

Министерство образования и науки Российской Федерации.
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Н.Я. ИЛЮШОВ

ПОЖАРОВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТЬ

ОСНОВЫ ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ

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. Щербаков*

Работа подготовлена на кафедре безопасности труда
для студентов всех форм обучения

Илюшов Н.Я.

И 498 Пожаровзрывобезопасность. Основы теории горения: учебное пособие / Н.Я. Илюшов. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2017. – 160 с.

ISBN 978-5-7782-3390-4

Данное учебное пособие включает в себя материал курса лекций «Пожаровзрывобезопасность» и предназначено для студентов, обучающихся по направлению 20.30.01 (20.04.01) «Техносферная безопасность».

УДК 614.841.1(075.8)

Илюшов Николай Яковлевич

ПОЖАРОВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТЬ

ОСНОВЫ ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ

Учебное пособие

Редактор *М.О. Мокшанова*
Выпускающий редактор *И.П. Брованова*
Дизайн обложки *А.В. Ладьяжская*
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. 9,3. Печ. л. 10,0. Изд. 403/16. Заказ № 1399
Цена договорная

Отпечатано в типографии
Новосибирского государственного технического университета
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20

ISBN 978-5-7782-3390-4

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

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Глава 1. Особенности процессов горения.....	5
1.1. Основные понятия и определения	5
1.2. Виды и режимы горения	19
1.3. Особые режимы горения	27
1.4. Продукты горения	30
Глава 2. Физико-химические основы процесса горения	35
2.1. Химические основы горения	36
2.2. Физические основы горения	46
2.3. Кинетика реакции горения	56
Глава 3. Процессы воспламенения	62
3.1. Процесс самовоспламенения	63
3.2. Тепловой механизм горения	64
3.3. Цепной механизм горения	70
3.4. Автокаталитически-тепловое самовоспламенение	73
3.5. Температура самовоспламенения	74
3.6. Процесс вынужденного воспламенения	77
3.7. Самонагревание и самовозгорание	85
Глава 4. Условия возникновения и развития горения	94
4.1. Источники зажигания	94
4.2. Концентрационные пределы воспламенения	109
Глава 5. Материальный баланс процесса горения.....	119
5.1. Составление уравнения реакции горения	119
5.2. Расчет количества воздуха, необходимого для горения веществ	122
5.3. Расчет количества и состава продуктов горения	126
Глава 6. Тепловой баланс процесса горения	133
6.1. Теплота сгорания	133
6.2. Принцип составления теплового баланса	139
6.3. Температура горения	145
Библиографический список	156
Приложение	158

ВВЕДЕНИЕ

Ключевую роль в развитии нашей цивилизации сыграло освоение огня. Благодаря огню люди сначала получили возможность обогреть свое жилище, приготовить пищу, а затем и развить металлургию. Использование огня не только значительно улучшило жизнь человека, но и намного увеличило его производственные возможности. До сих пор горение является основным в мире источником энергии. Добывают данную энергию за счет сжигания либо ископаемого топлива, либо биотоплива.

Но огонь может стать и причиной неисчислимых бед. Так как окислительно-восстановительные реакции горения отличаются большим тепловым эффектом реакции и большой энергией активации, то любое неуправляемое горение может перерасти в пожар. В огне пожара гибнут и получают ожоги люди, уничтожаются материальные и природные ценности. Пожары на объектах с химическими или радиоактивными веществами могут привести к заражению местности на огромных площадях. Пожары на взрывоопасных объектах сопровождаются взрывами разрушительной силы.

При анализе аварий и катастроф, возникающих в результате пожара, необходимо понимать общую картину горения. В целом горение является одним из любопытнейших природных явлений, оно всегда интересовало и притягивало людей. Являясь термодинамическим процессом, горение не подчиняется законам какой-нибудь определенной области знаний, и поэтому при его исследовании нужно знать термхимию, химическую кинетику, газовую динамику, гидродинамику и некоторые другие разделы современной науки.

В данном учебном пособии обращается особое внимание на физико-химические процессы, происходящие в зоне реакции горения, описывается суть явлений возникновения и развития горения. Рассмотрены закономерности горения газообразных, жидких и твердых горючих веществ, факторы, влияющие на процессы их горения. Показаны способы составления материального и теплового баланса реакции, а также определения условий возникновения горения.

ГЛАВА 1

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ

1.1. Основные понятия и определения

Горение – быстропротекающее химическое превращение, сопровождающееся выделением значительного количества тепла и ярким свечением [1].

В целом процесс горения представляет собой сложный физико-химический процесс, состоящий из элементарных реакций окислительно-восстановительного типа, при которых происходит разрушение электронных оболочек исходных горючих веществ и образование молекул продуктов сгорания. Основой процесса горения являются химические реакции, связанные с выделением тепла, в свою очередь, вызывающие появление физических процессов, например, перенос реагирующих веществ и тепла. Поэтому важнейшими процессами при горении, наряду с химическими преобразованиями, являются физические процессы тепло- и массопереноса.

