее, распределение газодинамических параметров за ней становится все более плавным, и это, в свою очередь, приводит к замедлению отхода области воспламенения от ударной волны. Тепло, выделяющееся при сгорании смеси за фронтом воспламенения, уменьшает время задержки воспламенения, устойчивость течения за ударной волной нарушается, и появляются мощные поперечные волны, восстанавливающие детонационное горение после временного распада детонационной волны.

1.4. Пределы воспламеняемости и взрываемости

Для газовых смесей с окислителем существуют минимальная и максимальная концентрации горючего газа, ограничивающие область горючих смесей. Горение может возникнуть только в том случае, если горючее вещество и окислитель находятся в определенном соотношении. При изменении состава смеси могут быть достигнуты такие границы, за которыми даже самая мощная искра не вызовет распространение пламени. Другими словами, существует определенный интервал концентраций горючего вещества, равномерно распределенного в окислительной среде, в котором вещество способно воспламениться от источника зажигания. Данный интервал называется *областью воспламенения* и ограничивается нижним и верхним концентрационными пределами.

Минимальная концентрация газов или паров, при которой от постороннего источника зажигания воспламеняется горючая смесь с последующим распространением по всему объему смеси, называется *нижним концентрационным пределом воспламенения* (НКПВ).

Смесь газа или пара с воздухом в области нижнего концентрационного предела воспламенения содержит значительный избыток воздуха. Например, в смеси воздуха и метана на НКПВ объем воздуха вдвое превышает объем метана, а в смеси с сероуглеродом – в 6,9 раз [11].

Смесь с небольшим количеством горючего вещества и с избытком воздуха имеет наименьшую скорость распространения пламени, минимальную температуру горения, не превышающую 1250–1300 °С, и наименьшее давление взрыва не более 0,3 МПа. По мере увеличения концентрации горючего в смеси температура, скорость и давление возрастают. Объясняется это тем, что с ростом концентрации горючего уменьшается концентрация воздуха и, следовательно, тепло, выделяющееся в результате реакции горения, уже в меньшей степени идет на разогрев не участвующего в реакции избытка воздуха.

Максимальные давление и скорость горения наблюдаются у смесей, имеющих концентрацию горючего несколько выше стехиометрической, т. е. выше концентрации, при которой в смеси содержится ровно столько окислителя, сколько необходимо для полного окисления горючего.

Далее с ростом концентрации горючего и, соответственно, с уменьшением концентрации воздуха способность смеси воспламенять уменьшается из-за недостатка воздуха. Наибольшая концентрация горючих паров, газов или пылей в смеси с воздухом, при которой смесь

еще способна воспламеняться от источника зажигания с распространением пламени по всему ее объему, называется *верхним концентрационным пределом воспламенения* (ВКПВ).

Верхний предел характеризуется избытком горючего и недостатком воздуха. Температура горения и давление взрыва таких смесей уменьшаются из-за того, что часть тепла уходит на нагрев не участвующего в реакции горения избытка горючего.

На рис. 19 представлен график давления, возникающего при взрыве газовой смеси от концентрации горючего вещества, иллюстрирующий условия воспламенения горючих смесей [11].

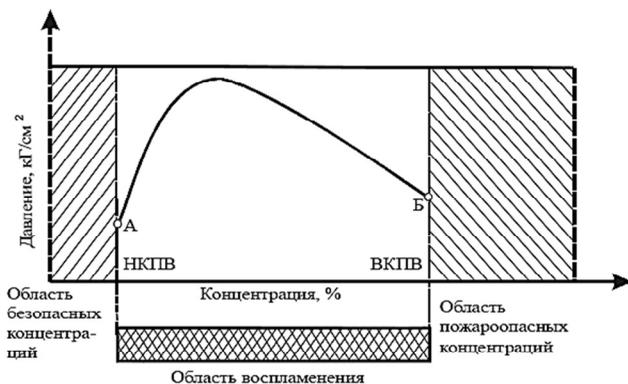


Рис. 19. Зависимость давления при взрыве газовой смеси от концентрации горючего в смеси

Любая смесь горючего с воздухом от нулевой точки до точки А, соответствующей НКПВ из-за малой концентрации горючего не воспламеняется и эта область называется областью безопасных концентраций. Выше точки Б, соответствующей ВКПВ, никакие смеси также воспламеняться не будут, хотя в них и присутствует некоторое количество воздуха. Данная область называется областью пожароопасных концентраций.

Концентрационные пределы для различных газо- и паровоздушных смесей различны. Например, наибольшую область воспламенения имеют оксид этилена, водород и ацетилен, наименьшую — керосин, бензин, бутан. Чем больше область воспламенения и чем ниже НКПВ, тем большую пожарную опасность представляют данные смеси.

Но область воспламенения зависит не только от состава смеси. Концентрационные пределы зависят и от условий, в которых возникает горение. К таким условиям относятся:

- мощность инициирующего импульса;
- турбулентность;
- наличие примеси негорючих паров и газов;
- начальная температура смеси;
- давление газовой смеси и др.

Мощность источника зажигания определяет предельно минимальную мощность источника, под действием которой горючая смесь воспламеняется. Наиболее распространенными источниками зажигания по статистике считаются электрическая дуга и электрические искры. Под действием искры происходит интенсивное местное возбуждение молекул смеси и их ионизация. В результате температура смеси повышается, и поэтому искру можно представить как обычное нагретое тело.

Воспламеняющую способность искр характеризуют напряжение, сила тока и индуктивные сопротивления цепи. В табл. 14 приведены минимальные значения данных величин, при которых происходит воспламенение различных газов [11].

Таблица 14

Минимальные значения величин, характеризующих электрические искры, способные воспламенить различные газы

$L, \text{ Гн}$	$U, \text{ В}$	Ацетилен		Водород		Этилен	
		$P, \text{ Вт}$	$I, \text{ А}$	$P, \text{ Вт}$	$I, \text{ А}$	$P, \text{ Вт}$	$I, \text{ А}$
0,0001	6	2,2	0,37	3,4	0,4	0,4	0,75
	60	9,6	0,16	10,8	0,18	19,8	0,33
0,001	6	1,2	0,20	1,3	0,22	3,0	0,5
	60	7,8	0,13	8,4	0,14	16,0	0,27
0,01	6	0,57	0,095	0,72	0,12	1,2	0,2
	60	4,8	0,8	5,4	0,09	7,8	0,13

На рис. 20 приведены графики, показывающие значения минимальной силы тока в цепи, при которых в случае возникновения электрических искр произойдет воспламенение различных смесей углеводородов [11].

Форма кривых показывает, что различным газам соответствует различная мощность электрической искры, способная их воспламе-

нить. Любой заданной мощности искры, превышающей мощность наименьшей искры, всегда соответствуют концентрации смеси, являющиеся границами искрового зажигания. По мере повышения мощности искры, границы зажигания расширяются и стремятся к определенному пределу, выше которого изменение мощности искры уже не изменяет границ зажигания. Такие искры называются насыщенными.

Турбулентность, характеризующаяся скоростью движения газового потока в емкости, также оказывает заметное влияние на концентрационные пределы воспламенения. С увеличением турбулентности при постоянной энергии источника зажигания концентрационные пределы сужаются (рис. 21) [11].

Это объясняется тем, что теплоотдача в свежий газ определяется теплопроводностью пограничного слоя вокруг очага зажигания, а турбулентное перемешивание газа уменьшает его теплопроводность и тем самым замедляет формирование пламени. Турбулентность влияет и на мощность источника зажигания, которая должна возрастать по мере увеличения скорости газового потока.

Наличие примеси различных негорючих газов и паров по-разному изменяет свойства смеси. Например, примесь аргона, гелия, азота или диоксида углерода в метановоздушной смеси значительно уменьшает ВКПВ и практически не увеличивает НКПВ (рис. 22) [11].

Изменение концентрационных пределов объясняется тем, что негорючие газы вытесняют кислород, но при низких и высоких концентрациях горючего это вытеснение по-разному влияет на воспламенение.

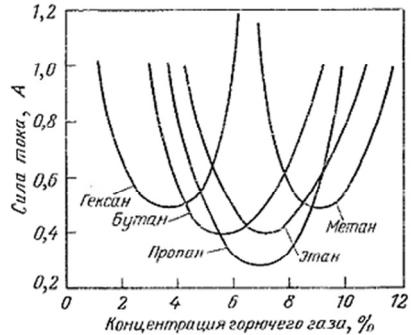


Рис. 20. Зависимость концентрационных пределов воспламенения от силы тока в цепи

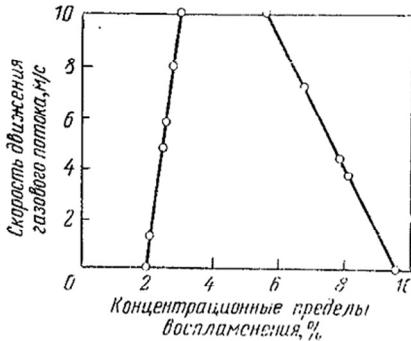


Рис. 21. Зависимость концентрационных пределов воспламенения от скорости движения газового потока

НКПВ изменяется незначительно потому, что при данных концентрациях в смеси имеется избыток кислорода, а значительное уменьшение ВКПВ объясняется тем, что смесь и без негорючих газов содержит минимум кислорода.

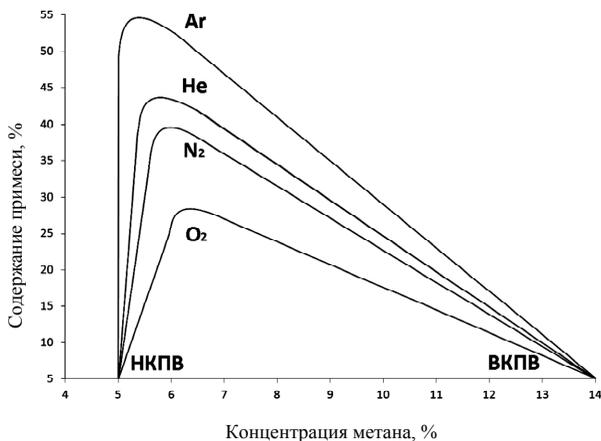


Рис. 22. Влияние примесей негорючих газов на концентрационные пределы воспламенения метановоздушных смесей

Зависимость концентрационных пределов от начальной температуры на примере горения смеси углерода и водорода с воздухом показана на рис. 23 [12]

С повышением температуры смеси увеличивается скорость химической реакции, что и приводит к расширению области воспламенения. Наибольшее влияние температура оказывает на верхний концентрационный предел. Благодаря увеличению скорости горения по мере повышения начальной температуры смеси, горючими становятся даже те смеси, которые не способны гореть при низкой температуре.

Начальное давление горючей смеси также существенно влияет на размеры области воспламенения. Различные горючие смеси из-за своих физико-химических свойств имеют различные скорости распространения пламени под давлением. Например, для газовых смесей заметное изменение пределов воспламенения наблюдается только при низких давлениях. Характерная зависимость концентрационных пределов от давления приведена на рис. 24 [12].

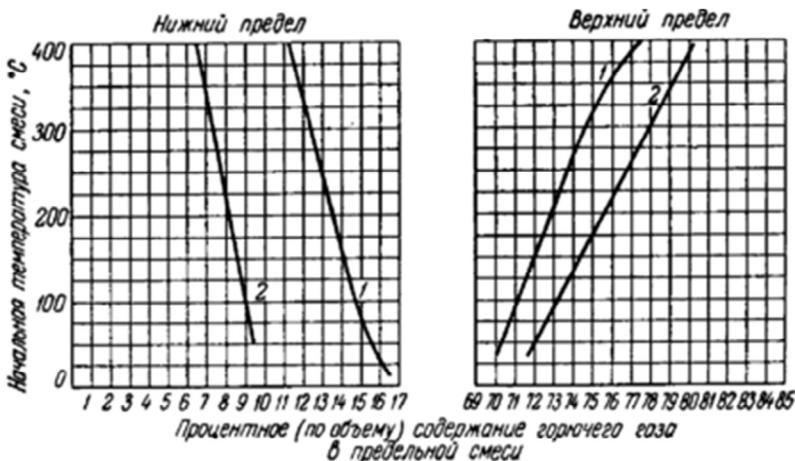


Рис. 23. Зависимость концентрационных пределов воспламенения от начальной температуры:

1 – смесь окиси углерода с воздухом; 2 – смесь водорода с воздухом

График показывает, что с уменьшением давления смеси пределы сужаются, при определенном минимальном давлении p_0 совпадают и смесь становится неспособной к горению. Это означает, что для каждой газовой смеси существует минимальное давление, ниже которого воспламенение смеси невозможно.

Концентрационные пределы также зависят и от того, где производится поджигание газа. При распространении пламени вверх концентрационные пределы всегда шире, чем при распространении пламени вниз. Это объясняется тем, что скорость распространения пламени вниз меньше скорости конвективного движения горячих продуктов горения.

Знание значений концентрационных пределов воспламенения дает возможность создавать при хранении и использовании газов и горючих жидкостей такой режим, при

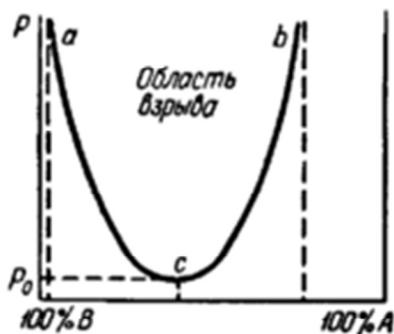


Рис. 24. Зависимость концентрационных пределов воспламенения от давления

котором воспламенение смеси невозможно. В основном это достигается созданием соответствующих давлений и температур. Концентрационные пределы воспламенения используют также при определении пожарной опасности производства и при расчете предельно допустимой взрывоопасной концентрации газов.

Таблица 15

Концентрационные пределы воспламенения некоторых смесей газов и паров с воздухом

Вещество	Концентрационные пределы, %	
	нижний	верхний
Водород	4,0	74,20
Окись углерода	12,50	774,20
Сероуглерод	1,25	50,0
Сероводород	4,30	45,50
Аммиак	15,50	27,0
Метан	5,0	15,0
Этан	3,22	12,45
Этилен	2,75	28,60
Ацетилен	2,50	80,0
Метиловый спирт	6,72	36,50
Этиловый спирт	3,28	18,95
Эфир диэтиловый	1,85	36,50
Эфир метилэтиловый	2,0	10,10
Ацетон	2,55	12,80
Бензол	1,41	6,75
Толуол	1,27	6,75
Ксилол	1,0	7,0
Дихлорэтан	6,20	15,90

В табл. 15 приведены значения концентрационных пределов для смесей различных газов и паров с воздухом, определенные при атмосферном давлении и комнатной температуре в трубках диаметром от 10 см при распространении пламени вверх [23].

ГЛАВА 2

ГОРЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ

2.1. Механизм горения жидкости

Основной особенностью горения любой горючей жидкости является то, что оно всегда проходит в газовой фазе, поэтому для того, чтобы горение стало возможным, необходимо образование над поверхностью жидкости достаточной концентрации паров. Следует иметь в виду, что нет никакого принципиального отличия пара от газа, это всего лишь условное деление.

Любое вещество, в том числе и жидкость, может находиться в твердом, жидком или газообразном агрегатном состоянии. Переход из одного состояния в другое называется *фазовым переходом*, примерами которого для процессов горения жидкости являются испарение и конденсация.

Испарением называется фазовый переход вещества из жидкого агрегатного состояния в газообразное, при этом наиболее быстрые молекулы, кинетическая энергия которых превышает энергию их связи с остальными молекулами, вылетают с поверхности жидкости. Испарение приводит к тому, что средняя кинетическая энергия оставшихся молекул уменьшается и жидкость охлаждается.

Конденсация – процесс, обратный процессу испарения, в результате которого молекулы пара возвращаются в жидкость.

Молекулы жидкости не имеют своего определенного положения и находятся в непрерывном движении. Тем не менее между ними существует довольно сильное притяжение, удерживающее молекулы на близком расстоянии друг от друга. При этом молекулы, находящиеся в поверхностном слое, испытывают более сильное притяжение со стороны молекул, находящихся в глубинных слоях, чем со стороны молекул

воздуха над поверхностью жидкости. Но если молекулы жидкости из внутренних слоев при нормальных условиях обладают кинетической энергией примерно в 10 раз большей, чем средняя кинетическая энергия молекул, то они способны преодолеть поверхностное натяжение и перейти из жидкости в пар.

Так как при нагревании жидкости увеличивается скорость молекул, то количество пара над поверхностью жидкости, в первую очередь, зависит от ее температуры. Кроме этого на интенсивность испарения влияют площадь поверхности жидкости, наличие ветра и род жидкости, так как различные жидкости имеют и разные силы притяжения между молекулами.

В открытых сосудах молекулы, преодолевшие силы притяжения, принимают участие в беспорядочном тепловом движении газа над поверхностью жидкости и могут навсегда удалиться от ее поверхности. Поэтому в открытых сосудах испарение и конденсация являются неравновесными процессами, и они будут продолжаться до тех пор, пока жидкость полностью не испарится.

В закрытом сосуде пар и жидкость находятся в состоянии динамического равновесия, когда скорость испарения и конденсации одинаковы. То есть количество молекул, вылетающих из жидкости, сравнивается с числом молекул, возвращающихся в жидкость из пара. Систему, находящуюся в динамическом равновесии называют *двухфазной*, а пар в равновесной системе называют *насыщенным*. Это определение подчеркивает, что при данной температуре в данном объеме количество пара увеличиваться уже не может.

Число испарившихся молекул жидкости зависит только от ее температуры. Число конденсированных молекул зависит от концентрации молекул пара и от средней скорости их теплового движения. Следовательно, концентрация пара при равновесном состоянии пара и жидкости определяется только температурой и не зависит от объема сосуда.

В соответствии с законом Менделеева–Клапейрона давление пара определяется его концентрацией и температурой:

$$p = nkT, \quad (2.1)$$

где n – концентрация атомов;

k – постоянная Больцмана;

T – абсолютная температура.

Следовательно, давление насыщенного пара данной горючей жидкости также определяется только его температурой и не зависит от объема.

Зависимость давления насыщенного пара от температуры жидкости описывается уравнением Клайперона–Клаузиуса [14]

$$\frac{d \ln P_{\text{нас}}}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2}, \quad (2.2)$$

где $P_{\text{нас}}$ – давление насыщенных паров жидкости;

$\Delta H_{\text{исп}}$ – теплота испарения жидкости;

T – температура жидкости;

R – универсальная газовая постоянная.

Так как температура самовоспламенения любой горючей жидкости всегда намного выше температуры ее кипения (табл. 16) [14], то над ее поверхностью всегда присутствуют горючие пары жидкости, образующие с воздухом паровоздушную смесь.

Таблица 16

Сопоставление температур кипения и самовоспламенения горючих жидкостей

Жидкость	Температура, °С	
	самовоспламенения	кипения
Ацетон	535	56,5
Бензол	560	80,1
Диэтиловый спирт	180	34,5
Этиловый спирт	404	78,4
Уксусная кислота	454	118,1
Этилацетат	400	77,1
Хлорбензол	640	132,0
Диэтиламин	310	55,2

Концентрация пара над поверхностью с увеличением температуры жидкости возрастает экспоненциально и при некоторой температуре достигает концентрации, равной нижнему концентрационному пределу воспламенения. При воспламенении пара от внешнего источника начинается горение паровоздушной смеси с выделением значительного количества тепла, частью идущего на дополнительное испарение горючей жидкости и поддерживающего тем самым горение за счет непрерывного испарения горючих паров с поверхности жидкости.

Таким образом, горение жидкости является химическим процессом сгорания ее паров, регулируемым скоростью испарения жидкости, зависящей от условий теплообмена между пламенем и поверхностью жидкости.

Схематически горение жидкости и внешний вид пожара в нефтехранилище представлены на рис. 25 [14]. В зоне горения происходит смешивание паров горючей жидкости и кислорода воздуха. За счет тепла факела пламени поверхность жидкости в зоне прогрева прогревается до температуры кипения, а в процессе выгорания жидкости происходит ее прогрев в глубину.

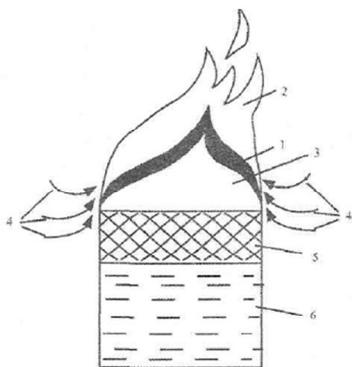


Рис. 25. Схема диффузионного горения жидкости:

1 – зона горения; 2 – зона догорания; 3 – пары жидкости; 4 – конвективные потоки воздуха; 5 – зона подогрева жидкости; 6 – жидкость в резервуаре

Таким образом, процесс горения жидкости характеризуется двумя взаимосвязанными процессами: испарением горючей жидкости за счет тепла, выделяющегося в зоне горения, и сгоранием поступивших в зону горения паров.

2.2. Испарение жидкостей

Переход вещества из одного агрегатного состояния в другое определяется изотермами состояния вещества, т. е. зависимостью объема газа от давления при постоянной температуре.

Например, условия перехода газа в жидкость определяются изотермами, приведенными на рис. 26 [13]:

Пунктирная кривая ВКС и критическая изотерма $T_{кр}$ делят диаграмму на три части. Кривая ВКС ограничивает область, в которой вещество находится одновременно в двух фазах: жидкость и пар, т. е. область, в которой жидкость находится в равновесии с насыщенным

паром. Слева от нее находится область, в которой вещество находится в жидком состоянии. Справа от кривой находится область пара. В области, находящейся выше изотермы $AKT_{кр}$, вещество может пребывать только в газообразном состоянии. Более подробно перечисленные выше области показаны на рис. 27 [13]:

Пар отличается от газообразного состояния вещества тем, что при изотермическом сжатии переходит в жидкое состояние. Газ же при температуре большей чем $T_{кр}$ не может быть превращен в жидкость ни при каком давлении. Поэтому значение $T_{кр}$ и соответствующие данной температуре $P_{кр}$ и $V_{кр}$ называются критическими параметрами газа.

Таким образом, графики, представленные на рис. 26 и 27, наглядно показывают, что в процессе горения жидкость имеет две фазы: жидкую и парообразную.

Процесс горения жидкости всегда начинается с воспламенения паровоздушной смеси, образующейся над ее поверхностью. Но далеко не всегда над поверхностью жидкости имеется достаточная концентрация горючих паров, и скорость их образования не всегда достаточна для поддержания устойчивого горения.

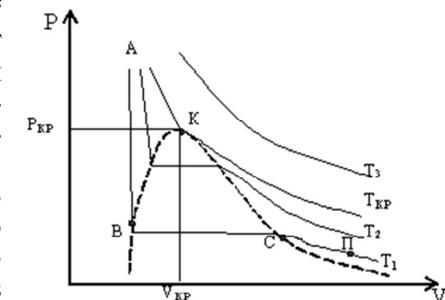


Рис. 26. Изотермы газа при температурах $T_1 < T_2 < T_{кр} < T_3$:

АВ – состояние жидкости; В – точка кипения жидкости; С – точка сухого насыщенного пара; ВС – кипение жидкости; СП – состояние перегретого пара; К – критическая точка

Поэтому горение жидкости характеризуется не только сгоранием паровоздушной смеси, но и испарением жидкости, определяющим скорость ее сгорания.

Испарением называется переход жидкости в пар со свободной поверхности при температурах ниже точки кипения жидкости [11]. Происходит испарение благодаря тепловому движению молекул, в результате которого часть молекул с

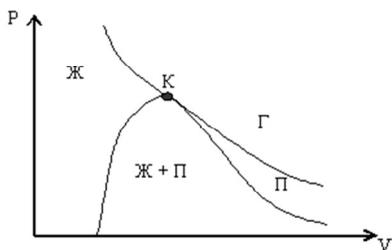
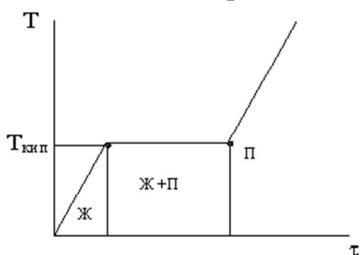


Рис. 27. Фазы состояния в системе жидкость + пар:

Ж – жидкость; П – пар; Г – газ

высокой кинетической энергией переходят из поверхностного слоя жидкости в воздушную среду. Так как при этом избыточная энергия данных молекул затрачивается на преодоление сил взаимодействия между молекулами и на работу по расширению объема, то испарение является эндотермическим процессом, снижающим температуру жидкости.

Испарение с поверхности жидкости происходит при любой температуре и увеличивается по мере увеличения температуры жидкости вплоть до возникновения кипения. Далее, если кипение происходит при постоянном давлении, температура жидкости не увеличивается, но интенсивность испарения становится еще более интенсивной. Рост интенсивности испарения объясняется тем, что при кипении жидкости



испарение происходит не только с ее поверхности, но и во всем объеме жидкости с образованием пузырьков пара. При этом эффект охлаждения пара резко возрастает и температура жидкости не увеличивается. Термограммы нагрева жидкости приведены на рис. 28 [13]:

Рис. 28. Термограмма нагрева жидкости при постоянном давлении

С повышением давления, если, например, нагрев жидкости происходит в закрытом сосуде, значение температуры кипения возрастает. Так, при нормальных условиях температуры кипения воды составляет 100 °С, а при давлении в 10 атм или 1013 кПа – $T_{\text{кип}} = 189$ °С. В условиях же пониженного атмосферного давления температура кипения снижается, что и повышает взрывоопасность горючих жидкостей из-за повышения интенсивности испарения и создания взрывоопасных концентраций паров.

Кроме давления температура кипения зависит и от самого вещества. У индивидуальных соединений, например углеводородов, температура кипения при нормальных условиях всегда постоянна, а у сложных смесей она изменяется, повышаясь по мере выкипания более легких и, следовательно, более летучих компонентов. Ориентировочно рассчитать значение температуры кипения индивидуальных углеводородов можно по формуле [15]

$$T_{\text{кип}} = 10\sqrt{10M - 375} - 150, \quad (2.3)$$

где M – молекулярная масса вещества.

Скорость испарения определяется количеством пара, образующегося на единице поверхности жидкости за единицу времени, и складывается из суммарной скорости процесса перехода молекул из жидкой фазы V_1 и скорости конденсации V_2 , пропорциональной концентрации пара. Суммарная скорость процесса равна разности этих скоростей, т. е.

$$V = V_1 - V_2. \quad (2.4)$$

Скорость V_1 зависит от температуры жидкости и при постоянной температуре не изменяется. Но так как по мере возрастания концентрации пара, увеличивается скорость конденсации, то в соответствие с выражением (2.4) суммарная скорость испарения снижается. Минимальной, практически близкой к нулю, скорость испарения становится на границе раздела между жидкостью и ее насыщенным паром.

Особенностью испарения является еще и тот факт, что каждому значению температуры жидкости соответствует свое максимально возможное количество испарившегося с ее поверхности пара. При этом возникает состояние, когда пар находится в динамическом равновесии с жидкостью. Данное динамическое равновесие наступает только в закрытом сосуде и только тогда, когда число испарившихся молекул жидкости равно числу конденсирующихся молекул. Пар в этом случае называется насыщенным. В открытом сосуде образовавшийся насыщенный пар разбавляется воздухом и становится ненасыщенным.

Давление насыщенного пара всегда выше ненасыщенного давления и зависит только от температуры и природы жидкости. С повышением температуры давление насыщенного пара увеличивается и при температуре кипения становится равным атмосферному.

Давление насыщенного пара называется *упругостью* пара и показывает максимально возможное количество пара в воздухе над жидкостью при данной температуре или его максимальное парциальное давление. Если давление пара превышает его упругость – пар начинает конденсироваться.

На упругость пара влияет температура: чем она выше, тем более возрастает упругость пара. Например, для водяных паров при температуре $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ упругость пара равна 611 Па, или 0,6 %, при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 2,3 %, при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 100 % [16]. Диаграмма зависимости упругости пара от температуры представлена на рис. 29 [13].

Для каждого значения температуры индивидуальной жидкости насыщенный пар данной жидкости имеет постоянное давление. В смесях жидкостей давление насыщенного пара при одной и той же температуре увеличивается по мере увеличения содержания в жидкости низкокипящих продуктов.

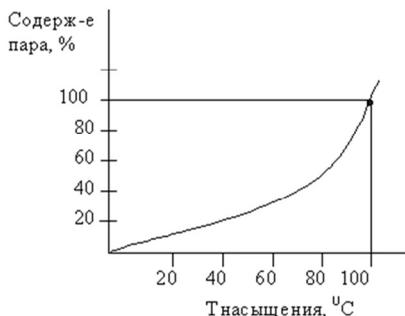


Рис. 29. Диаграмма упругости насыщенного пара

Давления насыщенных паров некоторых жидкостей приведены в табл. 17 [11]

Часть общего давления, приходящаяся на долю конкретного газа или пара, называется *парциальным*. Например, давление насыщенного пара сероуглерода складывается из

давлений паров самого сероуглерода и давлений кислорода и азота, входящих в состав воздуха. По мере увеличения температуры сероуглерода давление его насыщенных паров увеличивается, следовательно, концентрация и давление воздуха уменьшается, а общее давление для данной температуры остается постоянным.

Таблица 17

Давления насыщенных паров при различных температурах

Вещество	Давление насыщенного пара, Па, при температуре, К					
	253	263	273	283	293	303
Ацетон	–	5147,1	8418,9	14669,9	24472,0	37240,0
Бензол	984,2	1941,8	3537,8	5945,0	9842,0	15747,2
Бутилацетат	–	478,8	931,0	1848,7	3325,0	5679,1
Бензин	–	–	11704,0	15162,0	20482,0	27930,0
Метилловый спирт	824,6	1782,2	3564,4	6676,0	11783,8	19950,0
Сероуглерод	6450,5	10773,0	17542,7	26999,0	40139,4	58121,0
Скипидар	–	–	266,0	385,7	585,2	917,7
Толуол	226,1	452,2	891,1	1689,1	2965,9	4947,6
Этиловый спирт	332,5	744,8	1622,6	3165,4	5852,0	10387,3
Этиловый эфир	8911,0	14935,9	24525,2	38144,4	57549,1	84428,4
Этилацетат	864,5	1715,7	3218,1	5692,4	9682,4	15787,1

По известному общему давлению смеси и давлению паров возможно определить концентрацию паров жидкости в воздухе. Согласно за-

кону Бойля–Мариотта, произведение давления газа на его объем при постоянной температуре является постоянной величиной, поэтому, если принять объем смеси за 100 %, концентрацию пара C можно найти по выражению [11]

$$C = \frac{100P_{\text{пар}}}{P_{\text{общ}}}, \quad (2.5)$$

где $P_{\text{пар}}$ – парциальное давление паров жидкости, Па;

$P_{\text{общ}}$ – давление паровоздушной смеси, Па (табл. 17).

Объемную концентрацию паров жидкости по выражению (2.5) можно перевести в массовую [11]:

$$C' = \frac{CM}{V_t 100}, \quad (2.6)$$

где C' – массовая концентрация паров жидкости, г/л;

C – объемная концентрация паров жидкости, %;

M – количество вещества, численно равно молекулярной массе пара, г;

V_t – объем 1 моль пара при данных условиях, л.

По значениям давления насыщенного пара при различных температурах можно ориентировочно рассчитать температурные пределы воспламенения. Для этого с помощью специального прибора для определения температурных пределов воспламенения паров определяют температуры жидкости, при которых над ее поверхностью возникают концентрации пара, соответствующие нижнему и верхнему пределам воспламенения. Далее по рассчитанным концентрациям определяют парциальное давление паров $P_{\text{н}}$ и $P_{\text{в}}$, соответствующих нижнему и верхнему концентрационным пределам воспламенения пара в воздухе [11]:

$$P_{\text{пар}} = \frac{CP_{\text{общ}}}{100}. \quad (2.7)$$

А уже по найденным значениям $P_{\text{н}}$ и $P_{\text{в}}$, используя данные табл. 17, по формуле (2.8) вычисляют температурные пределы воспламенения паров жидкости [6]:

$$T_{\text{п}} = \frac{1}{\frac{\lg P_2 - \lg P_{\text{п}}}{\lg P_2 - \lg P_1} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \frac{1}{T_2}}, \quad (2.8)$$

где P_1 и P_2 – ближайšie к $P_{\text{п}}$ меньшее и большее значения табличные давления пара, соответствующие температурам T_1 и T_2 .

Важнейшей характеристикой процесса горения жидкости является *температура вспышки*, т. е. самая низкая температура вещества, при которой над его поверхностью образуется такое количество паров и газов, при котором они способны вспыхивать в воздухе от источника зажигания, но скорость их образования еще недостаточна для возникновения устойчивого горения.

Именно по температуре вспышки все жидкости делятся на легко воспламеняющиеся (ЛВЖ) и на горючие (ГЖ). В соответствии с ГОСТ 12.1.044–89 к ЛВЖ относятся жидкости, имеющие температуру вспышки не более 61 °С (в закрытом тигле) или 65 °С (в открытом тигле), а ГЖ имеют вспышку более 61 °С (в закрытом тигле) или 66 °С (в открытом тигле).

Все ЛВЖ, в свою очередь, по температуре вспышки делятся на три разряда:

- I разряд включает в себя особо опасные ЛВЖ, к которым относятся жидкости с температурой вспышки от –18 °С и ниже в закрытом тигле или –13 °С и ниже в открытом тигле;
- II разряд – постоянно опасные ЛВЖ, к которым относятся жидкости с температурой вспышки выше –18 °С и ниже 23 °С в закрытом тигле или выше –13 °С и ниже 27 °С в открытом тигле;
- III разряд – ЛВЖ опасные при повышенной температуре воздуха, к которым относятся жидкости с температурой вспышки от 23 до 61 °С в закрытом тигле или от 27 до 66 °С в открытом тигле [17].

Температура вспышки зависит от физических свойств жидкости, таких как ее молекулярная масса, температура кипения и плотность. Например, в табл. 18 приведены данные о физических свойствах спиртов [11].

Видно, что температура вспышки тем выше, чем выше физические параметры спиртов. Но данная закономерность изменения температуры вспышки распространяется только на одинаковые классы органических соединений.

Физические свойства спиртов

Спирты	Молекулярная масса	Плотность, кг/м ³	Температура, К	
			кипения	вспышки
Метиловый CH ₃ OH	32	791	64,7	8
Этиловый C ₂ H ₅ OH	46	789	78,4	13
н-Пропиловый C ₃ H ₇ OH	60	800	97,8	23
н-Бутиловый C ₄ H ₉ OH	74	810	117,4	34
н-Амиловый C ₅ H ₁₁ OH	88	817	138	40

При смешивании тех же спиртов с водой давление горючих паров снижается и, соответственно, увеличивается температура вспышки (табл. 19) [11].

Таблица 19

Зависимость температуры вспышки от содержания спирта в водном растворе

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

Повышение температуры жидкости вызывает увеличение скорости испарения. При определенной температуре скорость испарения достигает величины, при которой подожженная смесь продолжает гореть и после удаления источника зажигания, т. е. сразу устанавливается постоянный стационарный режим горения. Такая температура жидкости называется *температурой воспламенения*. Обычно для ЛВЖ она отличается на 1–5 °С от температуры вспышки, а для ГЖ – на 30–35 °С.

2.3. Процесс горения жидкостей

Горение жидкостей включает в себя как химические, так и физические явления. Так как взаимодействие горючих паров с кислородом воздуха происходит в зоне горения, то в эту зону непрерывно должны поступать как горючие пары, так и воздух. А испарение горючих паров с поверхности жидкости возможно только в том случае, если жидкость будет получать определенное количество тепла, необходимого для

испарения. Тепло же, в свою очередь, при горении жидкости может поступать только из зоны горения, т. е. из пламени.

Известно, что тепло может передаваться посредством теплопроводности, конвекции или излучения. Передача тепла за счет теплопроводности невозможна, так как скорость движения паров от поверхности жидкости к зоне горения выше, чем скорость теплопередачи пара от зоны горения к жидкости. Конвекция тепла также невозможна потому, что поток паров направлен от жидкости, т. е. от поверхности менее нагретой, к поверхности более нагретой. Следовательно, тепло из зоны горения передается к поверхности жидкости только за счет излучения.

Тепло из зоны горения расходуется непосредственно на испарение жидкости q_1 и на ее прогревание q_2 , следовательно,

$$Q_{\phi} = q_1 + q_2, \quad (2.9)$$

где Q_{ϕ} – количество тепла, передаваемое из факела пламени посредством излучения на единицу площади поверхности жидкости в единицу времени.

Количество излучаемого тепла, расходуемого на испарение, зависит от теплоты испарения, плотности жидкости и ее линейной скорости горения тепла:

$$q_1 = r\rho v, \quad (2.10)$$

где r – теплота испарения жидкости, кДж/ч;

ρ – плотность жидкости, г/см³;

v – линейная скорость горения жидкости, мм/ч.

Количество тепла, расходуемого на прогревание жидкости от начальной температуры до температуры поверхности q_2 , определяется из выражения

$$q_2 = \rho u c (T_{\text{п}} - T_0), \quad (2.11)$$

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

c – удельная теплоемкость жидкости, Дж/(г·К);

$T_{\text{п}}$ – температура поверхности жидкости, К;

T_0 – начальная температура жидкости, К.

Следовательно, количество тепла Q_{ϕ} , передаваемого от факела пламени посредством излучения, можно определить по формуле [11]

$$Q_{\phi} = q_1 + q_2 = r\rho v + \rho c(T_{\text{п}} - T_0) \quad (2.12)$$

или по формуле

$$Q_{\phi} = \varepsilon\sigma(T_{\phi}^4 - T_{\text{ж}}^4), \quad (2.13)$$

где ε – степень черноты пламени, зависящая от концентрации углерода, выделяющегося в пламени при горении жидкости;

σ – постоянная Стефана–Больцмана, равная $2079 \cdot 10^{-7}$ кДж/(м²·ч·К⁴);

T_{ϕ} – температура пламени, К;

$T_{\text{ж}}$ – температура поверхности жидкости, К.

После прогрева поверхности жидкости до необходимой температуры процесс горения приобретает установившийся характер, т. е. температура пламени становится постоянной. При этом устанавливается равновесие между массой пара, поступающего в зону горения, и массой горючего вещества, сгорающего в зоне горения. Именно это состояние определяет постоянство скорости испарения и, соответственно, само выгорание жидкости.

Скорость горения жидкости

Под скоростью выгорания понимается скорость процесса уменьшения массы жидкости в процессе горения. Определяется данная скорость величиной теплоты испарения жидкости и количеством тепла, подведенного к поверхности жидкости от факела пламени.