В основе процесса горения всегда лежит химическая реакция, протекающая с самоускорением, причинами которого могут быть:

- тепловое самоускорение;
- цепное самоускорение;
- ускорение реакции продуктами самой химической реакции (автокатализ).

Первой особенностью процесса горения является именно то, что химическая реакция сама создает условия своего самоускорения, т. е. при малом изменении внешних условий происходит переход к режиму, в котором скорость данной реакции увеличивается в геометрической прогрессии.

Второй особенностью процесса горения является его способность распространяться в пространстве за счет передачи тепла и диффузии активных частиц.

Для возникновения реакции горения необходимо соблюдение трех условий:

- 1) в определенной точке в определенное время должны одновременно находиться горючее вещество, окислитель и источник зажигания;
- 2) соотношение количества горючего вещества и окислителя в горючей смеси должно быть оптимальным;
- 3) источник зажигания должен обладать достаточной энергией для воспламенения горючей смеси.

В большинстве случаев окислителем в реакции горения является кислород воздуха. Горючие вещества и кислород составляют горючую систему, в которой источник зажигания может вызвать реакцию горения.

Процесс горения может проходить в виде [2]:

- **вспышки**, или быстрого сгорания горючей смеси, не сопровождающегося образованием сжатых газов;

- **возгорания**, или возникновения горения под воздействием источника зажигания;

- **воспламенения**, или возгорания, сопровождаемого появлением пламени;

- **самовоспламенения**, или самовозгорания, сопровождающегося появлением пламени и возникающего под воздействием внешних источников нагрева, но без внесения видимых источников зажигания к веществу;

- **самовозгорания**, или резкого увеличения скорости экзотермических реакций, приводящего к возникновению горения веществ и материалов при отсутствии источника зажигания;

- **взрыва**, или чрезвычайно быстрого химического превращения вещества, сопровождающегося выделением энергии и образованием сжатых газов, способных производить механическую работу.

Так как для возникновения реакции горения соотношение количества горючего вещества и окислителя в горючей смеси должно быть оптимальным, важнейшими понятиями в теории горения являются понятия о нижних (верхних) концентрационных пределах воспламенения и распространения пламени.

Нижним (верхним) концентрационным пределом воспламенения называется минимальная (максимальная) концентрация горючих газов или паров, при которой горючая смесь воспламеняется от посто-

ронного источника зажигания с последующим распространением по всему объему смеси.

Нижним (верхним) концентрационным пределом распространения пламени называется минимальная (максимальная) концентрация горючего вещества в однородной смеси с окислителем, при которой возможно распространение пламени по смеси на любое расстояние от источника зажигания.

Горючие вещества

Все вещества и материалы делятся на три группы [3]:

1) горючие вещества, т. е. способные к самостоятельному горению в воздухе при нормальных условиях после удаления источника зажигания;

2) трудногорючие вещества, т. е. способные гореть под действием источника зажигания, но неспособные к самостоятельному горению после удаления источника;

3) негорючие, т. е. вещества, неспособные гореть в воздухе при нормальных условиях.

Горючие вещества, в свою очередь, подразделяются на три подгруппы [4]:

1) легковоспламеняемые – способные воспламеняться от кратковременного воздействия источника зажигания с низкой энергией, например, под воздействием пламени искры или спички;

2) умеренновоспламеняемые – способные воспламеняться только при длительном воздействии источника с низкой энергией;

3) трудновоспламеняемые – способные воспламеняться только под воздействием мощного источника зажигания, нагревающего значительную часть вещества до температуры воспламенения.

Трудногорючие вещества по пожарной опасности подразделяются на три группы:

1) вещества, способные гореть только при нагреве до температур, близких к их температуре самовоспламенения;

2) вещества, имеющие область зажигания при таких температурах, которые могут возникнуть в производственном процессе;

3) вещества, выделяющие пары и газы, обладающие определенной областью воспламенения в воздухе.

Негорючие вещества также могут быть пожароопасными, например:

- вещества, выделяющие тепло или горючие продукты при взаимодействии с водой, а также при взаимодействии друг с другом;

- окислители;
- вещества, самовозгорающиеся на воздухе.

Окислители

Окислитель – вещество, способное вызвать горение других веществ или материалов. Основным окислителем при горении в воздушной среде является кислород воздуха. Известно, что воздух представляет собой смесь кислорода, азота, инертных газов, углекислого газа, водяных паров и пыли. Все составляющие воздуха помимо кислорода в реакцию горения практически не вступают. Кроме кислорода в качестве окислителя могут применяться хлор, закись азота, фтор и некоторые кислоты, соли и оксиды с максимально положительной степенью окисления.

Как результат реагирования горючего вещества и окислителя возникает *горючая среда*, способная гореть и после удаления источника зажигания [2].