Различают две скорости выгорания жидкости:

- *массовая скорость* G определяет массу жидкости, выгорающую с единицы поверхности жидкости за единицу времени [11]:

$$G = \frac{\rho v}{1000}; \quad (2.14)$$

- *линейная скорость* v характеризует скорость снижения уровня жидкости при ее горении в резервуаре [11]:

$$v = \frac{h}{\tau}, \quad (2.15)$$

где ρ – плотность жидкости, кг/м³ (формула (2.14));

h – высота слоя сгоревшей жидкости, мм;

τ – время горения.

Скорость выгорания непостоянна, и на ее величину влияют многие факторы, например, начальная температура жидкости, диаметр резервуара, уровень жидкости, скорость ветра и т. д. Например, с увеличением начальной температуры жидкости скорость ее выгорания увеличивается, так как уменьшаются затраты тепла на нагрев поверхности жидкости.

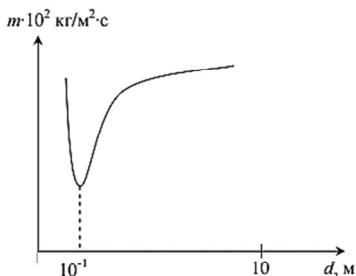


Рис. 30. Зависимость скорости выгорания от диаметра резервуара

Более сложная зависимость существует между скоростью выгорания и диаметром резервуара. Условно данная зависимость делится на три области (рис. 30) [18]:

- I область, в которой по мере увеличения диаметра резервуара до 10 см скорость выгорания резко падает;
- II область – скорость выгорания возрастает при увеличении диаметра приблизительно до 1,3 м;
- III область – при диаметре резервуара более 1,3 м скорость выгорания становится практически постоянной.

Уменьшение скорости выгорания в I области связано с изменением характера подвода тепла к жидкости от зоны горения. Известно, что количество тепла, поступающего к поверхности, прямо пропорционально площади поперечного сечения резервуара. Но пламя, соприкасаясь со стенками резервуара, нагревает еще и его верхнюю кромку до высоких температур. От верхней кромки тепло распространяется по всей стенке и дополнительно разогревает жидкость. Количество тепла, поступающего от стенок резервуара при малых его диаметрах, разогревает жидкость обратно пропорционально периметру резервуара. Следовательно, с увеличением периметра снижается теплоотвод от стенок и скорость выгорания падает.

С увеличением диаметра резервуара более 10 см количество тепла, поступающего из зоны горения за счет того, что режим горения изменяется с ламинарного на турбулентный, возрастает. При этом за счет турбулентности горения обеспечивается более быстрый отвод паров от поверхности жидкости и скорость выгорания возрастает.

При увеличении диаметра резервуара более 1,3 м устанавливается развитый турбулентный режим, стабилизирующий величину потока

тепла от пламени, и скорость выгорания практически больше не растет.

Скорость выгорания снижается с уменьшением уровня жидкости в резервуаре. Объясняется это тем, что подвод воздуха внутрь горящего резервуара невозможен и, следовательно, зона горения при любом уровне жидкости будет по-прежнему находиться над резервуаром. Пламя при понижении уровня от уровня жидкости удаляется, за счет этого величина лучистого потока к поверхности снижается и, соответственно, снижается, вплоть до затухания, скорость выгорания жидкости. Например, в резервуарах диаметром 5 м предельная глубина, на которой происходит затухание горения, находится на глубине 11 м, а при диаметре 11 м данная глубина будет на 35 м.

Скорость выгорания горючей жидкости зависит и от содержания влаги в объеме этой жидкости. Разбавляющее влияние паров воды в зоне горения снижает температуру пламени и уменьшает его излучающую способность. Поэтому если температура кипения жидкости меньше температуры кипения воды, то, по мере выгорания горючей жидкости, смесь все больше обогащается водой, и скорость выгорания снижается, вплоть до прекращения горения. Если же температура кипения жидкости более $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, то при горении первоначально испаряется влага, а затем скорость выгорания жидкости увеличивается, вплоть до скорости выгорания чистого продукта (рис. 31) [18].

Скорость выгорания жидкости, как правило, увеличивается с повышением скорости ветра. Ветер увеличивает процесс смешивания горючих паров с воздухом, а также прижимает пламя к поверхности жидкости. Все это увеличивает интенсивность теплового потока и скорость выгорания жидкости. Однако следует учитывать, что сильные порывы ветра способны сделать срыв пламени и прекратить горение. Подобные срывы возможны уже при скорости ветра более 22 м/с.

Значения скорости выгорания некоторых жидкостей приведены в табл. 20 [14].

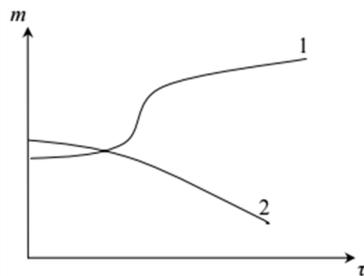


Рис. 31. Изменение скорости выгорания жидкости:

1 — $t_{\text{кип}} > 100\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2 — $t_{\text{кип}} < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$

Скорость выгорания жидкостей

Жидкость	Плотность жидкости, кг/м ³	Скорость выгорания	
		линейная, мм/мин	массовая, кг/(м ² ·час)
Бензол	0,875	3,15	165,37
Толуол	0,86	2,68	138,29
Ксилол	0,855	2,04	104,65
Скипидар	0,86	2,41	123,84
Ацетон	0,79	1,4	66,36
Метилловый спирт	0,8	1,2	57,6
Диэтиловый спирт	0,715	2,93	125,84
Амиловый спирт	0,81	1,297	63,034
Изоамиловый спирт	0,805	1,39	66,8
Бутиловый спирт	0,812	1,069	52,08
Изобутиловый спирт	0,8	1,122	53,856
Сероуглерод	1,27	1,745	132,97
Диметиланилин	0,95	1,523	86,31

Прогрев жидкости при горении

Верхний слой горячей жидкости за счет тепла излучаемого пламенем, прогревается до более высоких температур, чем лежащие ниже слои жидкости. Наиболее быстро верхний слой прогревается в начальный период горения, который обычно равен 10 минутам, затем температура слоя остается практически постоянной (рис. 32) [11].

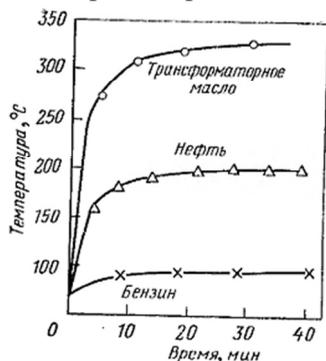


Рис. 32. Изменение температуры поверхностного слоя жидкости во времени

Характер распределения температуры, прежде всего, зависит от условий горения и от самой жидкости. Так при горении жидкостей сложных по составу, например, нефти, температура поверхностного слоя равна ее средней температуре кипения. Данные по температурам на поверхности горящего слоя некоторых нефтепродуктов приведены в табл. 21

Распределение температуры по поверхности горящего слоя неравномерно. Данная неравномерность связана, во-пер-

вых, с влиянием стенок сосуда, температура которых всегда выше, чем температура горящего слоя жидкости, во-вторых, с неравномерностью притока тепла от факела пламени, так как у стенок сосуда высота факела пламени всегда меньше, чем в центре, следовательно, пламя находится ближе к поверхности.

Таблица 21

Температура на поверхности горящего слоя

Вещество	Температура на поверхности, °С
Автобензин	90–110
Керосин	170–220
Дизельное топливо	230–240
Соляровое масло	280–340
Нефть	130–350

Неодинаково и распределение температуры по глубине жидкости. В зависимости от состава жидкости температура по мере удаления от поверхности может снижаться плавно, а может и скачком. На рис. 33 приведены зависимости значений температуры от глубины для бензина и керосина [11].

Видно, что температура в керосине по мере удаления от поверхности снижается постепенно. Такое снижение температуры называется *первым типом распределения температур*, и оно свойственно не только для керосина, но и для трансформаторного и солярового масла, дизельного топлива и некоторых других нефтепродуктов. Жидкость при данном типе распределения температур прогревается на небольшую глубину, в среднем от 2 до 5 см, причем температура в прогретом слое быстро понижается с увеличением расстояния от поверхности по экспоненциальному закону в соответствии с формулой [18]

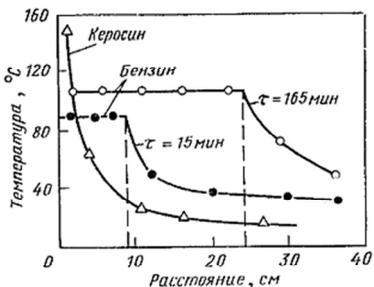


Рис. 33. Распределение температуры в глубину для керосина и бензина

$$t = t_0 + (t_{\text{п}} - t_0)^{-k\sigma}, \tag{2.16}$$

где t_0 – начальная температура;

$t_{\text{п}}$ – температура поверхности жидкости;

k – коэффициент пропорциональности;

σ – расстояние от поверхности.

В бензине же имеется прогретый слой определенной толщины с одинаковой температурой. Резкое снижение температуры жидкости начинается в бензине только за нижней границей данного слоя. Такое распределение температуры называется *вторым типом* и наблюдается при горении нефти, бензина и мазута, т. е. жидкостей, имеющих низкую температуру кипения. Формирование прогретого слоя начинается примерно через 10 минут после воспламенения жидкости, и его толщина зависит от диаметра сосуда, скорости ветра и некоторых других факторов.

Процесс образования прогретого слоя происходит в определенной последовательности. Сначала при горении жидкости нагреваются стенки сосуда и прилегающая к ним жидкость. Температура стенок резервуара всегда выше температуры жидкости, так как пламя прилегает непосредственно к стенкам. Как результат разности температур между жидкостью и материалом стенок сосуда, в жидкости возникают конвективные течения, зависящие не только от разности температур, но и от свойств жидкости. Как только температура стенок сосуда становится выше, чем температура кипения жидкости, последняя закипает, интенсивность конвективных потоков резко усиливается, и тепло переносится в более глубокие слои жидкости. Это, в свою очередь, увеличивает температуру стенок сосуда, прилегающих к нижней границе прогретого слоя, где также возникает кипение и усиление конвективных потоков, приводящее к дальнейшему увеличению толщины прогретого слоя.

Процесс увеличения толщины прогретого слоя будет продолжаться до тех пор, пока подвод тепла со стороны пламени не станет меньше, чем потери тепла в окружающую среду через стенки сосудов. Только после этого процесс прекращается, и прогретый слой формируется полностью.

Вскипание и выброс

В процессе горения жидкостей могут возникнуть такие опасные явления, как вскипание и выброс горячей жидкости.

Вскипание горячей жидкости протекает довольно спокойно, и результатом его становится переливание жидкости через стенки резервуара. Выброс горячей жидкости имеет взрывной характер, и на практике известны случаи, когда десятки тонн горячей нефти выбрасывались на десятки метров от горящего резервуара.

Причиной данных явлений является наличие воды в объеме горячей жидкости и на дне резервуара, в котором она хранится. В процессе прогрева горючей жидкости влага, находящаяся в верхних слоях, частично опускается в лежащие ниже слои и на границе прогретых и холодных слоев создает слой с повышенным содержанием влаги. При повышении температуры данного слоя до 100 °С, частицы воды превращаются в пар, пузырьки которого при подъеме к поверхности горячей жидкости обволакиваются пленкой нефтепродукта и выходят на поверхность в виде пены. Пены образуется настолько много, что она начинает переливаться через стенки, т. е. происходит вскипание горячей жидкости.

Пузырьки пара образуются в центрах парообразования, представляющих собой инородные включения в жидкости, например, пылинки или пузырьки газа. Еще одним центром парообразования становятся стенки сосуда, имеющие определенную шероховатость своего материала. Вблизи подобных шероховатостей и в их порах всегда находятся пузырьки газа. При нагревании давление газа внутри пузырька увеличивается и постепенно сравнивается с внешним давлением. Именно в этот момент происходит отрыв газового пузырька от поверхности сосуда и его дальнейшее всплытие к поверхности.

Если горючую жидкость тщательно очистить, удалив тем самым центры парообразования, то даже при нагревании выше температуры кипения она не закипает. Например, очищенную от пузырьков воздуха воду можно разогревать до 200 °С и закипания очищенной воды не произойдет. Такое состояние перегретой жидкости не может быть устойчивым. Любое, пусть даже небольшое количество механических примесей, внесенных в перегретую жидкость, вызывает ее взрывное закипание и выброс горячей жидкости (рис. 34).

Взрывное закипание перегретой жидкости и ее последующий выброс могут возникнуть и без внесения примесей, а только за счет более сильного перегрева жидкости. Например, если температура прогретого слоя нефти достигнет 300 °С, то данный слой расширится до подстилающего слоя воды, вызывая ее нагрев. При столь высокой температу-

ре в воде возникают самопроизвольные зародыши паровой фазы, и произойдет закипание воды с выделением большого количества водяного пара, приводящего к выбросу горячей нефти.

Выбросы горячей жидкости наблюдаются только у нефти и мазута. Эти жидкости прогреваются вглубь с наибольшей интенсивностью, и температура их прогретого слоя всегда выше 100 °С. Другие нефтепродукты, например, бензин, дизельное топливо, керосин имеют температуру прогретого слоя меньшую, чем температура кипения воды, и поэтому выбросы в них маловероятны.



Рис. 34. Выброс горящих нефтепродуктов при пожаре

Скорость прогрева нефти определяет промежуток времени от начала горения жидкости до наступления выброса. Поэтому для приблизительного расчета данного времени нужно знать толщину слоя нефти до подстилающего слоя воды и скорость прогрева нефти. Время выброса можно рассчитать по формуле [18]

$$\tau = (H - h)(W + v + V), \quad (2.17)$$

где τ – время от начала пожара до момента выброса, ч;

H – высота слоя нефти в резервуаре до начала пожара, м;

h – высота слоя водяной подушки, м;

v – линейная скорость выгорания нефти, м/ч;

V – скорость понижения уровня жидкости вследствие откачки, м/ч.

W – линейная скорость прогрева жидкости, м/ч.

Характерными признаками приближающегося выброса нефти являются вибрация стенок резервуара, возрастание размеров факела пламени и изменение его цвета. Практика показывает, что продолжительность выбросов может составлять от 3 до 10 минут. Столь затянувшееся время выбросов объясняется тем, что соприкосновение прогретого слоя с водой происходит не одновременно по всей площади слоев. Поэтому выброс носит пульсирующий характер, при этом увеличение объема и высоты пламени происходит в процессе самого выброса.

Вскипание происходит гораздо раньше выброса. Практика показывает, что нефть, содержащая 1 % воды, вскипает примерно через час после начала горения, и характерными признаками начала вскипания являются увеличение факела пламени и сильный шипящий звук. Особая опасность вскипания заключается еще и в том, что оно может начаться во время тушения пожара при подаче огнетушащего вещества на поверхность горячей жидкости.

ГЛАВА 3

ГОРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Процесс горения твердых горючих веществ и материалов (ТГМ) принципиально ничем не отличается от горения газов или жидкостей. Горение ТГМ также проходит в газовой фазе и в большинстве случаев в диффузионном режиме. Таким образом, процесс горения твердых веществ и материалов необходимо определять как гомогенный, диффузионный процесс, сопровождающийся выделением большого количества тепла. Но существуют и значительные отличия, характерные только для горения ТГМ. Так, твердые вещества в отличие от жидкостей могут гореть независимо от своей ориентации в пространстве, т. е. процесс горения может распространяться как вертикально, так и горизонтально. Некоторые твердые вещества, например, пластмассы способны под действием температуры плавиться, и тогда их горение происходит по тому же сценарию, что и горение жидкости. Другие ТГМ при нагревании переходят в газовую фазу без процесса плавления. И таких особенностей горения именно твердых горючих веществ имеется довольно много. Поэтому изучение механизма возникновения и развития горения ТГМ, учет всех особенностей данного горения крайне важен для предотвращения пожаров.

3.1. Механизм горения ТГМ

Горение твердых веществ и материалов характеризуется наличием стадии разложения и газификации твердой фазы. Переход в газообразную фазу для большинства ТГМ является эндотермическим процессом, но существует ряд твердых веществ, у которых данный переход сопровождается и экзотермическим эффектом. При повышении темпе-

ратуры в молекулах твердого вещества происходит разрыв химических связей с образованием более простых газообразных, жидких и твердых элементов. Такое термическое разложение называется *пиролизом*. Например, при пиролизе древесины, происходящем при температуре 450–500 °С, образуются газообразные метиловый спирт, уксусная кислота, бензол, ацетон и многие другие вещества. Результатом неполного пиролиза становятся жидкие смолы, а конечным продуктом пиролиза является древесный уголь, представляющий собой практически чистый углерод с небольшим содержанием примесей в виде оксидов калия, кальция, натрия, железа и магния. Воспламенение ТГМ является результатом воспламенения газообразных летучих продуктов пиролиза. В целом процесс горения твердых веществ можно разделить на следующие стадии:

- нагрев твердого материала;
- его пиролиз с образованием летучих продуктов;
- воспламенение летучих газообразных продуктов;
- горение газообразных продуктов пиролиза.

Таким образом, воспламенение ТГМ в воздухе необходимо рассматривать как воспламенение газов. Перенос тепла к твердому материалу для его нагрева зависит от источника зажигания и условий воздействия теплового потока на поверхность. Обычно в условиях пожара все ТГМ разогреваются за счет конвективного переноса тепла от пламени и за счет теплообмена излучением.

Конвективный перенос тепла обусловлен совместным действием конвекции и молекулярного движения. Теплообмен излучением осуществляется в результате превращения в процессе горения части внутренней энергии вещества в энергию излучения и переноса этого излучения в виде электромагнитных волн или фотонов к поверхности твердого вещества.

Поглощение твердым телом передаваемого тепла зависит от свойств горящего материала и от источника теплового потока. В нагретом теле начинается процесс пиролиза, в результате которого образуются летучие горючие и негорючие соединения. Количество и состав продуктов пиролиза зависят от природы материала, механизма процесса пиролиза и температуры поверхности горящего вещества.

Воспламенение ТГМ происходит только тогда, когда содержание летучих горючих продуктов пиролиза над поверхностью твердого вещества достигнет нижнего концентрационного предела распространения

ния пламени. Для того чтобы пламя не погасло должно соблюдаться условие передачи твердому материалу такого количества тепла, которое обеспечило бы непрерывную подачу необходимого количества горючих газообразных продуктов в зону горения. В целом при горении процесс теплового и массового обмена ТГМ можно записать в следующем виде [18]:

$$q_0 = v_m \left[c_p (T_{\text{пл}} - T_0) + Q_{\text{пл}} + c'_p (T_{\text{к}} - T_{\text{пл}}) + Q_{\text{исп}} + Q_{\text{р}} + Q_{\text{Т.О}} \right], \quad (3.1)$$

где q_0 – интенсивность теплового потока из зоны пламени к поверхности ТГМ, Вт/м;

v_m – массовая скорость выгорания, кг/(м²·с);

c_p, c'_p – теплоемкость твердой фазы и расплава, кДж/(кг·К);

$T_{\text{к}}, T_{\text{пл}}$ – температура кипения и плавления вещества, К;

T_0 – начальная температура, К;

$Q_{\text{пл}}, Q_{\text{исп}}, Q_{\text{р}}$ – теплота плавления, испарения и разложения вещества, кДж/кг;

$Q_{\text{Т.О}}$ – теплота, израсходованная на нагрев твердого остатка, кДж/кг.

Перемещение фронта пламени происходит в газовой среде и осуществляется за счет тепла, выделяющегося из зоны горения и передающегося к поверхности ТГМ за счет излучения, конвекции и теплопроводности. При этом в зависимости от условий горения доля того или иного механизма передачи тепла может быть различной. Механизм распространения фронта пламени по поверхности ТГМ наглядно демонстрирует схема, приведенная на рис. 35 [14].

Таким образом, при распространении волны горения по твердым материалам можно выделить следующие зоны (рис. 36) [14]:

- зону без реакции, где происходит прогрев конденсированной фазы;
- зону пиролиза, в которой происходит разложение ТГМ на газообразные продукты;
- предпламенную зону;
- зону пламени;
- зону продуктов сгорания.

Рис. 35. Схема распространения фронта пламени по поверхности ТГМ:

1 – твердый материал; 2 – зона диффузионного горения; 3 – передняя кромка пламени; 4 – зона пиролиза; 5 – зона газообразных продуктов разложения; 6 – зона разложения твердого материала перед фронтом пламени; 7 – газообразные продукты

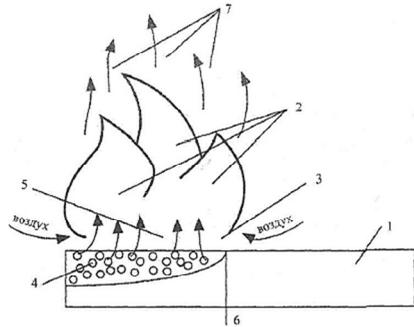


Рис. 36. Модель горения твердых веществ

Перемещение фронта пламени по поверхности твердого горящего вещества называется *распространением горения*, характеризующееся скоростью распространения пламени (м/мин)

$$v = l/\tau \tag{3.2}$$

где l – расстояние, пройденное фронтом пламени;

τ – время перемещения фронта пламени по поверхности твердого вещества.

Основным отличием, влияющим на скорость горения твердых веществ (по сравнению со скоростью горения жидкостей), является то, что распространение пламени в твердых веществах может происходить при различной ориентации в пространстве. Пламя может распространяться горизонтально, вертикально или занимать какую-нибудь промежуточную ориентацию. В зависимости от этого изменяется и скорость распространения пламени. Она максимальна при вертикальном распространении пламени снизу вверх и минимальна при его распространении сверху вниз. Объясняется это тем, что в случае, когда горение распространяется вверх, теплопередача происходит как за счет

лучистого теплообмена, так и за счет конвекции. Пламя и продукты горения, поднимаясь вверх, как бы омывают поверхность горения, увеличивая скорость распространения пламени в 5–10 раз. Зависимость скорости распространения пламени от расположения ТГМ можно представить в виде графика, приведенного на рис. 37 [19]:

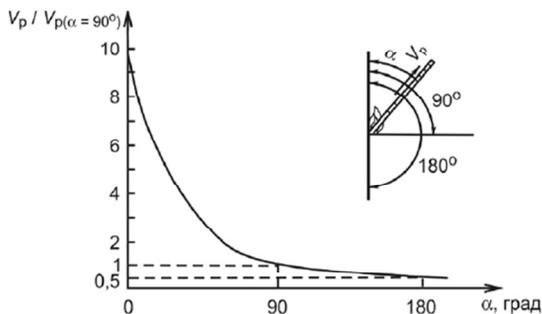


Рис. 37. Зависимость скорости распространения пламени от расположения ТГМ

На графике видно, что если скорость распространения пламени по горизонтальной поверхности, т. е. при $\alpha = 90^\circ$, взять за единицу, то по вертикальной поверхности вниз ($\alpha = 180^\circ$) скорость уменьшается вдвое, а при распространении по вертикали вверх ($\alpha = 0^\circ$) — увеличивается в 8–10 раз.

Скорость распространения пламени зависит также от начальной температуры твердого горючего вещества. Например, для древесины в интервале температур от 100 до 200 °С данная зависимость описывается эмпирическим выражением [19]

$$V_p = \frac{A_{др}}{t_B - t_i}, \quad (3.3)$$

где $A_{др}$ — эмпирический коэффициент, для древесины равный 7 (см·°С)/с;

t_B — температура максимальной скорости распространения пламени, К;

t_i — начальная температура, К.

Внешний вид данной зависимости показан на рис. 38 [19].

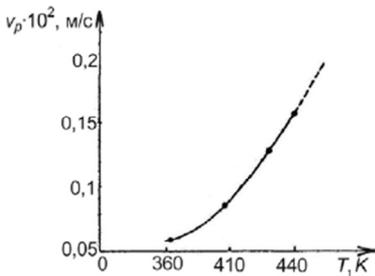


Рис. 38. Зависимость скорости распространения горения по поверхности древесины от начальной температуры её поверхности

Скорость распространения пламени зависит и от направления и скорости внешних газовых потоков. Например, встречный поток воздуха снижает скорость пламени в 2–3 раза, а попутный ветер в 2–3 раза увеличивает его скорость.

На скорость распространения пламени по поверхности влияет и толщина материала. В зависимости от толщины прогретого перед фронтом пламени слоя твердого материала, т. е. от толщины зоны без реакции, различают термически тол-

стый и термически тонкий материалы. Термически толстым материалом считается тот материал, реальная толщина которого превышает толщину прогретого слоя, обычно равную 2–3 мм. Если наоборот – материал считается термически тонким (рис. 39) [14]:

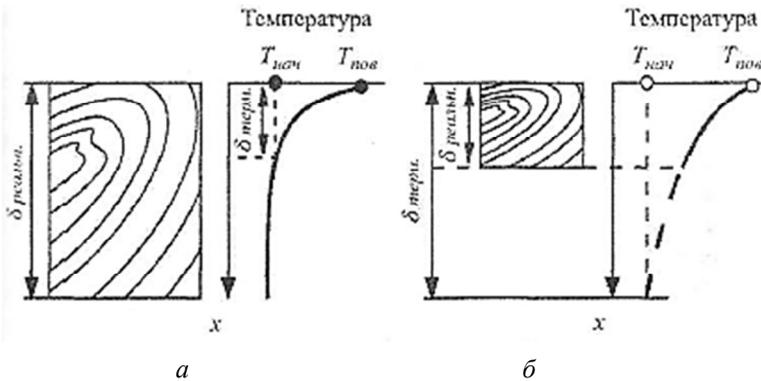


Рис. 39. Поля температур при распространении пламени по ТГМ:

a – термически толстый материал; *б* – термически тонкий материал

Термически тонкий материал имеет более высокую скорость тепловода, чем термически толстый. Объясняется это тем, что даже его противоположная к поверхности горения сторона находится в прогре-

том слое и имеет более высокую температуру, чем такая же сторона в термически толстом материале. Следовательно, теплоотвод проходит через воздух, обладающий высоким коэффициентом теплопроводности, замедляя тем самым нагрев поверхностного слоя материала и уменьшая скорость распространения фронта пламени.

Следует учитывать, что скорость распространения горения по поверхности твердого вещества может значительно отличаться от скорости распространения горения в условиях пожара. Дело в том, что хранение твердых веществ осуществляется в виде, например, штабелей, между которыми существуют разрывы. В условиях пожара твердые горючие вещества редко находятся в виде сплошного слоя, и при определении скорости распространения горения необходимо учитывать наличие разрывов между их отдельными массивами. Поэтому в практике пожаротушения используются усредненные значения скорости распространения горения при пожаре для различных твердых горючих веществ (табл. 22) [11].

Таблица 22

**Скорости распространения горения
в условиях пожара**

Вещество	v , м/мин
Бумага в рулонах	0,27
Резинотехнические изделия	1,10
Синтетический каучук	0,40
Текстильные изделия	0,38
Штабели торфоплит	1,00
Штабели досок ($W = 10\%$)	4,00

Пламя распространяется не только по поверхности твердого вещества, оно распространяется и внутрь него. Процесс распространения пламени внутрь материала называется *выгоранием*. Интенсивность выгорания величина непостоянная и зависит от закономерностей превращения твердой фазы в газообразные продукты.

Количественной характеристикой процесса выгорания является массовая скорость выгорания v_M^{abc} , показывающая массу горючего вещества или материала, выгоревшего в единицу времени. Более удобной характеристикой является удельная массовая скорость выго-

рания $v_M^{уд}$, показывающая массу горючего вещества, выгорающую в единицу времени с единицы площади пожара [20]:

$$v_M^{уд} = \frac{v_M^{abc}}{S_{\Pi}}, \quad (3.4)$$

где S_{Π} – площадь пожара.

На практике используется приведенная массовая скорость $v_M^{пр}$, показывающая, какое количество вещества выгорает с единицы площади поверхности горения вещества за единицу времени:

$$v_M^{пр} = \frac{v_M^{abc}}{S_{\Pi г}}, \quad (3.5)$$

где $S_{\Pi г}$ – площадь поверхности горения.

Удельная массовая $v_M^{уд}$ и приведенная $v_M^{пр}$ скорости связаны между собой соотношением [14]

$$v_M^{пр} = K_{\Pi} v_M^{уд}, \quad (3.6)$$

где K_{Π} – коэффициент поверхности горения, определяемый по формуле

$$K_{\Pi} = \frac{S_{\Pi г}}{S_{\Pi}}. \quad (3.7)$$

Разницу между площадью горения и площадью пожара проще всего понять на примере горения штабеля, сложенного из бруса (рис. 40) [20].

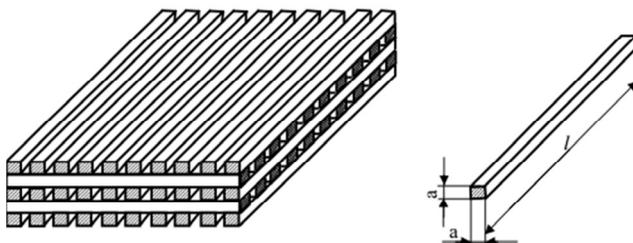


Рис. 40. Схема укладки штабеля

Здесь площадь пожара равна геометрической площади штабеля и составляет $S = l^2$. А площадь поверхности горения будет равна сумме площадей горения каждого бруса и может быть гораздо больше площади пожара [20]:

$$S_{\text{общ}} = (2a^2 + 4al)kn, \quad (3.8)$$

где a – толщина бруса;

l – длина бруса;

k – количество брусьев в одном ряду;

n – количество рядов в штабеле.

В конструкции штабеля имеются открытые и скрытые поверхности. Скрытые поверхности состоят из площади граней брусьев в нижнем ряду, соприкасающихся с землей, а также из участков брусьев, соприкасающихся друг с другом. Площадь скрытой поверхности рассчитывается по формуле [20]

$$S_{\text{скр}} = alk + 2a^2k^2(n - 1). \quad (3.9)$$

Тогда площадь открытой поверхности брусьев, равная площади поверхности горения, будет равна

$$S_{\text{пг}} = S_{\text{общ}} - S_{\text{скр}}. \quad (3.10)$$

Как и жидкие вещества, твердые горючие вещества имеют свою удельную скорость выгорания, зависящую от температуры и влажности вещества. Данные по удельной и приведенной массовой скорости выгорания некоторых ТГМ приведены в табл. 23 и 24 [11].

Т а б л и ц а 23

Удельная массовая скорость выгорания некоторых материалов

Горючие материалы	Удельная массовая скорость выгорания, кг/(м ² ·мин), при °С			Принимаемая скорость выгорания, кг/(м ² ·мин)
	500	700	900	
Древесина ($W = 10\%$)	0,34	0,45	0,65	0,5
Стеклопластик	0,74	0,90	1,10	1,0
Каучук	0,45	0,85	–	1,12

Приведенная массовая скорость выгорания некоторых твердых горючих веществ

Вещество	$v_{\text{м}}, \text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$
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

3.2. Состав и свойства ТГМ

По своему химическому составу твердые горючие вещества делятся на органические и неорганические. К классу неорганических веществ относятся металлы, металлоиды, а также их соединения. К органическим относятся вещества, состоящие в основном из углерода, водорода, азота и кислорода. Также в состав органических веществ могут входить хлор, фтор, кремний и другие химические элементы. В целом все органические твердые горючие вещества можно разделить на следующие группы:

- органические вещества на основе целлюлозы;
- полимерные материалы на основе углеводов;
- ископаемые твердые вещества;
- продукты питания.

Наибольшее распространение имеют целлюлозные материалы, к которым относятся древесина, бумага, хлопок, хлопчатобумажные ткани и др. Особенностью целлюлозных материалов является довольно значительное содержание кислорода в своем составе, который участвует в горении наряду с кислородом воздуха (табл. 25) [11]. Поэтому для горения данных материалов требуется значительно меньший объем теоретически необходимого воздуха.

Еще одной особенностью целлюлозных материалов является их способность разлагаться при нагревании с образованием газов, паров и золы. При этом выделение газообразных веществ происходит с переменной скоростью и только в определенном интервале температур. При небольших температурах нагревания скорость выделения невели-

ка, затем с ростом температуры она увеличивается, и при достижении определенного значения температуры скорость образования газов резко уменьшается до минимума. Количество образующихся при нагревании газов зависит от температуры горючего вещества и от режима его нагревания. На рис. 41 приведены зависимости выхода летучих газообразных продуктов от температуры для древесины и торфа [11].

Таблица 25

Состав целлюлозных материалов

Горючий материал	Элементный состав, %				Содержание влаги и золы, %	
	С	Н	О	N	W	A
Древесина:						
– дуб	46,08	5,50	38,18	1,14	7,0	2,1
– сосна	46,00	5,50	39,20	0,90	7,0	1,4
Солома	39,06	4,70	42,20	1,04	8,0	5,0
Хлопок	42,40	5,92	46,60	0,58	4,0	0,5

Графики наглядно показывают, что разложение древесины и торфа начинается при разных температурах (100–105 °С для торфа и 160–

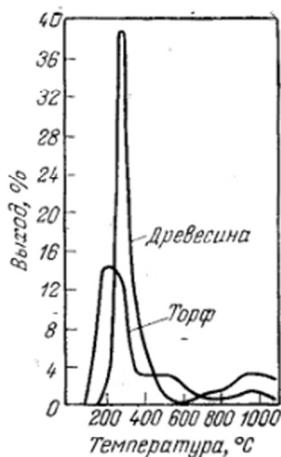


Рис. 41. Зависимость выхода газообразных веществ от температуры нагрева горючего вещества

170 °С для древесины) и максимальный выход газообразных веществ также приходится на различные температуры нагрева (150 °С для торфа и 250–300 °С для древесины). Причем при разложении горючих материалов выделяется различное количество газообразных продуктов. Например, при разложении каждого килограмма древесины выделяется 800 г газообразных продуктов и образуется 200 г угля, а при разложении торфа газообразных продуктов выделяется меньше, только 700 г.

Непостоянен и состав выделившихся газообразных продуктов. На низких температурах разложения среди газообразных продуктов диоксид углерода и водяной пар. При более высоких температурах в основном образуются горючие газы водород, метан и др. (табл. 26) [11].

Таблица 26

**Состав неконденсирующихся газов, образующихся
при различной температуре древесины**

Состав газов	Температура разложения древесины, °С					
	200	300	400	500	600	700
Выход газов на 100 кг древесины, м ³	0,4	5,6	9,5	12,8	14,3	16,0
Состав, %						
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

Еще одной особенностью органических ТГМ на основе целлюлозы из-за высокого содержания кислорода в своем составе являются их довольно низкая теплота сгорания и способность к тлению. В табл. 27 приведены усредненные данные низшей теплоты сгорания различных видов органических твердых горючих веществ.

Таблица 27

Теплота сгорания твердых горючих веществ

Вещества и материалы	Низшая теплота сгорания, МДж/кг
Твердые горючие вещества на основе целлюлозы	
Бумага	13,4
Древесина	13,8
Хлопок	15,7
Ископаемые горючие вещества	
Бурый уголь	21,0
Каменный уголь	29,3
Торф	15,0
Материалы на основе углеводов	
Резина	33,5
Пластмасса	41,9
Каучук натуральный	44,7
Продукты питания	
Зерно	16,8
Жиры	40,0
Сахар	16,8

Несмотря на самую низкую теплоту сгорания, целлюлозные материалы также способны к самовозгоранию. Например, если нарушены условия теплоотвода при хранении большой массы древесины при плотной ее укладке, то при нагревании древесины выше 100 °С начинается ее самонагревание, приводящее к самовозгоранию.

Иные свойства имеют твердые горючие вещества на основе углеводов. Полимеры отличаются высоким содержанием углерода и многие из них совсем не содержат кислорода. Поэтому для горения подобных материалов требуется значительный объем воздуха, приблизительно 10–13 м³/кг и само горение происходит с образованием большого количества сажи. Элементарный состав некоторых полимерных материалов приведен в табл. 28 [11].

Таблица 28

Элементарный состав некоторых полимерных материалов, %

Полимерный материал	С	Н	О	N
Изопреновый каучук	88,25	11,75	–	–
Капролактан	63,7	9,75	14,2	12,35
Натуральный каучук	88,25	11,75	–	–
Полипропилен	85,4	14,6	–	–
Полиакрилаты	55,9	6,9	37,2	–
Полиэтилен	85,8	14,2	–	–

При нагревании большинство полимеров плавятся и образуют жидкий слой толщиной до нескольких сантиметров на поверхности горения. Так же при горении ведут себя и неорганические твердые горючие вещества, т. е. металлы и их соединения, большинство которых плавятся с образованием слоя пара над своей поверхностью.

3.3. Горение древесины

По своей структуре древесина представляет собой пористый материал, ячейки которого заполнены воздухом. Из данных, приведенных в табл. 29, видно, что объем пустот в древесине превышает объем твердого вещества [11].

Такое строение древесины определяет ее способность к быстрому воспламенению и медленному прогреву внутренних слоев. Под действием внешнего источника зажигания быстро прогревается только тонкий поверхностный слой древесины, толщина которого не превышает 2–3 мм, при этом происходит его разложение и выпаривание влаги.

Процесс пиролиза начинается там, где древесина прогрелась до температуры 120–150 °С, т. е. там, где при данных температурах начинается медленное и постепенное ее разложение и обугливание. При температуре 150–180 °С в зоне пиролиза на молекулярном уровне происходит разложение наименее стойких компонентов, таких как луминовые кислоты, с выделением CO_2 и H_2O . При температуре 250 °С начинается активное разложение древесины с выделением CO , CH_4 , H_2 , способных воспламеняться от источника зажигания. На поверхности древесины в этот момент появляется видимый обуглившийся слой, который начинает тлеть с выделением дыма. Наиболее интенсивный пиролиз древесины происходит при температуре 350–450 °С, когда начинает выделяться основная масса горючих газов, на 25 % состоящих из водорода и на 40 % из углеводородов. Начинаются и интенсивные реакции окисления между продуктами первичного разложения кислотами и альдегидами. Данные реакции протекают со значительным выделением тепла до 750–900 кДж/кг, что составляет 5–6 % от низшей теплоты сгорания древесины. Концентрация пиролизных газов достигает своей критической отметки при температуре 500–550 °С, затем скорость термического разложения древесины на газообразные продукты и углеродный остаток резко падает и при температуре 600 °С прекращается совсем.