Исходный состав горючей смеси характеризуется тремя показателями:

- 1) молярными или массовыми долями компонентов в смеси;
- 2) начальным давлением смеси;
- 3) начальной температурой смеси.

Если состав смеси подобран так, что при ее горении и горючее вещество, и окислитель полностью преобразуются в продукты сгорания, то такая смесь называется *стехиометрической*.

Горючие смеси, в которых содержание горючего вещества находится в избытке, а окислителя недостаточно – называются *богатыми смесями*. Если же наоборот, т. е. в смеси содержится избыток окислителя и недостаток горючего, – смеси называются *бедными*.

Степень отклонения состава смеси от стехиометрической характеризуется коэффициентом избытка топлива φ [5]:

$$\varphi = \frac{Y_F / Y_O}{(Y_F / Y_O)_{st}}, \quad (1.1)$$

где Y_F и Y_O – массовые доли горючего вещества и окислителя соответственно;

$(Y_F / Y_O)_{st}$ – соотношение массовых долей горючего и окислителя в стехиометрической смеси.

Источники зажигания

Источником зажигания называется средство энергетического воздействия, инициирующее возникновение горения [2].

Обычно в качестве источника зажигания используется раскаленное или горящее тело (а также электрический разряд), обладающее запасом энергии и температурой, достаточными для воспламенения других веществ. На производстве в качестве источников зажигания необходимо рассматривать открытый огонь, раскаленные продукты горения и нагретые им поверхности, тепловое проявление химических реакций, механической и электрической энергии.

Наиболее опасными источниками зажигания, способными воспламенить любую горючую среду, являются разряды атмосферного электричества. Например, температура канала молнии при силе тока 200 кА и времени действия 100 мкс достигает 30 000 °С. Помимо прямого удара молнии опасны и ее вторичные воздействия. Атмосферное электричество оказывает индукционное и электромагнитное воздействие на производственное оборудование, трубопроводы и на любые стальные конструкции. Искровые разряды, возникшие в результате такого воздействия, могут обладать энергией более 250 мДж, что достаточно для воспламенения горючих веществ с минимальной энергией зажигания до 0,25 Дж. Кроме этого, результатом разрядов атмосферного электричества может стать занос высокого потенциала в здание по металлическим коммуникациям. Энергия возможных искровых разрядов, возникших в результате такого заноса, может достигать значений более 100 Дж и воспламенять любое горючее вещество [2].

Мощность и длительность теплового воздействия источника на горючую среду должны быть такими, чтобы обеспечивать поддержание критических условий воспламенения в течение времени, необходимого для развития реакции с формированием фронта пламени, способного к дальнейшему самопроизвольному распространению. Считается, что источник зажигания становится опасным, если:

- его температура превышает температуру самовоспламенения горючей среды;
- теплосодержание источника превышает минимальную энергию зажигания горючей среды;
- время теплового воздействия источника превышает период индукции горючей среды.

Пламя

Пламенем называется светящаяся зона, образующаяся в процессе горения. Горение всегда происходит в два этапа. На первом этапе создается молекулярный контакт между молекулами горючего и окислителя. Как только скорость реакции окисления в элементарном объеме достигнет максимума – наступает второй этап, во время которого происходит взаимодействие молекул с выделением тепла и образованием продуктов сгорания. Свежая горючая смесь и продукты сгорания разделяются тонким слоем (не превышающим десятых долей миллиметра), в котором происходит подогрев горючей смеси и, соответственно, быстрая химическая реакция. Этот слой называется *фронтом пламени*. Выделение света во фронте пламени указывает на то, что за счет самоускорения скорость реакции достигла значений, при которых продукты сгорания разогреваются до температур свечения.

Пламя классифицируется в зависимости от:

- агрегатного состояния: пламя аэродисперсных, газообразных, жидких и твердых реагентов;
- излучения: бесцветное, окрашенное, светящееся;
- состояния горючей среды: диффузионное, предварительно перемешанное;
- характера перемещения: ламинарное, пульсирующее, турбулентное;
- температуры: высокотемпературное, низкотемпературное, холодное;
- скорости распространения: быстрое, медленное;
- высоты: длинное, короткое;
- от визуального восприятия: коптящее, цветное, прозрачное.

Температура пламени зависит от исходного состава горючей смеси и от условий, в которых протекает горение. В целом, температура фронта пламени за счет тепла реакции горения может составлять 1000–3000 °С [6].

Цвет пламени определяется тем, какие электронно-возбужденные и колебательно-возбужденные свободные радикалы и молекулы появляются в зоне горения. Квантовые переходы данных радикалов и молекул идут на определенных частотах, которые и вносят основной вклад в излучение видимой области спектра. Так, например, горение твердой фазы, пылинок и сажи, молекул CO_2 , CO и H_2O приходится на инфракрасную область, и оно воспринимается как жар от огня. Горение чистого водорода дает практически бесцветное пламя с едва заметным

голубоватым оттенком из-за излучения радикалов ОН в оптическом диапазоне.