Таблица 29

Объем твердого вещества и пустот в древесине

Показатели	Береза	Дуб	Ель	Сосна
Масса 1 м ³ плотной древесины, кг/м ³	560	650	420	460
Объем твердого вещества, %	37,4	43,4	28,0	30,7
Объем пустот, %	62,6	56,6	72,0	69,3

Продукты разложения, полученные при температурах ниже 250 °С, в основном состоят из негорючих водяных паров и диоксида углерода. Начиная с температуры 250–260 °С, в продуктах разложения уже преобладают оксид углерода и метан, следовательно, они становятся горючими и легко воспламеняются от любого источника.

Минимальная температура, при которой продукты разложения древесины способны воспламеняться от источника зажигания, называется *температурой воспламенения* древесины. После воспламенения температура поверхностного слоя древесины, за счет излучаемого пламенем тепла, увеличивается до 290–300 °С. При этой температуре

из древесины начинается максимальный выход горючих газов, высота пламени становится максимальной и, следовательно, увеличивается прогрев поверхности и интенсивность разложения поверхностного слоя. Разложившийся поверхностный слой превращается в древесный уголь с температурой от 500 до 700 °С. Уголь гореть в данных условиях не может, так как весь кислород воздуха вступает в реакцию в зоне горения, но прогревает нижележащие слои древесины до 300 °С, которые также начинают разлагаться и выделять горючие газы.

Особенностью горения древесины является то, что образовавшийся древесный уголь затрудняет выход горючих газов из нижележащих слоев, поэтому скорость выхода продуктов разложения начинает уменьшаться. Дальнейшее увеличение толщины слоя угля приводит к тому, что пламя остается только у трещин угля. Следовательно, кислород воздуха может достичь поверхности угля, и с этого момента возникает его горение с одновременным продолжением горения продуктов разложения. Толщина слоя угля составляет примерно 2–2,5 см и остается постоянной на протяжении всего процесса горения. Одновременное горение угля и продуктов разложения продолжается до тех пор, пока в уголь не превратится вся древесина. Далее, до полной остановки процесса горения, продолжается только горение угля. Характерный внешний вид пламени, возникающего при горении древесины, показан на рис. 42.



Рис. 42. Горения древесины

Таким образом, горение древесины состоит из трех фаз:

- пламенное горение продуктов разложения;
- одновременное горение продуктов разложения и угля;
- горение угля.

Наибольшую опасность при пожаре представляет первая фаза, так как она сопровождается выделением наибольшего объема горючих газов и максимальной интенсивностью теплового излучения.

3.4. Горение полимерных материалов на основе углеводов

Горение полимеров представляет собой очень сложный физико-химический процесс, особенностью которого является то, что он может проходить не только в виде пламенного горения, но и в виде распространения фронта тления. В первом случае большая часть тепла выделяется в газовой фазе при окислении газообразных продуктов деструкции полимеров. Деструкция полимеров, т.е. их разрушение, протекает с разрывом химических связей в макромолекулах и приводит к уменьшению степени полимеризации или молекулярной массы полимеров. Причинами деструкции становятся внешние факторы, например, радиация, механическое напряжение, свет, тепло, влага и т.д. Если на полимеры одновременно воздействуют тепло и кислород, то в материале начинается процесс термоокислительной деструкции, приводящий к воспламенению. Максимальная скорость выделения тепла в этом случае происходит в области, находящейся на расстоянии нескольких миллиметров над поверхностью материала. При этом поверхность полимера разогревается до температуры 400–650 °С, что гораздо ниже максимальных температур в пламени, имеющем среднюю температуру 1000–1200 °С. При тлении же практически все тепло выделяется в поверхностном слое материала, разогреваемом до 800–900 °С.

Окислителем в реакции горения полимеров является кислород воздуха, горючими веществами становятся водород и углеродосодержащие газообразные продукты деструкции полимеров, превращающиеся при окислении в воду и углекислый газ.

Пламенное горение полимеров определяется наличием большого теплового эффекта при сгорании продуктов деструкции. Снижение температуры пламени по той или иной причине скачкообразно приводит к переходу от пламенного горения к тлению, т.е. к процессу очень медленного окисления, так как по скоростям режимы горения и тления отличаются друг от друга на многие порядки. Критические условия, определяющие границы горения полимеров, зависят от окружающей газовой среды, температуры полимера и от геометрических размеров материала и пламени.

Так как процесс пламенного горения полимеров ничем не отличается от обычного газового горения, наибольший интерес представляют критические условия режима тления полимеров.

На рис. 43 показано горение кусочков пенопласта, где можно различить и пламенное горение материала, и его тление.



Рис. 43. Горение пенопласта

Процесс распространения тления имеет многостадийный характер, обусловленный химическими превращениями и условиями теплообмена зоны тления с внешней средой.

Важнейшим условием устойчивого распространения тления является содержание кислорода в окружающей среде. На рис. 44 приведены графики зависимости скорости распространения фронта тления для различных видов фенольных пенопластов от концентрации кислорода [14].

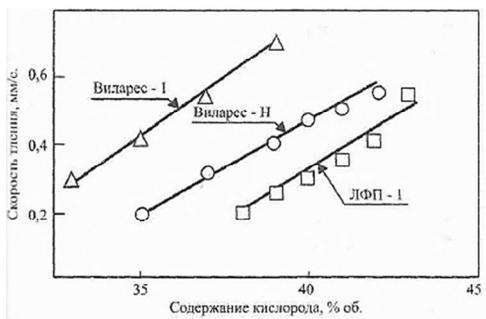


Рис. 44. Зависимость скорости тления фенольных пенопластов от содержания кислорода в окислительной среде

На графиках хорошо видно, что скорость тления равномерно возрастает с увеличением концентрации кислорода и может в разы отличаться для различных видов пенопластов при одной и той же концентрации O_2 .

Скорость тления увеличивается и с возрастанием температуры окружающей среды (рис. 45) [14].

Данную зависимость можно объяснить с помощью закона Ньютона–Рихмана, определяющего величину теплоотдачи от нагретого тела в окружающую среду:

$$Q = \alpha \Delta T, \quad (3.11)$$

где Q – плотность теплового потока, Вт/м²;

α – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·К);

ΔT – градиент температур, отражающий изменение температуры.

Если ΔT уменьшается, то происходит аккумуляция тепла в зоне реакции. При этом температура данной зоны увеличивается и возрастает скорость протекания химической реакции пиролиза, а также скорость распространения фронта тления. Влияние температуры окружающей среды можно рассматривать как ее наложение на поверхность тлеющего полимера, вызывающую дополнительную тепловую изоляцию и, соответственно, повышение аккумуляции тепла в зоне тления. Следовательно, с ростом температуры окружающей среды скорость тления должна возрастать.

Стационарный процесс тления устанавливается только при равенстве теплоприхода и теплоотвода. Теплоотвод же при постоянстве всех остальных теплофизических параметров определяется только размером полимера. Следовательно, для каждого материала существует свой критический размер, дальнейшее уменьшение которого приводит к преобладанию теплоотвода над теплоприходом и к прекращению процесса тления. Увеличение же размеров материала способствует аккумуляции тепла в зоне тления и увеличению скорости реакции. На

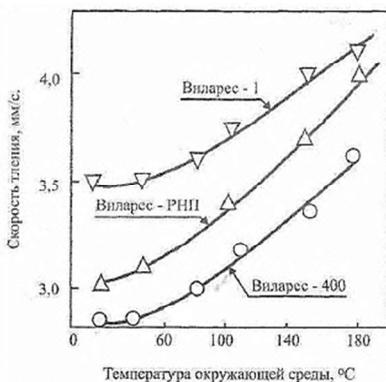


Рис. 45. Зависимость скорости тления фенольных пенопластов от температуры окружающей среды

рис. 46 приведены зависимости скорости распространения тления от размеров материала для двух фенольных пенопластов [14].

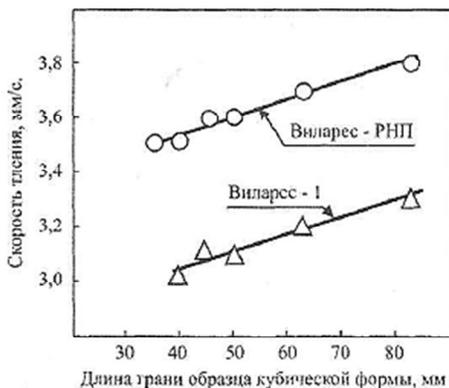


Рис. 46. Зависимость скорости распространения тления от размера образца

Приведенные зависимости показывают, что с увеличением размеров образцов скорость тления и, соответственно, скорость распространения фронта тления увеличиваются.

3.5. Горение металлов

Основным отличием горения металла от горения других твердых горючих веществ является то, что на их поверхности образуются твердые оксиды в виде пленки, препятствующие прямому контакту реагирующих веществ. Поэтому на способность металлов гореть оказывают влияние не только свойства самих металлов, но и их оксидов. Именно это вынуждает рассматривать металлы как особый класс горючих веществ.

В целом, горение металлов можно разделить на три фазы:

- низкотемпературное окисление;
- воспламенение;
- установившееся горение.

При низкотемпературном окислении процесс взаимодействия металла с окислителем перестает быть кинетическим и определяется только диффузионным сопротивлением образовавшегося оксида. Сопротивление оксидной пленки обычно выражается в виде коэффициен-

та φ , показывающего отношение объема оксида к объему металла, из которого этот оксид образуется. Если $\varphi < 1$, то оксид не может покрыть металл сплошной пленкой, при этом пленка имеет пористую структуру. Наиболее характерными металлами с низким коэффициентом φ являются Mg ($\varphi = 0,81$), Ba ($\varphi = 0,78$), Ca ($\varphi = 0,64$) и Li ($\varphi = 0,58$).

Если же $\varphi > 1$, то оксид покрывает сплошной пленкой всю поверхность металла и становится преградой для окислительных процессов. Оксидными пленками с коэффициентом φ , превышающим 1, обладают Al ($\varphi = 1,28$), Be ($\varphi = 1,68$), Cu ($\varphi = 1,72$), Ni ($\varphi = 1,65$) и Zn ($\varphi = 1,55$).

Существуют металлы, например Cr, W, V, коэффициент φ которых намного больше 1. При данном значении коэффициента защитные свойства оксида утрачиваются, и вызвано это большим увеличением объема окисления, при котором начинаются деформации в пленке.

Кроме коэффициента φ , защитные свойства пленки характеризуются прочностью и пластичностью оксида, его способностью отслаиваться и растворяться в металле. Например, оксидные пленки титана и цинка, имея $\varphi > 1$, постоянно интенсивно окисляются, так как образующиеся окислы растворяются в металлической фазе.

Благодаря свойствам оксидной пленки, окисление металлов во времени изменяется. Рыхлая либо растворимая в металле пленка практически не препятствует диффузии окислителя. При этом скорость окисления не зависит от толщины пленки и определяется только самой скоростью диффузии из воздуха в металл. При защитной пленке с $\varphi > 1$ скорость нелинейно уменьшается с увеличением толщины пленки.

Особенностью горения металлов является еще и то, что время воспламенения обычно превышает время самого горения. Существование оксидной пленки затрудняет воспламенение, так как воспламенение происходит только в случае разрушения пленки. Температура, при которой происходит разрушение оксида, называется *переходной температурой*. Для металлов с $\varphi > 1$ разрушение пленки является необходимым условием воспламенения, для металлов с $\varphi < 1$, т. е. имеющих рыхлую пленку, для воспламенения достаточно и срыва теплового равновесия в системе.

Одним из важнейших факторов, влияющих на возможность воспламенения металлов, является размер металлических частиц. Но и здесь сказывается влияние защитной пленки. В металлах с рыхлой пленкой более крупные частицы благодаря меньшей скорости теплоотвода, способны воспламеняться при более низких температурах. При наличии плотной оксидной пленки крупные частицы из-за снижения

скорости окисления, наоборот, воспламеняются при более высоких температурах. При утолщенной пленке в определенном интервале размеров частиц из-за деформации оксида температура воспламенения может оказаться независимой от их размера.

Влияет на температуру воспламенения и концентрация частиц. Благодаря увеличению концентрации она снижается, и это снижение температуры происходит, в первую очередь, за счет мелких частиц, имеющих более высокий отвод тепла, чем крупные частицы. Общее повышение теплоотвода приводит к повышению температуры среды, поэтому температура воспламенения снижается. При определенных концентрациях мелких частиц их температура воспламенения может стать даже меньше, чем температура воспламенения крупных частиц с рыхлой оксидной пленкой.

Также существенное влияние на температуру воспламенения оказывает и скорость, с которой происходит нагрев частиц. Чем медленнее происходит разогрев, тем толще и пластичнее становится оксидная пленка и, соответственно, тем больше температура воспламенения. При нагреве с большой скоростью в пленке образуются деформации, вызванные разницей в тепловом расширении оксида и металла, что и приводит к уменьшению температуры воспламенения.

Снижает температуру воспламенения и нагревание металла в инертной среде с последующим контактом с окислительной средой, как это происходит, например, при нагревании металлического порошка в аргоне. В этом случае инертная среда не позволяет образоваться оксидному слою, и воспламенение происходит при пониженных температурах.

Таким образом, именно температура воспламенения оказывает основное влияние на задержку воспламенения металлических частиц, время которой определяется разницей между температурой среды и температурой воспламенения данных частиц, а также их размерами.

Несмотря на общие закономерности воспламенения металлов, каждый из них имеет свои особенности. Например, алюминий, имеющий $\varphi = 1,28$, обладает плотным непроницаемым оксидом, поэтому его воспламенение возможно только при разрушении пленки. Разрушение же происходит только при температурах, близких к температурам плавления оксида алюминия, т. е. при довольно высоких температурах, когда жидкая пленка разрывается парами металла или стекает с его поверхности. Поэтому температура воспламенения алюминия в основном зависит от размера частиц и их концентрации. При определенных

концентрациях и размерах можно достичь температуры воспламенения гораздо меньшей, чем температура плавления оксида алюминия.

Отличительной чертой воспламенения магния является то, что его оксидная пленка рыхлая и практически не представляет диффузионного барьера. Поэтому магний воспламеняется при любых условиях и при температуре 720–900 К, т. е. ниже температуры любой точки агрегатных превращений металла и его оксида.

Оксидные пленки циркония и титана, несмотря на то, что имеют высокие защитные свойства, хорошо растворяются в металле даже тогда, когда металл находится в твердом состоянии. Это приводит к постоянному удалению оксида с поверхности металла и, соответственно, к способности циркония и титана воспламеняться даже при комнатной температуре.

Характеристики самого процесса горения металла зависят от того, в каком агрегатном состоянии он находится. Металл может вступать в реакцию горения и в твердом состоянии, и в паровой фазе, когда расплавленный металл начинает испаряться. Горение в той или иной фазе определяется тем, к какой группе данный металл относится.

По характеру горения металлы делятся на две группы: летучие и нелетучие. *Летучие металлы* имеют температуру плавления менее 1000 К, а температуру кипения менее 1500 К. К этой группе относятся щелочноземельные металлы магний и кальций, а также щелочные металлы литий, натрий, калий. Именно летучие металлы горят в паровой фазе, так как все летучие металлы, за исключением калия, имеют температуру плавления ниже, чем температура плавления их оксидов (табл. 30). Следовательно, на поверхности расплавленного металла могут находиться твердые оксиды. Все оксиды имеют пористую структуру и не могут полностью изолировать поверхность металла от дальнейшего нагревания и окисления. Расплавленный металл испаряется через поры оксидов в воздух и когда концентрация горючих паров достигнет определенной величины, происходит их воспламенение с последующим горением. Тепло из зоны горения нагревает металл до температуры кипения, а кипение металла, в свою очередь, вызывает разрушение оксидной пленки и, соответственно, увеличивается интенсивность горения.

Горение летучих металлов характеризуется высокой скоростью реакции, наличием сжигаемой зоны и образованием продуктов сгорания в виде густого белого дыма. Скорость горения определяется в основном диффузией окислителя, и данный вид горения называется *парофазным диффузионным горением*.

Таблица 30

Свойства летучих металлов и их оксидов [6]

Металлы	Температура, °С			Оксиды металлов	Температура, К	
	плавления	кипения	воспламенения		плавления	кипения
Li	179	1370	190	Li ₂ O	1610	2500
Na	98	883	114	Na ₂ O	920	1277
K	64	760	69	K ₂ O	527	1477
Mg	651	1107	623	Mg ₂ O	2800	3600
Ca	851	1482	550	Ca ₂ O	2585	3527

Нелетучие металлы имеют температуру плавления значительно выше 1000 К, а температуру плавления выше 2500 К, например, алюминий, цинк, титан. Так как температура плавления оксидов ниже температуры кипения нелетучих металлов (табл. 31), то оксиды находятся на поверхности в жидком состоянии, образуя при этом более плотную пленку, чем при горении летучих металлов. Диффузия горючих паров сквозь пленку затруднена, окисление металлов замедляется и поэтому нелетучие металлы, как правило, могут гореть только в виде стружки или порошка и без образования плотного дыма. Процесс горения нелетучих металлов проходит с невысокой скоростью, светящаяся зона ограничена пределами горячей частицы. Продукты сгорания при этом образуются примерно того же размера, что и сами горящие частицы.

Таблица 31

Свойства нелетучих металлов и их оксидов [6]

Металлы	Температура, °С			Оксиды металлов	Температура, °С	
	плавления	кипения	воспламенения		плавления	кипения
Нерастворимые оксиды						
Al	660	2500	1000	Al ₂ O ₃	2050	3527
Si	1412	3309	–	SiO ₂	1610	2727
Растворимые оксиды						
Ti	1677	3277	300	TiO ₂	1855	4227
Zr	1852	4477	500	ZrO ₂	2687	4927

Еще одной спецификой горения металлов является фрагментация, которая уменьшает размер горящих частиц и, следовательно, сокращает время их горения. Причиной фрагментации, т. е. дробления частиц, служит воздействие растворенных в металле газов и металлических паров. Но параллельно с фрагментацией при горении металлов проте-

кают и обратные процессы агломерации металлических частиц на поверхности горения, вызывающие увеличение этих частиц. При агломерации частицы слипаются друг с другом и с промежуточными продуктами горения. Попадая в зону высоких температур, такие агломераты расплавляются и сливаются в одну каплю. Если же температура плавления металла ниже температуры на поверхности горения, слияние металлических частиц происходит уже на поверхности. Все эти процессы приводят к выбросам горящих паров, к внезапным изменениям направления движения горящих частиц, т. е. процесс горения металлов становится неравномерным. Например, горение алюминия (рис. 47) сопровождается вспышками, выбросами паров и некоторым дроблением частиц.

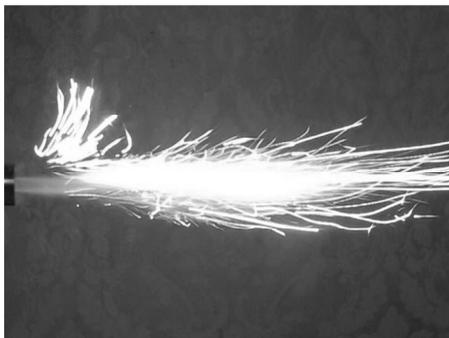


Рис. 47. Горение алюминия

Ширина следа горячей частицы может достигать трех ее диаметров, в продуктах горения образуются сферические частицы, полые или сплошные, размеры которых соответствуют исходным частицам, а дым состоит из мельчайших частиц с размером менее 1 мкм.

Магний же, благодаря своей низкой температуре кипения, горит практически всегда только в паровой фазе. Поэтому ширина следа горящих частиц может достигать 10–15 диаметров его горящих частиц, причем горение происходит очень ярко, с внезапными вспышками и взрывами. Цирконий и титан, наоборот, из-за своей высокой температуры кипения в основном горят только на поверхности металла. Хотя, при высоких концентрациях и при измельчении частиц, горение может проходить и в паровой фазе. Благодаря поверхностному горению, цирконий и титан горят без вспышек и без образования оксидного дыма.

ГЛАВА 4

ГОРЕНИЕ И ВЗРЫВ ПЫЛИ

Одними из наиболее пожаро- и взрывоопасных технологических процессов считаются процессы, связанные с получением или переработкой пылевидных материалов. В зарубежных источниках сообщается, что, например, в Германии происходит в среднем один взрыв ежедневно. В целом статистика показывает, что процентное соотношение причин взрывов пылевоздушных смесей выглядит примерно следующим образом. Около 50 % взрывов происходит при работах с зерном, мукой, сахаром и другими продуктами, 8 % при работе с металлами, 7 % – с угольной пылью, 3 % – с серой, 6 % в химической и нефтеперерабатывающей промышленности [21].

Горючая пыль – это дисперсная система, состоящая из твердых частиц размером менее 850 мкм, находящихся во взвешенном или осевшем состоянии в газовой среде. Другими словами, горючая пыль состоит из газообразной дисперсионной среды и твердой дисперсной фазы [15].

Взрыв пыли происходит при мгновенном соединении горючей пыли с кислородом воздуха. При этом выделяется большое количество тепла и газообразных продуктов взрыва, образующих ударную взрывную волну.

По горючести пыли подразделяются на негорючие, трудногорючие и горючие. Горючая пыль, взвешенная в воздухе или в любом другом газе, называется аэровзвесью. Пыль, осевшая на поверхности предметов, называется аэрогелем.

Аэрогели являются пожароопасными веществами, а аэровзвеси – взрывоопасными. Опасность горения или взрыва пыли объясняется тем, что скорость химической реакции между газом и твердым веществом зависит от величины поверхности соприкосновения реагирующих веществ. Мелкие частицы пыли имеют поверхность соприкосновения с

газом намного большую, чем поверхность крупных твердых веществ, и поэтому скорость протекания реакции горения пыли чрезвычайно высока. Например, если 1 кг каменного угля сгорает в течении 5 мин, то 1 кг угольной пыли сгорает за 1 с.

Более того, в пылеобразном состоянии способны гореть некоторые металлы. Например, алюминий или магний не горят в компактном состоянии, но в виде пыли они горят со скоростью взрыва. Порошки свинца и железа способны самовозгораться при распылении их в воздухе, а алюминиевая пудра может самовозгореться и в состоянии аэрогеля.

4.1. Свойства, определяющие взрывопожароопасность горючих пылей

Основными свойствами, определяющими взрывопожароопасность горючих пылей, являются:

- дисперсность;
- химическая активность;
- адсорбционная способность;
- склонность к электризации;
- влажность пыли и воздуха;
- начальная температура пылевоздушной смеси;
- тип источника воспламенения.

Дисперсность, т. е. степень измельченности частиц, оценивается суммарной площадью поверхности пыли. Чем выше дисперсность пыли, тем выше ее химическая активность и взрывоопасность. Так, например, с уменьшением диаметра частиц пыли увеличивается давление взрыва. Значения давления взрыва для пылей различной дисперсности приведены в табл. 32 [15]

Т а б л и ц а 32

Давление взрыва для пылей различной дисперсности

Вещество	<i>D</i> , мкм			
	20	30	50	60
	Давление взрыва <i>p</i> (МПа)			
Древесная пыль	0,13	0,12	0,11	0,07
Угольная пыль	0,11	0,086	0,071	0,027
Мучная пыль	0,10	0,096	0,081	0,066

Химическая активность пыли показывает ее способность вступать в реакции с различными веществами, в том числе и при реакциях

окисления и горения. Определяется химическая активность природой самого вещества и его дисперсностью. Так как поверхность пыли, соприкасающаяся с окислителем гораздо выше, чем площадь поверхности цельного куска вещества, то пыли по взрывопожароопасности во много раз превосходят продукт, из которого они получены.

Адсорбционная способность – способность поверхности твердых пылинок поглощать пары и газы из окружающей среды. Различают физическую и химическую адсорбцию. Физическая адсорбция происходит за счет сил межмолекулярного взаимодействия, а химическая – за счет валентных связей. Как физическая, так и химическая адсорбция происходят с выделением тепла. Именно поэтому пыли, находящиеся в состоянии аэрогеля, способны самонагреваться и самовозгораться.

Объем абсорбированного газа всегда превышает объем абсорбированной его пыли. Например, в 1 м^3 угольной пыли содержится примерно $0,9 \text{ м}^3$ абсорбированного воздуха и только $0,05 \text{ м}^3$ сажевых частиц, т. е. объем воздуха в 19 раз превышает объем абсорбированной его смеси. Тем не менее, абсорбированного кислорода недостаточно для полного сгорания пыли, он обеспечивает только протекание начальных процессов окисления [22].

Склонность пыли к электризации определяет способность пыли приобретать заряды статического электричества. Электризация происходит благодаря адсорбции ионов газа из воздуха, где пыль находится во взвешенном состоянии. При этом чем выше скорость движения пыли и ее дисперсность, тем больший заряд статического электричества

способен накопиться в пылевоздушной смеси.

Влажность пыли и воздуха оказывает значительное воздействие на способность пыли воспламениться, а также на скорость распространения пламени в пылевоздушной смеси. Чем выше влажность, тем большее количество тепла в процессе нагревания пыли уходит на испарение влаги и, следовательно, пылевоздушная смесь становится менее взрывоопасной.

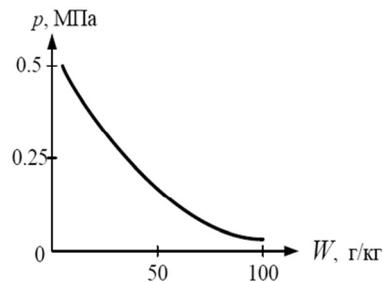


Рис. 48. Зависимость давления взрыва торфяной пыли от содержания в ней влаги

Давление взрыва с повышением влажности снижается, например, зависимость давления взрыва торфяной пыли от содержания в ней влаги W представлена на рис. 48.

Температура пылевоздушной смеси влияет на содержание кислорода в единице объема смеси, так как плотность газа обратно пропорциональна его температуре. То есть с ростом температуры количество кислорода в смеси снижается, и состав данной пылевоздушной смеси может стать выше стехиометрического, что и приведет к снижению давления взрыва газа. В табл. 33 [22] приведены результаты исследований влияния температуры пылевоздушной смеси на давление взрыва для торфяной пыли при ее концентрации $2,16 \text{ кг/м}^3$, что соответствует условиям максимального давления взрыва.

Таблица 33

Влияние температуры торфяной пыли на максимальное давление взрыва

	Температура пылевой смеси, °С			
	10	25	200	300
Содержание кислорода, кг/м^3	0,29	0,27	0,17	0,14
Максимальное давление взрыва, МПа	0,250	0,225	0,165	0,120

Тип источника воспламенения оказывает наибольшее влияние на взрывоопасность пылевоздушных смесей. Чем выше температура источника воспламенения и чем больше его поверхность, соприкасающаяся с пылью, тем выше вероятность взрыва пылевоздушной смеси. В табл. 34 [22] приведены значения нижнего предела взрыва некоторых видов пыли в зависимости от типа источника воспламенения.

Таблица 34

Нижний предел взрыва некоторых пылей (C_m , г/м^3)

Вещество	Нагретая спираль (1200 °С)	Электросварка	Автомобильная свеча зажигания
Крахмальная пыль	7,0	10,3	13,7
Мучная пыль	10,3	10,3	не воспламеняется
Сахарная пыль	10,3	17,2	34,4
Алюминиевая пыль	7,0	7,0	13,7

Все перечисленные выше свойства горючих пылей необходимо учитывать при разработке мероприятий по снижению ее взрывопожароопасности и способов тушения пылевоздушных смесей. Например, взрывоопасность пыли можно уменьшить за счет добавления крупных частиц в пыль либо за счет уменьшения ее концентрации. Снижению взрывоопасности способствует также увеличение влажности смеси и

снижение ее начальной температуры. Учитывается и адсорбционная способность пыли. Например, адсорбция негорючих газов CO_2 и N_2 снижает склонность пыли к самовозгоранию, что и используется при разбавляющем способе тушения пожаров.

Классификация горючих пылей

Классификация горючих пылей по степени пожаро- и взрывоопасности приведена на рис. 49 [15]



Рис. 49. Классификация горючей пыли по степени пожаро- и взрывоопасности

В соответствии с данной классификацией все горючие пыли делятся на четыре класса по взрывопожароопасности:

- к I классу относятся наиболее взрывоопасные горючие пыли с НКПВ менее 15 г/м^3 (сера, нафталин, канифоль, древесная мука);
- II класс – взрывоопасные горючие пыли с НКПВ от 15 до 65 г/м^3 (пыль мучная, алюминиевый порошок, магний, полистирол);
- III класс – наиболее пожароопасные горючие пыли (табачная, элеваторная и другие пыли);
- 4 класс – пожароопасные горючие пыли (древесные опилки, цинковая пыль).

4.2. Взрывоопасность аэрозвесей

Взрывоопасность аэрозвесей зависит от количества выделившихся летучих компонентов и в первую очередь характеризуется нижним концентрационным пределом воспламенения. Кроме этого, показателями взрывоопасности аэрозвесей являются [23]:

- минимальная энергия источника зажигания W_{\min} ;
- максимальное давление взрыва P_{\max} ;
- минимальное взрывоопасное содержание кислорода (МВСК).

Концентрационные пределы пылевоздушных смесей характеризуются весьма широким интервалом пределов распространения пламени. Данный интервал может составлять от десятков грамм до килограммов в 1 м^3 воздуха. Верхние концентрационные пределы распространения пламени (ВКПР) пылевоздушных смесей достаточно велики, и достичь их даже в условиях аварийной ситуации практически невозможно. На практике наиболее важно знать значения нижнего концентрационного предела и концентрации, при которых достигается максимальное выделение энергии при взрыве пылевоздушной смеси.

Нижним концентрационным пределом распространения пламени (НКПР) называется минимальное содержание горючего вещества в смеси с окислителем, при котором возможно распространение пламени на любое расстояние от источника зажигания [21].

Значения НКПР аэрозвесей зависят от дисперсности пыли, формы и характера поверхности частиц, а также от их состава и влажности.

В зависимости от НКПР все аэрозвеси подразделяются на две группы:

- НКПР от 2,3 до 15 г/м^3 ;
- НКПР от 16 до 65 г/м^3 .

Большинство неорганических веществ, например, сера, фосфор, имеют значения НКПР от 14 до 32 г/м^3 . Сложные органические соединения, относящиеся к группе пластических масс, имеют НКПР от 20 до 100 г/м^3 , органические красители – от 35 до 130 г/м^3 , пестициды – от 40 до 300 г/м^3 [21].

Зависимость НКПР от размера частиц для некоторых видов пыли приведена на рис. 50 [21]

На графиках хорошо видно, что при увеличении размера частиц с 10 до 70–100 мкм нижний концентрационный предел снижается, а дальнейшее увеличение размера частиц приводит к его повышению. Это объясняется тем, что мелкие частицы размером менее 70–100 мкм сгорают как

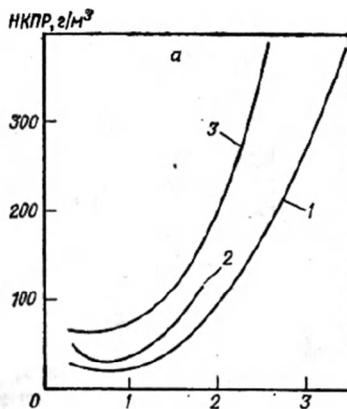


Рис. 50. Зависимость НКПР от размера частиц:

1 – полиакрилонитрил; 2 – полиоксадиазол; 3 – стирол

газ, т. е. здесь проявляется механизм, обеспечивающий обогащение зоны горения горючим компонентом. НКПР мелкодисперсной пыли может быть ниже чем в два раза даже по сравнению с парогазовыми смесями.

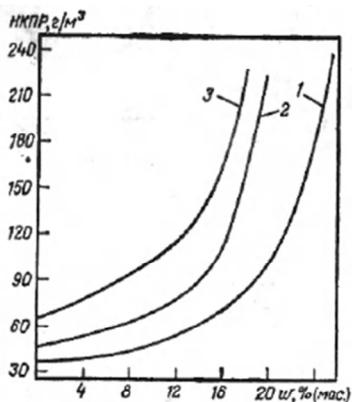


Рис. 51. Зависимость НКПР от влажности пыли:

1 – гидроксibenзойная кислота;
2 – аминобензойная кислота; 3 – норсульфазол

Форма и характер поверхности частиц пыли влияют на величины НКПР только для частиц металлов и не влияют на взрывоопасность аэрозолей. Происходит это потому, что в отличие от металлических пылей, где реакция горения происходит на поверхности частиц, аэрозоли сгорают в газовой фазе.

Влажность также оказывает существенное влияние на величину НКПР (рис. 51) [21].

Графики показывают, что при влажности до 15 % НКПР возрастает практически линейно, при дальнейшем повышении влажности пыли НКПР резко увеличивается и при влагосодержании 20–25 % аэрозоли становятся невзрывоопасными.

Со средней относительной ошибкой не более 20 % нижний концентрационный предел для аэрозвесей органических веществ, состоящих из частиц менее 100 мкм и влажностью не более 5 %, можно определить по формуле [1]

$$\text{НКПР} = \frac{8 \cdot 10^5}{\Delta H_{\text{СТ}}^0}, \quad (4.1)$$

где $\Delta H_{\text{СТ}}^0$ – стандартная теплота сгорания вещества, кДж/кг.

Нижний концентрационный предел для жидких аэрозвесей (аэрозолей) можно ориентировочно рассчитать по следующим выражениям [24]:

– при размерах жидких частиц не более 10 мкм

$$\text{НКПР}_{\text{АЭР}} = \varphi_H; \quad (4.2)$$

– для мелкодисперсного аэрозоля (диаметр 10–40 мкм)

$$\text{НКПР}_{\text{АЭР}} = 0,41M\varphi_H; \quad (4.3)$$

– для крупнодисперсного аэрозоля (диаметр 40–50 мкм)

$$\text{НКПР}_{\text{АЭР}} = 0,164M\varphi_H; \quad (4.4)$$

где M – молекулярная масса вещества;

φ_H – нижний предел воспламенения пара данного вещества в воздухе, %.

Минимальная энергия источника зажигания W_{min} (МЭИЗ) – наименьшая энергия источника зажигания, способная инициировать горение пылевоздушной смеси. Значения МЭИЗ важны для обеспечения электростатической искробезопасности оборудования на производстве. Пожаровзрывобезопасность технологических процессов выражается соотношением [25]

$$W_{\text{БЕЗ}} = 0,4W_{\text{min}}. \quad (4.5)$$

Определяется МЭИЗ экспериментальным путем (при зажигании с заданной вероятностью пылевоздушной смеси заданной концентрации электрическим зарядом энергии и выявлении минимального значения энергии зажигания после обработки экспериментальных данных) [23].

Максимальное давление взрыва P_{max} – наибольшее избыточное давление, возникающее при дефлаграционном сгорании пылевоздушной смеси заданного состава в объеме реакционного сосуда при начальном давлении смеси 101,3 кПа. Расчет значений максимального давления взрыва важно для определения категории помещения по взрывопожаробезопасности, а также для разработки мероприятий по обеспечению безопасности технологических процессов.

Минимальное взрывоопасное содержание кислорода в пылевоздушной смеси определяется по выражению [24]

$$\text{МВСК} = \frac{100}{1 + \frac{(\Delta H_{\text{СТ}}^0 \cdot 10^{-3} M - 55,8m_{\text{C}} - 21,8m_{\text{H}} - 8,8m_{\text{N}})}{35\beta}}, \quad (4.6)$$

где M – молекулярная масса вещества;

m_{C} , m_{H} , m_{N} – число атомов углерода, водорода и азота соответственно;

β – стехиометрический коэффициент.

Стехиометрический коэффициент β равен числу молей кислорода, приходящихся на один моль горючего вещества при полном его сгорании. Рассчитывается по формуле [24]

$$\beta = m_C + m_S + \frac{m_H - m_X}{4} + 2,5m_P - \frac{m_O}{2}, \quad (4.7)$$

где m_C , m_S , m_H , m_P и m_O – число атомов углерода, серы, водорода, фосфора и кислорода в молекуле вещества;

m_X – число атомов галогенов в молекуле вещества, окисляющих водород до галогеноводорода, а углерод – до галогенуглерода вида CX_4 .

4.3. Пожароопасность аэрогелей

Пожароопасность аэрогелей зависит от содержания в них летучих веществ. Именно летучие компоненты горючей пыли выгорают при ее горении, и поэтому вещества, содержащие мало летучих компонентов, например, пыль кокса, графита или антрацита, пожароопасными не считаются.

Для аэрогелей показателями пожароопасности считаются [23]:

- температура воспламенения $T_{ВСП}$;
- температура самовоспламенения $T_{СМВ}$;
- температура самонагревания $T_{СН}$;
- температура трения $T_{Тр}$;
- температурные условия теплого самовозгорания;
- минимальная энергия источника зажигания W_{\min} ;
- способность гореть и взрываться при контакте с водой, кислородом воздуха и другими веществами.

Температурой воспламенения $T_{ВСП}$ называется наименьшая температура пылевоздушной смеси, при которой в условиях специальных испытаний вещество выделяет горючие пары и газы с такой скоростью, при которой при воздействии на них источника зажигания наблюдается воспламенение [23].

Определяется $T_{ВСП}$ как экспериментально, так и расчетными методами.

Температура самовоспламенения пыли $t_{\text{СВ}}$

Так как пыль может находиться в двух состояниях: аэрозоль и аэрогель, то, в зависимости от ее состояния, необходимо знать две температуры самовоспламенения пыли: $T_{\text{СМВ.АЗ}}$ для аэрозоля и $T_{\text{СМВ.АГ}}$ для аэрогеля.

Температура самовоспламенения для аэрозоля $T_{\text{СМВ.АЗ}}$ всегда выше температуры самовоспламенения аэрогеля $T_{\text{СМВ.АГ}}$. Более низкая температура самовоспламенения аэрогеля объясняется тем, что аэрогель, представляющий собой скопление пыли на поверхности, имеет более низкие тепловые потери из зоны горения благодаря минимальным расстояниям между частицами пыли. Если аэрогель переходит в аэрозоль в результате внешнего воздействия, расстояние между частицами пыли резко увеличивается. Это и приводит к повышению тепловых потерь, а следовательно, и к увеличению температуры самовоспламенения.