Цвет пламени при горении углеводородных топлив зависит от соотношения горючего и воздуха. На рис. 1 приведены снимки пламени бутана в горелке Бунзена, имеющей инжектор для подачи атмосферного воздуха в зону горения.

Видно, что без подачи воздуха пламя имеет желтый или красноватый цвет. Такой цвет дает свечение раскаленных частиц сажи. При небольшом количестве инжектируемого воздуха на выходе из горелки появляется неяркий конус пламени. Дальнейшее увеличение количества подаваемого воздуха приводит к созданию горючей смеси стехиометрического состава. В пламени возникают два конуса, при этом внутренний конус окрашен в яркий сине-зеленый цвет, а внешний имеет сине-фиолетовую окраску. Если количество воздуха, подаваемого через инжектор, будет увеличиваться и далее, то интенсивность свечения внешнего конуса будет уменьшаться и вскоре практически исчезнет, т. е. горение перешло в кинетический режим, при котором происходит полное сгорание горючей смеси.

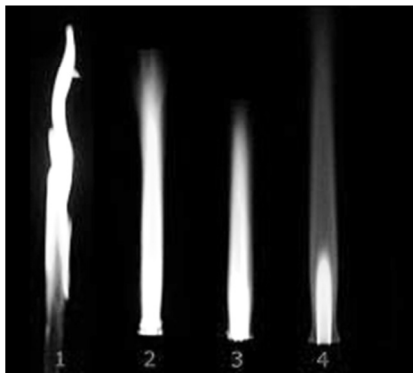


Рис. 1. Пламя в горелке Бунзена:

1 – без подачи воздуха через инжектор; 2 – слабая подача воздуха; 3 – состав смеси близок к стехиометрическому составу; 4 – максимальная подача воздуха

Если количество воздуха, подаваемого через инжектор, будет увеличиваться и далее, то интенсивность свечения внешнего конуса будет уменьшаться и вскоре практически исчезнет, т. е. горение перешло в кинетический режим, при котором происходит полное сгорание горючей смеси.

Теплота сгорания вещества

Теплотой сгорания называется количество выделившейся теплоты при полном сгорании массовой или объемной единицы вещества. Любая химическая реакция происходит только в том случае, когда происходит изменение электронных оболочек атомов реагирующих веществ. А такие изменения связаны с выделением или поглощением энергии, и обычно это энергия выделяется в виде тепла. В теории горения различают высшую и низшую теплоту сгорания вещества. Например, при реакции горения углерода образуются углекислый газ и водяные пары. Теплота, выделяющаяся при этом, является *низшей теплотой*

сгорания (Q_H). Но существует еще и скрытая теплота, а также высшая теплота сгорания. Понять различия между этими понятиями проще всего на примере нагрева воды (рис. 2) [7].

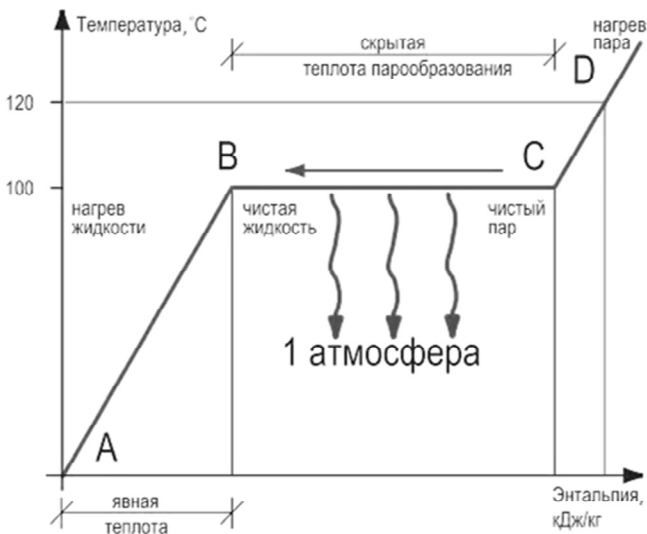


Рис. 2. Выделение скрытой теплоты при конденсации водяных паров

Вода в естественных условиях может находиться в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и парообразном. Переход воды из одного агрегатного состояния в другое всегда происходит при постоянной температуре, но при этом изменяется ее тепловая энергия, или энтальпия, т. е. количество тепла, содержащегося в единице массы вещества. Так до температуры кипения 100 °C все тепло, подводимое к воде, уходит на повышение ее температуры (отрезок AB на рис. 2). На участке BC происходит процесс кипения воды, когда все подводимое тепло уходит на процесс парообразования, а температура остается постоянной. Количество тепла, расходуемое на процесс парообразования, называется *скрытой теплотой парообразования*. Рост энтальпии при постоянной температуре будет продолжаться до тех пор, пока вся вода не выкипит. Затем, на участке CD подводимое тепло будет расходоваться на повышение температуры пара.