Кроме состояния пыли, на температуру ее самовоспламенения большое влияние оказывает дисперсность аэрозольных частиц. Чем выше дисперсность пыли, тем ниже температура ее самовоспламенения. Например, мелкодисперсная древесная мука имеет температуру самовоспламенения $T_{\text{СМВ.АГ}}$, равную $277\text{ }^{\circ}\text{C}$, а у крупнодисперсных опилок $T_{\text{СМВ.АГ}} = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Значения температуры самовоспламенения некоторых аэрозолей приведены в табл. 35 [22]

Таблица 35

Температура самовоспламенения некоторых аэрозолей

Аэрозоль	$T_{\text{СМВ}},\text{ }^{\circ}\text{C}$
Сахар	500
Древесная мука	610
Какао	620
Пшеничная мука	620
Крахмал	630
Чай	640
Табак	680
Алюминиевая пудра	925

4.4. Скорость распространения горения в пылевых смесях

При воспламенении пыли пламя с определенной скоростью распространяется по всему объему пылевоздушной смеси. Скорость распространения фронта пламени зависит, во-первых, от дисперсности частиц пыли. Чем меньше частицы, тем больше их удельная поверхность. Следовательно, с большей поверхности более интенсивно происходит выделение газообразных веществ, скорость нагрева смеси увеличивается и, соответственно, увеличивается скорость горения.

Считается, что скорость горения пыли v и размеры ее частиц связаны между собой следующей зависимостью:

$$v = \frac{1}{D^2}, \quad (4.8)$$

где D – диаметр частиц пыли.

Из выражения (4.8) следует, что чем больше размеры частиц, тем меньше скорость распространения пламени. Следовательно, существуют такие размеры частиц пыли, при которых скорость распространения пламени становится равной нулю. Например, если диаметр угольной пыли превышает 100–175 мкм, пламя по смеси не распространяется. Из сказанного выше можно сделать вывод: для повышения взрывобезопасности пыли можно добавлять в ее объем более крупные частицы.

Во-вторых, скорость распространения пламени зависит от концентрации пыли. Наибольшая скорость наблюдается в том случае, если состав пылевоздушной смеси превышает стехиометрический. Стехиометрической концентрацией называется такая концентрация, при которой в составе смеси окислителя ровно столько, сколько необходимо для полного окисления горючего. Так, например, стехиометрическая концентрация торфяной пыли равна $0,2 \text{ кг/м}^3$, а максимальная скорость распространения пламени достигается при концентрации пыли от $1,2$ до $2,8 \text{ кг/м}^3$. Стехиометрическая концентрация каменноугольной пыли составляет $0,125 \text{ кг/м}^3$ и соответственно максимальная скорость распространения пламени достигается при концентрации пыли $0,5 \dots 0,6 \text{ кг/м}^3$. На рис. 52 приведена зависимость скорости распространения пламени в торфяной пыли от ее концентрации [22].

В-третьих, скорость распространения пламени в пылевоздушной смеси зависит от концентрации кислорода в воздухе. При нормальных

условиях концентрация кислорода в воздухе составляет примерно 21 %. Если количество кислорода снижается, то резко снижается и скорость распространения пламени. При концентрации кислорода менее 16 % пламя в пылевоздушной смеси не распространяется и взрыва не происходит. На рис. 53 [22] показана зависимость скорости распространения пламени от содержания кислорода.

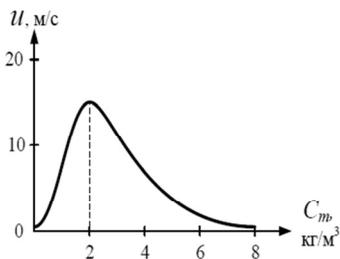


Рис. 52. Зависимость скорости распространения пламени от концентрации торфяной пыли

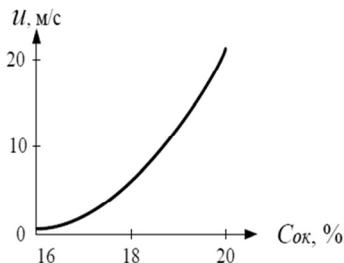


Рис. 53. Зависимость скорости пламени от содержания кислорода

Пределы взрыва

Воспламенение и горение пыли возможны только в том случае, когда ее концентрация достигает определенного значения, называемого нижним пределом взрыва. Именно эта величина характеризует степень опасности пыли как взрывчатого вещества. Значения нижнего предела взрыва некоторых типов пыли приведены в табл. 36.

Таблица 36

Нижний предел взрыва некоторых пылей

Тип пыли	Нижний предел взрыва, г/м ³
Алюминий	7,0
Пшеничная пыль	10,3
Мука	18–40
Сахар	22,0
Каменноугольная пыль	120–180

Определить концентрацию пыли, соответствующую нижнему пределу взрыва, можно даже визуально. Дальность видения предметов при таких концентрациях не превышает 3–4 м.

Концентрацию пылевоздушной смеси, наиболее предрасположенную к взрыву, можно определить по ее стехиометрической концентрации [21]:

$$C_{СТ} = 8 \cdot 10^{-3} \frac{M}{n}, \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}, \quad (4.9)$$

где M – молекулярная масса дисперсного вещества;

n – число молекул кислорода, необходимое для полного сгорания молекулы вещества.

4.5. Давление, возникающее при взрыве пыли

Избыточное давление, возникающее при взрыве пыли зависит от физико-химических свойств пыли и от концентрации горючего вещества в пылевоздушной смеси.

Рост избыточного давления происходит по двум причинам. Во-первых, объем образовавшихся газообразных продуктов сгорания превышает объем первоначальной смеси. А во-вторых, взрыв нагревает продукты сгорания до высокой температуры.

На рис. 54 показаны зависимости давления взрыва аэрозолей полимерных материалов от концентрации твердой фазы [21].

Графики показывают, что при концентрациях твердой фазы, равных 1–3 НКПР, давление взрыва в зависимости от концентрации возрастает практически линейно. Этому участку соответствует полное выгорание горючего вещества. Далее с ростом концентрации давление растет незначительно и при определенных концентрациях начинает снижаться. Снижение давления объясняется тем, что на этом участке количество окислителя снижается, а его недостаток приводит к снижению скорости горения и, соответственно температуры зоны горения.

Максимальное давление взрыва органических веществ может достигать 0,7 МПа, а при дефлаграционном горении и 0,9 МПа. Оптимальной концентрацией твердой фазы, при которой возникает макси-

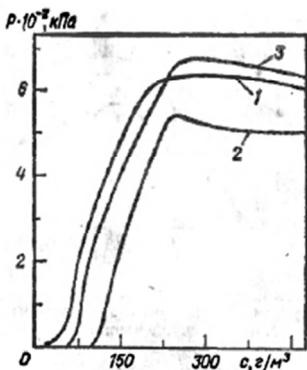


Рис. 54. Зависимость давления взрыва аэрозолей от концентрации твердой фазы:

1 – полиэтилен; 2 – полибензооксазолон; 3 – полноксазолон

мальное давление взрыва, является для полимерных материалов 200–400 г/м³, нитрона 230–470 г/м³, вискозы 350 г/м³, волокон шерсти 350–700 г/м³ [21].

Максимальное давление взрыва аэрозоля также существенно зависит от размера частиц. На рис. 55 приведены графики зависимости P_{\max} от диаметра частиц некоторых веществ [21].

Чем крупнее частицы, тем меньше значение максимального давления взрыва аэрозоля. Форма же и характер поверхности частиц аэрозоля влияния на значение P_{\max} практически не оказывают.

Максимальное давление взрыва аэрозоля уменьшается и с понижением кислорода в пылевоздушной смеси. Зависимость P_{\max} от содержания кислорода представлена на рис. 56 [21].

Скорость нарастания давления или импульс взрыва изменяется довольно в больших пределах для различных веществ и зависит от концентрации твердой фазы, от влажности и от содержания окислителя в составе смеси. Значения импульса взрыва, например, достигают 8–40 МПа/с для пластмасс, 30–70 МПа/с для органических красителей и 6–14 кПа/с – для лекарственных препаратов [21].

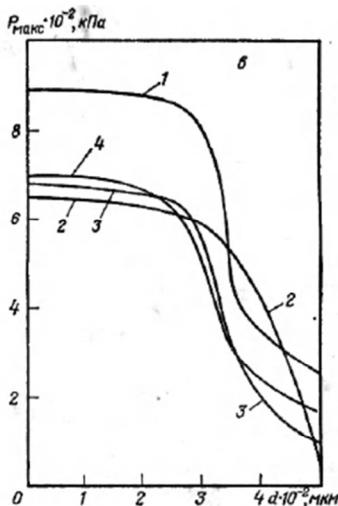


Рис. 55. Зависимость максимального давления взрыва аэрозоля от размера твердых частиц:

1 – ампиокс; 2 – эрицилин; 3 – диклосациллин; 4 – линкомицин

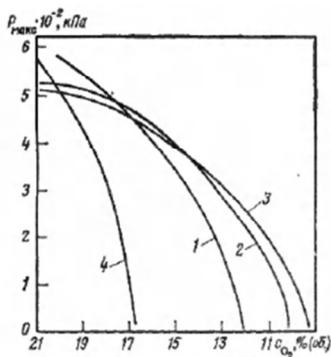


Рис. 56. Зависимость максимального давления взрыва аэрозоля от концентрации кислорода:

1 – полиоксазол; 2 – полибензооксазол; 3 – сополимер стирола; 4 – полиоксамид

На рис. 57 приведены зависимости импульса взрыва аэрозоля от концентрации твердой фазы для антрахинона и его производных [21].

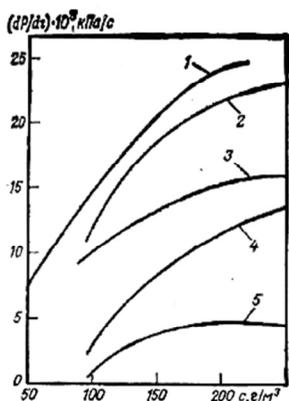


Рис. 57. Зависимость скорости нарастания давления при взрыве аэрозолей антрахинона и его производных от концентрации твердой фазы:

1 – антрахинон; 2 – 1,4-диаминоантрахинон;
3 – 1-аминоантрахинон; 4 – 1,5-диаминоантрахинон;
5 – 2-аминоантрахинон

Проанализировав графики, можно убедиться, что максимальная скорость нарастания давления при взрыве аэрозолей достигается в тех же условиях, при которых наблюдается и максимальное давление.

Повышение влажности твердой фазы приводит к снижению импульса взрыва пыли. Например, зависимости максимальной скорости нарастания давления при взрыве аэрозоля шерсти от его концентрации (для фракций 100–160 мкм) при различной влажности приведены на рис. 58 [21]:

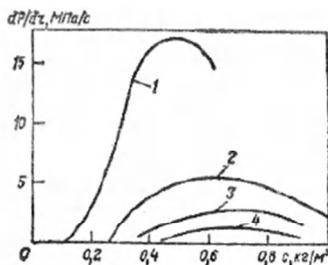


Рис. 58. Зависимость максимальной скорости нарастания давления при взрыве аэрозоля шерсти при различной влажности

4.6. Оценка уровня взрывоопасности пылеобразующих технологических объектов

Количественную оценку взрывоопасности технологических объектов можно произвести по энергии сгорания суммарного количества взрывоопасной пылевоздушной смеси, которая может образоваться в результате как внутри оборудования, так и при аварийной ситуации.

Общий энергетический потенциал пылевоздушной смеси E определяется по формуле [21]

$$E = Gq, \quad (4.10)$$

где G – общая масса дисперсного продукта, участвующая в образовании пылевоздушной смеси, кг;

q – удельная энергия сгорания дисперсного продукта, кДж/кг.

Общая масса дисперсного продукта всегда рассчитывается по максимально возможному выбросу пыли при самых неблагоприятных сценариях развития аварии. При этом необходимо учитывать возможность возникновения вторичных взрывов пылевоздушных смесей в результате взвихривания пылевых отложений в помещении или аппарате, а также взрывов пылевоздушной смеси, образовавшейся в результате разрушения смежного оборудования. Поэтому в общей массе пыли можно выделить три составляющих:

$$G = G_1 + G_2 + G_3, \quad (4.11)$$

где G_1 – масса взвешенной пыли в аварийном технологическом блоке;

G_2 – масса взвешенной пыли в пылевоздушной смеси, образующейся в результате аварийного выброса из смежного оборудования;

G_3 – масса взвешенной пыли в пылевоздушной смеси, образующейся за счет завихрения пыли, осевшей на полу.

Массу взвешенной пыли из аварийного блока рассчитывают по формуле [21]

$$G_1 = V_{\text{пс}}c, \quad (4.12)$$

где $V_{\text{пс}}$ – суммарный объем пыли в технологическом блоке, м³;

c – наиболее выгодная для взрыва концентрация пылевоздушной смеси, кг/м³.

Наиболее выгодная концентрация обычно определяется экспериментальным путем. В целом концентрацию пыли (г/м³) можно определить по формуле

$$c = \frac{hFd}{V}, \quad (4.13)$$

где h – толщина пыли на поверхности, см;

F – площадь твердых поверхностей, покрытых пылью, см²;

d – насыпная плотность пыли, г/см²;
 V – объем помещения, м³.

Но если нет данных для расчета по формуле (4.13), то в формуле (4.12) можно воспользоваться значением стехиометрической концентрации, определяемой по формуле [21]

$$c_{ст} = 8,6 \cdot 10^{-3} \cdot (M/n), \quad (4.14)$$

где M – молекулярная масса дисперсного вещества;

n – число молекул кислорода, необходимое для полного сгорания молекулы вещества.

Массу взвешенной пыли в пылевоздушной смеси, образующейся в результате аварийного выброса из смежного оборудования можно определить по формуле [21]

$$G_2 = (G_a + \Pi_{п} \cdot \tau) \cdot K_{п}, \quad (4.15)$$

где G_a – масса пыли, выброшенная из аварийного аппарата, кг;

$\Pi_{п}$ – интенсивность пылящего технологического потока, определяемая по технической документации, кг/с;

τ – время, необходимое для отключения пылящего технологического потока, с;

$K_{п}$ – безразмерный коэффициент пыления, определяющийся в зависимости от дисперсности пыли или от высоты выброса; так при дисперсности пыли более 350 мкм $K_{п}$ принимается равным 0,5, а при дисперсности меньше 350 мкм – $K_{п} = 1$, при высоте выброса пыли более 5 м – $K_{п} = 0,5$, при 3 м – $K_{п} = 0,3$, при 2 м – $K_{п} = 0,2$, а при 1 м – $K_{п} = 0,03$.

Более точные результаты при количественной оценке энергии выброса пыли можно получить, учитывая закономерности изменения количества пыли в пылевоздушной смеси. Так, например, количество пыли в пылевоздушной смеси, образовавшееся в результате пылеобразующих потоков из смежного оборудования можно описать уравнением [21]

$$G_{п} = \Pi_{п} \left(\frac{H}{v_{oc}} \right) \left(1 - e^{-v_{oc} \frac{\tau}{H}} \right), \quad (4.16)$$

где $\Pi_{\text{п}}$ – интенсивность пылящего технологического потока, определяемая по технической документации, кг/с;

H – высота пылевого облака, м;

$v_{\text{ос}}$ – линейная скорость оседания частиц пыли, м/с;

τ – время выделения пыли, с.

Количество пыли, образовавшееся при аварии смежного оборудования $G_{\text{в}}$, можно рассчитать по выражению [21]

$$G_{\text{в}} = G_{\text{а}} \left(1 - v_{\text{ос}} \frac{\tau}{H} \right), \quad (4.17)$$

где $G_{\text{а}}$ – масса пыли, выброшенная из аварийного аппарата, кг.

Следовательно, суммарное количество пыли в пылевоздушной смеси, поступившее из смежного оборудования, с учетом изменения ее количества во времени можно представить как [21]

$$G_2 = G_{\text{в}} + G_{\text{п}} = G_{\text{а}} \left(1 - v_{\text{ос}} \frac{\tau}{H} \right) + \Pi_{\text{п}} \left(\frac{H}{v_{\text{ос}}} \right) \left(1 - e^{-v_{\text{ос}} \frac{\tau}{H}} \right). \quad (4.18)$$

Анализ формулы (4.18) показывает, что первое слагаемое, т. е. $G_{\text{в}}$, влияет на общее количество пыли в смеси только тогда, когда соблюдается неравенство $\tau < H/v_{\text{ос}}$. При $\tau \geq H/v_{\text{ос}}$ количество пыли $G_{\text{в}}$ в расчетах не учитывается. Кроме этого, существует время τ_{max} , при котором происходит максимальное выделение пыли $G_{2\text{max}}$, значение которого также зависит от соотношения τ и $H/v_{\text{ос}}$ [21]:

при $\tau < H/v_{\text{ос}}$

$$G_{2\text{max}} = \begin{cases} G_{\text{а}} & \text{при } \Pi_{\text{п}} \leq G_{\text{а}} (v_{\text{ос}} / H), \\ G_2 & \text{при } \tau < \tau_{\text{max}}, \\ A & \text{при } \tau \geq \tau_{\text{max}}; \end{cases} \quad (4.19)$$

при $\tau \geq H/v_{\text{ос}}$

$$G_{2\text{max}} = \begin{cases} G_{\text{п}} & \text{при } G_{\text{п}} > A, \\ A & \text{при } G_{\text{п}} \leq A, \end{cases} \quad (4.20)$$

где

$$A = G_B \ln \left(\frac{G_B}{\Pi_{\Pi}} \right) \left(\frac{v_{oc}}{H} \right) + \Pi_{\Pi} \left(\frac{H}{v_{oc}} \right), \quad (4.21)$$

$$\tau_{\max} = \left(\frac{H}{v_{oc}} \right) \ln \left(\frac{G_B}{\Pi_{\Pi}} \right) \left(\frac{v_{oc}}{H} \right). \quad (4.22)$$

Скорость оседания частиц v_{oc} можно рассчитать исходя из зависимости между критерием Рейнольдса Re и критерием Архимеда Ar . Известно, что

$$Re = \frac{Ar}{(18 + 0,6\sqrt{Ar})}, \quad (4.23)$$

$$Re = \frac{v_{oc} d}{\nu}, \quad (4.24)$$

$$Ar = \frac{gd^2(\rho - \rho_B)}{\nu \rho_B}, \quad (4.25)$$

где g – ускорение силы тяжести, м/с; d – диаметр частиц, м; ρ – плотность частиц, кг/м³; ρ_B – плотность воздуха, кг/м³; ν – кинетическая вязкость воздуха, м²/с.

Сопоставив уравнения (4.23), (4.24) и (4.25), можно вывести уравнение расчета скорости оседания частиц v_{oc} [21]:

$$v_{oc} = \frac{gd^2(\rho - \rho_B)}{\nu \rho_B (18 + 0,6) \sqrt{gd^2 \frac{(\rho - \rho_B)}{\nu^2 \rho_B}}}. \quad (4.26)$$

Так как частицы пыли имеют в основном несферическую форму, то для расчетов обычно используют значение эквивалентного диаметра, рассчитываемого по формуле [21]

$$d_{\text{экв}} = \sqrt[3]{\frac{6V_{\text{ч}}}{\pi}}, \quad (4.27)$$

где $V_{\text{ч}}$ – объем частицы пыли несферической формы.

Массу взвешенной пыли, осевшей на поверхностях помещения, (уравнение (4.28)), определяют исходя из нескольких факторов. Во-первых, необходимо учитывать какую долю в общей массе осевшей пыли составляет горючая пыль. Во-вторых, учитывается то, что пыль может оседать как на доступные для уборки поверхности, так и на недоступные. И, в-третьих, необходимо учитывать и эффективность уборки пыли. Поэтому приближенно количество пыли, осевшей в помещении в ходе технологического процесса, т. е. еще до аварии, можно оценить по выражению [21]

$$G_3 = \left(\frac{K_r}{K_y} \right) (m_1 + m_2), \quad (4.28)$$

где K_r – доля горючей пыли в общей массе пыли, накопившейся в помещении;

K_y – коэффициент эффективности уборки, принимаемый равным 0,6 и 0,7 при проведении сухой или влажной приборки соответственно;

m_1 – масса пыли, осевшая в труднодоступных местах, кг;

m_2 – масса пыли, осевшая на доступных для уборки поверхностях.

Из выражения (4.28) видно, что определение массы осевшей пыли проводится в основном экспериментально. Так, например, для определения значений m_1 и m_2 в труднодоступных и доступных для уборки местах в период максимального пылевыведения устанавливается не менее 10 измерительных противней определенной площади и массы. Через какое-то время, обычно это время равно продолжительности рабочей смены, производится замер их веса, а затем по разнице весов чистого противня и противня с пылью определяют интенсивность пылеотложения Π [21]:

$$\Pi = \frac{(M_2 - M_1)}{\tau F}, \quad (4.29)$$

где M_1 и M_2 – массы противня с пылью и чистого противня, соответственно, кг;

τ – продолжительность эксперимента, т. е. время пылеотложения, ч;

F – площадь противня, м².

Зная интенсивность пылеотложения, можно легко определить массу отложившейся пыли как в труднодоступных, так и в доступных для уборки местах. Для этого необходимо произвести расчет по формулам [21]

$$m_1 = \sum \frac{\Pi_{\text{тр}}}{n_{\text{тр}}} F_{\text{тр}} \tau_{\text{г.у}}, \quad (4.30)$$

$$m_2 = \sum \frac{\Pi_{\text{д}}}{n_{\text{д}}} F_{\text{д}} \tau_{\text{г.у}}, \quad (4.31)$$

где $\Pi_{\text{тр}}$, $\Pi_{\text{д}}$ – интенсивность пылеотложения в труднодоступных и доступных для уборки местах соответственно, кг/ч;

$n_{\text{тр}}$, $n_{\text{д}}$ – количество противней, установленных в труднодоступных и доступных местах соответственно;

$F_{\text{тр}}$, $F_{\text{д}}$ – площадь труднодоступных и доступных для уборки поверхностей соответственно, м²;

$\tau_{\text{г.у}}$, $\tau_{\text{т.у}}$ – периоды времени между генеральными уборками, когда вымывается пыль из труднодоступных мест, и текущими приборками на доступных поверхностях соответственно, ч.

Определив суммарное количество пыли G по выражению (4.11), можно рассчитать общий энергетический потенциал пылевоздушной смеси E . Например, данный общий энергетический потенциал 1 кг алюминиевой пыли составляет 30130 МДж, а энергетический эквивалент тротила – 46 МДж/кг. Зная общий энергетический потенциал горючей пыли, т. е. значение ее максимальной плотности энерговыделения, по эмпирической формуле можно рассчитать потенциал взрывоопасности любого технологического блока, из которого в аварийной ситуации может выделиться взрывоопасное количество пыли [21]:

$$Q_{\text{в}} = 0,06\sqrt[3]{E}. \quad (4.32)$$

Минимальная масса пыли, способная взорваться в помещении определяется через нижний концентрационный предел распространения пламени для данной пыли (табл. 36) и свободный объем помещения.

Последствия взрыва пыли (как внутри аппаратуры или помещения, так и на открытых участках) оцениваются с учетом тротилового экви-

валента взрыва и радиусов интенсивности воздействия образовавшейся при взрыве ударной волны. Тротиловый эквивалент взрыва пылевоздушной смеси W составляет [21]

$$W = 0,45 \frac{g}{g_T} zG, \quad (4.33)$$

где g – удельная энергия сгорания горючей пыли, кДж/кг;

g_T – удельная энергия сгорания тротила, равная $46 \cdot 10^3$ кДж/кг;

z – коэффициент участия взвешенной пыли во взрыве, значение которого при отсутствии экспериментальных данных принимается равным 0,5;

G – общая масса пыли, участвующая в образовании пылевоздушной смеси, кг.

Радиус зон интенсивности воздействия ударной волны очерчивает зоны, в которых возникает определенная степень разрушения, и рассчитывается через тротиловый эквивалент взрыва по формуле [21]

$$R_i = \frac{K_i \sqrt[3]{W}}{\left[1 + \left(\frac{3180}{W}\right)^2\right]^{1/6}}, \quad (4.34)$$

где K_i – коэффициент пропорциональности, соответствующий определенной зоне интенсивности ударной волны (табл. 37) [13].

Т а б л и ц а 37

Значение коэффициента K_i в зависимости от зон интенсивности ударной волны

Зона	K_i	ΔP	Степень разрушения	Травмирующее воздействие на людей
I	3,8	≥ 100	Полное разрушение	Смертельное
II	5,6	70	Частичное разрушение	Смертельное
III	9,6	28	Здания непригодны для обитания	Тяжелое
IV	28,0	14	Разрушение остекления	Средней тяжести
V	56,0	2	Разрушение до 5 % остекления	Легкое

4.7. Расчет избыточного давления взрыва горючих пылей

Расчет избыточного давления, образовавшегося в результате взрыва пыли, проводится по формуле [26]

$$\Delta P = \frac{m H_T P_0 Z}{V_{св} \rho_B C_p T_0} \frac{1}{K_H}, \quad (4.35)$$

где m – масса горючей пыли, кг;

H_T – теплота сгорания пыли, Дж/кг;

P_0 – начальное давление, равное 101,3 кПа;

Z – коэффициент участия горючей пыли во взрыве;

$V_{св}$ – свободный объем помещения, принимаемый равным 80 % от объема всего помещения, м³;

ρ_B – плотность воздуха при начальной температуре T_0 , кг/м³;

C_p – теплоемкость воздуха, обычно принимаемая равной $1,01 \cdot 10^3$ Дж/кг;

T_0 – начальная температура воздуха, максимальная для данного региона в теплый период года, К;

K_H – коэффициент, учитывающий негерметичность помещения и обычно принимаемый равным 3.

Расчетную массу взвешенной пыли, образовавшейся в помещении при аварии, рассчитывают по формуле [26]

$$m = \min \left\{ \begin{array}{l} m_{вз} + m_{ав}, \\ \frac{C_{ст} V_{ав}}{Z}, \end{array} \right. \quad (4.36)$$

где $m_{вз}$ – расчетная масса взвихрившейся пыли, кг;

$m_{ав}$ – расчетная масса пыли, поступившей в помещение в результате аварии, кг;

$C_{ст}$ – стехиометрическая концентрация горючей пыли в взрыве, кг/м³;

$V_{ав}$ – расчетный объем пылевоздушного облака, образовавшегося в помещении в результате аварии с выбросом пыли, м³.

Расчетную массу $m_{вз}$ определяют по формуле [26]

$$m_{вз} = K_{вз} m_{п}, \quad (4.37)$$

где $K_{вз}$ – доля пыли, отложившейся в помещении в результате нормальной работы технологического процесса и способной перейти во взвешенное состояние в результате аварии. Обычно $K_{вз}$ принимают равным 0,9;

$m_{п}$ – масса отложившейся в помещении пыли к моменту аварии, кг.

Расчетную массу пыли, поступившей в помещении в результате аварии $m_{ав}$, определяют по формуле [26]

$$m_{ав} = (m_{ап} + qT)K_{п}, \quad (4.38)$$

где $m_{ап}$ – масса горючей пыли, выброшенной из аварийного аппарата в помещение, кг;

q – интенсивность поступления пыли в аварийный аппарат по трубопроводам до момента его отключения, кг/с;

T – время отключения аварийного аппарата, равное времени срабатывания системы автоматики отключения либо 120 с при вероятности отказа системы автоматики более 10^{-6} , либо 300 с при ручном отключении аварийного аппарата;

$K_{п}$ – коэффициент пыления, характеризующий отношение массы взвешенной в помещении пыли к массе пыли, поступившей из аппарата, и принимаемый равным 0,5 при дисперсности пыли более 350 мкм и 1,0 при дисперсности пыли менее 350 мкм.

Массу пыли, отложившейся при нормальном режиме работы $m_{п}$, рассчитывают по формуле [26]

$$m_{п} = \frac{K_{г}}{K_{у}}(m_1 + m_2), \quad (4.39)$$

где $K_{г}$ – доля горючей пыли в общей массе отложений пыли;

$K_{у}$ – коэффициент эффективности пылеуборки, принимаемый равным 0,6 при сухой, 0,7 при влажной, 0,9 при механизированной

вакуумной пылеуборке для ровного пола и 0,7 при механизированной уборке для пола с выбоинами на площади до 5 % от общей;

m_1 – масса пыли, оседающая в труднодоступных местах помещения за период между генеральными уборками, кг;

m_2 – масса пыли, оседающая на легкодоступных для уборки местах за период между текущими уборками, кг.

Массу осевшей пыли m_1 и m_2 за межуборочный период рассчитывают по формуле [26]

$$m_i = M_i(1 - \alpha)\beta_i \quad (4.40)$$

где $i = 1; 2$.

M_i – масса пыли, осевшая на различных поверхностях помещения за межуборочный период, т. е. $M_1 = \sum_j M_{1j}$, где M_{1j} – масса пыли, вы-

деляющаяся каждой единицей пылящего оборудования j за период между генеральными уборками, кг, а $M_2 = \sum_j M_{2j}$, где M_{2j} – масса

пыли, выделяющаяся в помещение за период между текущими уборками, кг;

α – доля выделившейся в помещении пыли, которая вытягивается вытяжной вентиляцией, принимаемая по экспериментальным данным либо равная 0 при их отсутствии;

β_1 и β_2 – доля выделяющейся в помещении пыли, оседающей соответственно на труднодоступных и легкодоступных поверхностях помещения.

Сумма значений коэффициентов β_1 и β_2 должна быть равна 1 и в случае отсутствия данных об этих коэффициентах обычно принимается, что $\beta_1 = 1$, а $\beta_2 = 0$.

Значения M_i могут быть определены по аналогии с действующими образцами техники либо экспериментально в период максимальной загрузки оборудования с помощью замера пылеотложений в труднодоступных и доступных местах. В этом случае расчет по экспериментальным данным проводится по формуле [26]

$$M_i = \sum_j (G_{ij} F_{ij}) \tau_i, \quad (4.41)$$

где G_{1j} и G_{2j} – интенсивность пылеотложений от единицы оборудования на труднодоступных и доступных поверхностях соответственно, кг/(м²·с);

F_{1j} и F_{2j} – площадь экспериментальных поверхностей, на которых проводятся измерения массы пыли в труднодоступных и доступных местах соответственно, м²;

τ_1 и τ_2 – промежуток времени между генеральными и текущими приборками соответственно, с.

Коэффициент участия взвешенной горючей пыли во взрыве Z рассчитывается по формуле [26]

$$Z = 0,5F, \quad (4.42)$$

где F – массовая доля частиц пыли с размерами, выше которых взвешенная пыль становится неспособной распространять пламя, принимаемая в случае отсутствия сведений по размерам пыли равной 1.

Плотность воздуха ρ_v зависит от температуры и давления. При одновременном изменении давления и температуры плотность воздуха можно рассчитать по формуле [26]

$$\rho_v = \frac{0,0473P}{T_0}, \quad (4.43)$$

где P – барометрическое давление, мм рт.ст.;

T_0 – температура воздуха, К.

При постоянном давлении зависимость плотности воздуха от температуры приблизительно можно рассчитать по эмпирической формуле [26]

$$\rho_v = \frac{P}{287,4T_0}. \quad (4.44)$$

Так при нормальном давлении 101,3 кПа, в зависимости от температуры, значения ρ_v изменяются в соответствии с данными табл. 38:

**Плотность воздуха при нормальном атмосферном давлении
и различной температуре**

$T_0, ^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{в}}, \text{кг/м}^3$	$T_0, ^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{в}}, \text{кг/м}^3$
-20	1,395	22	1,197
0	1,293	24	1,189
2	1,284	25	1,184
4	1,275	26	1,181
5	1,269	28	1,173
6	1,266	30	1,165
8	1,257	40	1,127
10	1,247	50	1,109
12	1,239	60	1,060
14	1,230	70	1,029
15	1,225	80	0,9996
16	1,221	90	0,9721
18	1,213	100	0,9461
20	1,204	200	0,746

**4.8. Количественное определение опасности
возникновения взрыва пыли**

Оценку вероятности возникновения взрыва горючей пыли можно провести с помощью специальных частных коэффициентов, определяющих основные факторы безопасности. Так, физико-химические свойства любого горючего пылеобразного вещества и параметры технологического процесса характеризуются следующими факторами, имеющими свой статистический удельный вес в вероятности возникновения взрыва γ :

- дисперсность пыли ($\gamma = 0,10$);
- нижний концентрационный предел распространения пламени ($\gamma = 0,15$);
- температура среды в аппарате ($\gamma = 0,10$);
- избыточное давление среды ($\gamma = 0,10$);
- удельное объемное электрическое сопротивление ($\gamma = 0,10$);
- минимальное взрывоопасное содержание кислорода ($\gamma = 0,15$);
- температура самовоспламенения ($\gamma = 0,15$);
- склонность к самовозгоранию ($\gamma = 0,15$).

В совокупности все эти факторы представляют собой коэффициент K_1 , числовое значение которого равно сумме вклада каждого параметра.

Коэффициент K_2 характеризует опасности, связанные с конструкцией и исполнением оборудования. Например, необходимо учитывать наличие оборудования с движущимися частями ($\gamma = 0,65$) и без них ($\gamma = 0,15$), а также наличие средств транспортирования пыли и волокон ($\gamma = 0,20$).

Коэффициенты K_3 , K_4 и K_5 характеризуют опасности, связанные с проведением тепломассообменных технологических процессов, например, сушки, и возможности разгерметизации технологических систем.

Коэффициент K_6 характеризует опасность возникновения объемных пылевых облаков в помещениях и на открытых площадках, а также опасности, связанные с возможностью воспламенения пыли. Данный коэффициент учитывает следующие факторы:

- наличие осевшей горючей пыли или горючих волокон ($\gamma = 0,50$);
- наличие аппаратуры с огневым обогревом ($\gamma = 0,15$);
- наличие внешних поверхностей аппаратуры, разогретых до температуры самовоспламенения пыли ($\gamma = 0,15$);
- наличие соударяющихся и трущихся поверхностей ($\gamma = 0,10$);
- наличие электрооборудования ($\gamma = 0,10$).

По рассчитанным частным коэффициентам, используя вероятностную модель аварии, можно определить вероятность возникновения взрыва пылевоздушного облака P_v [21]:

$$P_v = 1 - (1 - K_1)(1 - K_2)(1 - K_3)(1 - K_4)(1 - K_5)(1 - K_6). \quad (4.45)$$

Если рассчитанная вероятность P_v находится в интервале от 1 до 0,5, то данный технологический процесс считается особо опасным. В интервале от 0,5 до 0,2 – процесс считается опасным, от 0,2 до 0,01 – повышенной опасности, а при вероятности P_v менее 0,01 считается малоопасным.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Справочник по автономному и резервному газоснабжению // Издатель ООО «Газтехника». – Санкт-Петербург, 2015.
2. *Галдин В.Д.* Сжигание газа. Газогорелочные устройства: учеб. пособие. – Омск: Изд-во СибАДИ, 2008.
3. *Марков В.Ф., Миронов М.П., Маскаева Л.Н., Гайнуллина Е.В.* Теоретический расчет основных параметров горения и тушения пожаров газовых фонтанов: учеб.-метод. пособие. – Екатеринбург: Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России, 2011.
4. *Булат П.В., Упырев В.В.* Детонация и ее инициирование – история экспериментального и численного исследования. – Санкт-Петербург.
5. *Хзмалян Д.М., Каган Я.А.* Теория горения и топочные устройства: учебник для вузов. – М.: Энергия, 1976.
6. *Спейшер В.А.* Сжигание газа на электростанциях и в промышленности; 2 изд. – М.: Энергия, 1967.
7. ГОСТ 12.1.044–89 ССБТ Пожаровзрывоопасность веществ и материалов.
8. *Комина Г.П., Шкаровский А.Л., Мариненко Е.Е.* Газоснабжение. Горение газов: учеб. пособие. – Волгоград, 2010.
9. *Катин В.Д.* Теория горения и взрыва: сб. лекций. В 2 ч. Ч. 1. – Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2013.
10. *Карауш С.А.* Оценка параметров промышленного взрыва: учеб. пособие // Изд-во ТГАСУ. Томск, 2014.
11. *Демидов П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П.* Горение и свойство горючих веществ: учеб. пособие для пожарно-технических училищ. – М. – 1981.
12. *Станюкович К.П., Баум Ф.А., Шехтер Б.И.* Физика взрыва. – М.: Изд-во «Рипол Классик», 2013.
13. *Говоров В.И., Плотников В.М., Каратай Е.В.* Теоретические основы горения и взрыва. – Темиртау: КГИУ, 2007.
14. *Корольченко А.А.* Процессы горения и взрыва. – М.: Пожнаука, 2007.
15. *Зеленкин В.Г., Боровик С.И., Бабкин М.Ю.* Теория горения и взрыва. – Челябинск: Изд. центр ЮУрГУ, 2011.
16. *Семенов Н.Н.* Тепловая теория горения и взрывов // УФН. – № 3. – 1940.

17. ГОСТ 12.1.004–91. Пожарная безопасность.
18. Тимофеева С.С., Дроздова Т.И., Плотникова Г.В., Гольчевский В.Ф. Физико-химические основы развития и тушения пожаров: учеб. пособие. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2013.
19. Воднев П.П. Теория горения и взрыва. – Ульяновск: УВАУ ГА, 2010.
20. Бобков С.А., Бабурин А.В., Комраков П.В. Примеры и задачи по курсу «Физико-химические основы развития и тушения пожара»: учеб. пособие. – М.: Академия ГПС МЧС России, 2010.
21. Бесчастнов М.В. Промышленные взрывы. Оценка и предупреждение. – М.: Изд. «Химия», 1991.
22. Архипов В.А., Синогина Е.С. Горение и взрывы. Опасность и анализ последствий: учеб. пособие. – Томск: Изд-во ТГПУ, 2007.
23. ГОСТ 12.1.044–89 ССБТ.
24. Баринов А.В., Батырев В.В., Укке О.В., Тугушов К.В. Теория горения и взрыва (учебное пособие). Книга 1. Теория горения. – Новогорск, Академия гражданской защиты МЧС России, 2006.
25. ГОСТ 12.1.018–93 Пожаровзрывобезопасность статического электричества. Общие требования.
26. ГОСТ Р 12.3.047–2012 ССБТ. Пожарная безопасность технологических процессов. Общие требования. Методы контроля.
27. ГОСТ 12.1.041–83 ССБТ. Пожаровзрывобезопасность горючих пылей. Общие требования.

Илюшов Николай Яковлевич

ПОЖАРОВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТЬ

ГОРЕНИЕ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие

Редактор *М.О. Мокшанова*
Выпускающий редактор *И.П. Брованова*
Дизайн обложки *А.В. Ладыжская*
Компьютерная верстка *Н.В. Гаврилова*

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции
Издание соответствует коду 95 3000 ОК 005-93 (ОКП)

Подписано в печать 07.11.2017. Формат 60 × 84 1/16. Бумага офсетная
Тираж 100 экз. Уч.-изд. л. 8,37. Печ. л. 9,0. Изд. 404/16. Заказ № 1400
Цена договорная

Отпечатано в типографии
Новосибирского государственного технического университета
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20