Водяные пары образуются при горении любого вида горючего вещества, имеющего в своем составе водород. При конденсации образовавшихся паров, т. е. при обратном переходе из парообразного состояния в жидкое, выделяется некоторое количество теплоты, называемое *скрытой теплотой*. Сумма низшей теплоты сгорания и скрытой теплоты называется *высшей теплотой сгорания* вещества ($Q_{\text{В}}$). То есть высшая теплота сгорания больше низшей теплоты на величину теплоты испарения влаги, находящейся в горючем веществе

Низшая и высшая теплота сгорания связаны между собой выражением

$$Q_{\text{В}} = Q_{\text{Н}} + k(W + 9H), \quad (1.2)$$

где k – коэффициент, равный 25 кДж/кг;

W – количество воды в горючем веществе, % по массе;

H – количество водорода в горючем веществе, % по массе.

Величина скрытой теплоты сгорания, т. е. разница между высшей и низшей теплотой сгорания, зависит от состава горючего вещества. Для примера в табл. 1 приведены данные о теплоте сгорания некоторых видов топлива [8].

Т а б л и ц а 1

Величина высшей и низшей теплоты сгорания некоторых видов топлива

Вид топлива	$Q_{\text{В}}$, ккал/кг (ккал/м ³)	$Q_{\text{Н}}$, ккал/кг (ккал/м ³)	Разница, %
Дизельное топливо	10 600	10 210	3,82
Керосин	10 700	10 290	3,98
Печное топливо	10 200	9760	4,51
Метан	9530	8570	11,20
Пропан	23 850	21 600	10,42
Бутан	30 500	28 300	7,7

Так как в реальности при сжигании водяные пары не конденсируются, а удаляются вместе с другими продуктами горения, то в расчетах учитывается только низшая теплота сгорания, т. е. без учета теплоты конденсации водяных паров. Обычно теплота конденсации водяных паров равна приблизительно 2400 кДж/кг.

Низшая теплота сгорания рассчитывается как количество тепла, выделяющееся при сгорании либо единицы количества вещества, либо

единицы его массы. То есть различают мольную и удельную теплоту сгорания, выделяющуюся при сгорании либо одного моля вещества, либо одного килограмма вещества.

Моль является основной единицей количества вещества в системе СИ, один моль показывает такое количество вещества, в котором содержится столько же элементарных частиц, сколько в 12 граммах изотопа углерода-12. Масса количества вещества, равная 1 молю, всегда совпадает с относительной молекулярной массой данного вещества. Например, если относительная молекулярная масса CO_2 равна 44, то молекулярная масса углекислого газа – 44 г/моль, т. е. в одном моле содержится 44 грамма CO_2 .

Связь между удельной и мольной теплотой сгорания определяется по формуле [9]

$$Q_{\text{н}}^{\text{уд}} = \frac{Q_{\text{н}}^{\text{моль}}}{M_{\text{г}}}, \quad (1.3)$$

где $Q_{\text{н}}^{\text{уд}}$ – низшая удельная теплота сгорания, кДж/кг;

$Q_{\text{н}}^{\text{моль}}$ – низшая мольная теплота сгорания, кДж/кмоль;

$M_{\text{г}}$ – молярная масса горючего вещества, кг/кмоль.

Теплоемкость вещества

Если какому-нибудь телу в результате теплообмена передается теплота, то температура тела и, соответственно его внутренняя энергия изменяются. Способность тела поглощать теплоту и называется *теплоемкостью*. Количественно ее можно выразить как отношение количества теплоты, сообщенное системе, к повышению температуры данной системы [10]:

$$c = \lim \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{dQ}{dT}, \quad (1.4)$$

где ΔQ – количество теплоты, сообщенное системе;

ΔT – повышение температуры системы.

Количество теплоты, поглощаемое единицей количества вещества при его нагреве на 1 °С, называется *удельной теплоемкостью*. Удельная теплоемкость бывает *массовой*, если за единицу вещества выбирается 1 кг, *молярной*, если теплоемкость отнесена к молю, и *объемной*, если за единицу количества вещества выбран объем. Единицами измерения

при этом, соответственно, являются [Дж/(кг · °С)], [Дж/(моль · °С)] и [Дж/(м³ · °С)].

Для любой термодинамической системы различают понятия теплоемкости при постоянном объеме c_v , когда при нагревании тела теплота расходуется только на увеличение внутренней энергии системы, и при постоянном давлении c_p , когда теплота расходуется еще и на расширение газа. Теплоемкость при постоянном давлении c_p всегда больше, чем при постоянном объеме c_v . Так отношение c_p/c_v для многоатомных газов составляет 1,34, для двухатомных – 1,41, а для идеальных газов это отношение близко к 1,667. Кроме этого, разница их значений для идеальных газов всегда имеет следующее соотношение [10]:

$$c_p - c_v = R, \quad (1.5)$$

где R – универсальная газовая постоянная, показывающая работу, выполняемую газом при изобарическом нагревании на 1 °С, Дж/(К·моль).

На практике применяется понятие средней теплоемкости вещества, определяющейся в интервале температур от T_1 до T_2 . Для какой-либо единицы количества вещества средняя теплоемкость рассчитывается по формуле [10]

$$c_p = \frac{Q}{T_2 - T_1}. \quad (1.6)$$

Теплосодержание, или энтальпия вещества

Любое вещество обладает определенной внутренней энергией, складывающейся из энергии межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий, а также энергии теплового движения молекул. Именно внутренняя энергия вещества определяет состояние системы и является однозначной функцией независимых переменных, определяющих это состояние. При любом переходе системы из одного состояния в другое изменяется ее внутренняя энергия, и разность энергий в каждом состоянии определяется разностью поглощенной системой теплоты Q и совершенной внешней работы A :

$$\Delta U = Q - A. \quad (1.7)$$

Таким образом, *теплосодержание*, или *энтальпия* (ΔH), является термодинамическим потенциалом, характеризующим состояние

системы в термодинамическом равновесии, т. е. показывающим количество энергии, доступной для преобразования в теплоту при определенном постоянном давлении:

$$\Delta H = U + pV, \quad (1.8)$$

где U – внутренняя энергия системы;

p – давление внутри системы;

V – объем системы.

Любая химическая реакция сопровождается выделением или поглощением тепла. Мерой теплоты реакции и является изменение теплосодержания, или энтальпии ΔH , соответствующей теплообмену при постоянном давлении. Так, энтальпией горения вещества называется тепловой эффект реакции окисления 1 моль горючего вещества с образованием высших оксидов. Если при химической реакции система теряет тепло, то ΔH является отрицательной величиной, а в случае поглощения системой тепла – положительной. Энтальпия горения численно равна теплоте горения, но противоположна ей по знаку.

Теплопроводность вещества

Вещество может нагреваться неравномерно, например, в том случае, если источник тепла касается тела в какой-нибудь одной его точке. Но за счет молекулярного переноса энергии происходит выравнивание температур по всему неравномерно разогреваемому веществу. Данный процесс распространения теплоты от более нагретых точек тела к менее нагретым и называется *теплопроводностью*.

Характеризуется теплопроводность так называемым *коэффициентом теплопроводности*, на практике определяющимся для каждого вещества по формуле [10]

$$\lambda = \frac{Q\delta}{Fz(t_1 - t_2)}, \quad (1.9)$$

где Q – количество тепла, проходящее через газ;

λ – коэффициент теплопроводности вещества;

F – площадь поверхностного слоя;

δ – толщина слоя;

z – отрезок времени, при котором определяется теплопроводность;

t_1, t_2 – температура стенок, ограничивающих поверхностный слой.

Как видно, коэффициент теплопроводности одного и того же вещества не является величиной постоянной. Например, он тем выше, чем

большее количество тепла проходит через единицу поверхностного слоя. Зависит коэффициент теплопроводности и от температуры вещества, а также от его давления. Например, в табл. 2 приведены значения коэффициентов теплопроводности кислорода при различных давлениях и температурах [10].

Таблица 2

Коэффициент теплопроводности кислорода, [Вт/(м·К)] · 10⁻⁸

Газ	P, МПа	Температура, °С								
		0	100	200	300	400	500	600	800	1000
Кислород	0,1	24,4	29,8	38,6	45,6	51,3	57,4	63,4	74,5	85,7
	10,0	31,6	36,3	42,2	47,8	53,7	59,7	64,9	75,2	86,5
	30,0	41,9	48,3	51,3	55,1	59,3	64,1	69,1	78,4	88,6

Таблица наглядно показывает, что с повышением давления и температуры значение коэффициента увеличивается. Объясняется это тем, что с повышением температуры молекулы газа становятся более активными, а повышенное давление уменьшает расстояние между ними.

Температура горения

Температура является уровнем теплового движения и показателем кинетической энергии молекул. Чем выше температура вещества, тем большей средней кинетической энергией обладают его молекулы и тем быстрее они двигаются. В теории горения используются две температурные шкалы: Кельвина и Цельсия. Шкала Кельвина называется абсолютной шкалой, за начало ее отсчета принята температура (T), при которой молекулы вещества перестают двигаться. Шкала Цельсия является стоградусной шкалой, за начало отсчета которой принимается температура (t) таяния льда при нормальном давлении 103 325 Па, а за 100 градусов принята температура кипения воды. Связь между абсолютной температурой T и температурой по шкале Цельсия t определяется выражением

$$T = t + 273,15. \tag{1.10}$$

Тепло, выделяющееся в процессе горения, разогревает продукты сгорания до определенной температуры. Максимальная температура, до которой нагреваются продукты сгорания в зоне горения, называется *температурой горения*. В реальных условиях далеко не все тепло ухо-

дит на разогрев продуктов сгорания. Часть тепла теряется в окружающей среде, часть уходит на разогрев стенок топочного устройства, а еще часть расходуется на диссоциацию продуктов сгорания, всегда сопровождающуюся поглощением тепла. Поэтому процессы горения характеризуются четырьмя температурами: калориметрической, теоретической, адиабатической и действительной.

Калориметрической температурой продуктов горения (t_k) называется та температура, до которой нагреваются продукты полного сгорания в случае, когда все тепло, выделяющееся в процессе горения, расходуется только на их нагревание, а потери тепла принимаются равными нулю.

Теоретической температурой продуктов горения (t_T) называется температура, при определении которой учитываются потери выделяющегося тепла на диссоциацию, т. е. на распад продуктов сгорания на составляющие элементы при нагреве.

Адиабатической температурой горения (t_a) называется температура, до которой нагреваются продукты полного сгорания при протекании реакции в установившемся термодинамическом равновесии, т. е. при постоянном давлении или объеме и без учета теплообмена с окружающей средой.

Действительной температурой горения (t) называется температура, до которой нагреваются продукты горения в реальных условиях.

Температура горения любого вещества не является постоянной и изменяется в зависимости от многих факторов. Например, в зависимости от условий горения, т. е. от того, где это горение происходит, на открытом воздухе или в закрытом объеме, температура горения может различаться на десятки и сотни градусов. Например, температура пламени метана в том случае, когда он горит на воздухе, достигает 1900 °С. А при горении метана в кислороде температура пламени достигает 2700 °С. Еще более горячее пламя при горении в кислороде дают водород и ацетилен, соответственно 2800 и 3000 °С. Именно поэтому ацетилен используется в газовых горелках для резки и сварки металлов. Наибольшую температуру на сегодняшний день дает легкокипящая жидкость субнитрид углерода (C_4N_2), температура пламени которой при горении в кислороде достигает 5000 °С, а при ее горении в атмосфере озона – даже 5700 °С. Кроме этого температура горения зависит и от условий теплоотдачи, полноты сгорания смеси, от коэффициента избытка воздуха и еще от многих факторов.

Но всегда между различными определениями температуры соблюдается соотношение, при котором действительная температура горения, возникающая при пожарах или при горении в печах, всегда ниже теоретической температуры сгорания, так как реальное горение происходит с избытком воздуха и, следовательно, в условиях неполного сгорания. Данные о теоретической и действительной температуре сгорания для древесины приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Температура горения древесины

Древесина	$t_{г}, ^\circ\text{C}$	$t_{т}, ^\circ\text{C}$
Береза	1575	1069
Ель	1590	1080
Сосна	1605	1090

1.2. Виды и режимы горения

Горение классифицируется в зависимости от агрегатного состояния реагентов по скорости распространения процесса, а также по аэродинамическим условиям.

В зависимости от агрегатного состояния горение бывает:

- гомогенным, в случае горения газовых систем;
- гетерогенным, при горении твердых и жидких горючих;
- горением конденсированных систем, например, твердое тело – жидкость, жидкость – жидкость.

По скорости распространения горение подразделяется:

- на диффузионное, т. е. медленное распространение процесса, возникающее за счет теплопроводности и диффузии;
- детонационное горение при быстром распространении процесса при помощи ударной волны.

По аэродинамическим условиям горение бывает:

- ламинарным;
- турбулентным.

Горючая среда может быть гомогенной, т. е. физически однородной и гетерогенной (неоднородной). В гомогенной среде и окислитель, и горючее вещество находятся в одном агрегатном состоянии и равномерно распределены в объеме горючей смеси. Примером гомогенного горения являются горение газа, горение паров жидкости, взрывы

паро- и газоздушных смесей. На рис. 3 приведена схема горения паров, поднимающихся со свободной поверхности жидкости [11].

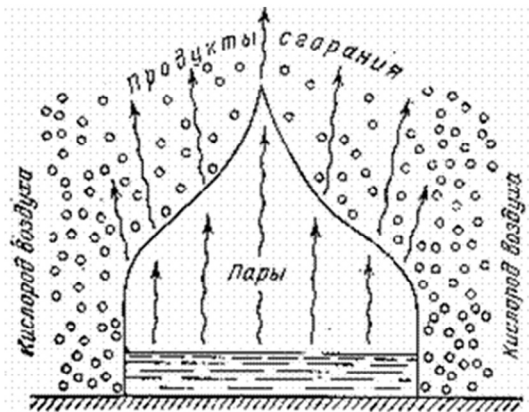


Рис. 3. Схема зоны горения паров

При данном виде горения кислород из воздуха за счет разности между давлением атмосферы и давлением в зоне горения диффундирует через слой продуктов сгорания к зоне реакции горения. Так как количество продуктов сгорания при реакции горения газов или пара невелико, то и препятствий для диффузии кислорода практически нет. Горючее и окислитель распределяются равномерно, и, следовательно, скорость реакции при гомогенном горении в основном будет зависеть от скорости диффузии кислорода.

При гетерогенном горении горючее вещество и окислитель находятся в различных агрегатных состояниях и имеют поверхность раздела, например, при горении твердых горючих материалов (рис. 4) [11].

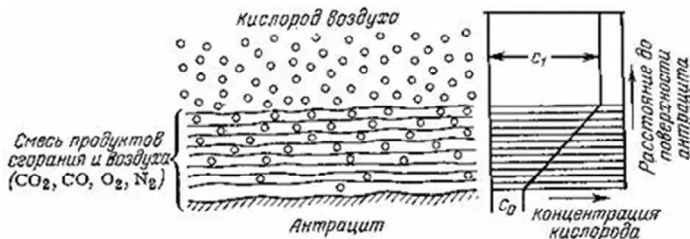


Рис. 4. Схема зон горения антрацита

Процесс горения всех веществ и материалов обычно происходит в газовой фазе, но горение твердых горючих веществ тем и отличается от гомогенного горения, что носит многостадийный характер. Сначала под воздействием тепла происходит нагрев твердой фазы, вызывающий разложение молекул и выделение газообразных продуктов. Затем эти газообразные продукты сгорают, нагревая в свою очередь поверхность и вызывая новое поступление горючих веществ в зону горения. При этом образуется значительное количество продуктов сгорания, препятствующих диффузии кислорода. В результате концентрация кислорода вблизи зоны горения намного меньше, чем его концентрация в объеме воздуха, и реакция горения тормозится.

В целом, время полного сгорания горючей среды τ_T 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 течение которого протекает сама химическая реакция:

$$\tau_T = \tau_\Phi + \tau_X. \quad (1.11)$$

В зависимости от соотношения τ_Φ и τ_X горение бывает диффузионным или кинетическим. 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 и такое горение называется *диффузионным*. Если же время физической фазы гораздо меньше, чем время химической реакции, горение становится *кинетическим*.

При диффузионном горении процессы смешивания горючих газов с окислителем и само горение происходят одновременно. Скорость химических превращений и, соответственно, интенсивность горения при этом лимитируются только процессом смешивания горючего и окислителя. Во фронте пламени они всегда находятся в стехиометрическом соотношении, не изменяющемся 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.

При кинетическом горении в зоне реакции еще до начала горения образуется горючая однородная смесь с некоторым избытком 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, при $\alpha_1 = 0$ начинается диффузионное горение. При $\alpha_1 < 1$ у факела 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.

Все пожары представляют собой диффузионное горение. Примером кинетического горения является горение химически однородной горючей среды, в которой 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.

Если коэффициент избытка первичного кислорода меньше 1, то скорость протекания физической и химической стадии соизмеримы. Горение протекает в промежуточной области, где на скорость горения влияют как физические, так и химические факторы. На рис. 5 показана зависимость скорости горения U от температуры [12].

На графиках хорошо видно, что при низких температурах скорости реакции кинетического и диффузионного горения одинаковы и слабо зависят от температуры. Совпадение графиков объясняется тем, что при диффузионном горении количество образовавшихся продуктов сгорания в этой области невелико и скорость реакции определяется химической стадией горения. С повышением температуры скорость горения увеличивается и в точке A происходит разделение горения на кинетическое и диффузионное. В диффузионной области скорость

горения определяется в основном скоростью диффузии окислителя и мало зависит от температуры, а в кинетической по-прежнему зависит только от температуры реагирующих веществ.



Рис. 5. Зависимость скорости горения от температуры:

1 – кинетическое горение; 2 – диффузионное горение

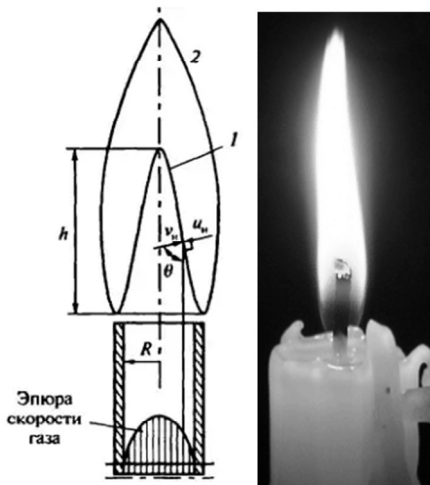
Общим свойством любой реакции горения является перемещение очага пламени по всей горючей среде. Данное перемещение осуществляется двумя механизмами: тепловым и диффузионным. При тепловом механизме пламя перемещается за счет передачи тепла от горящего слоя к близлежащему, а за счет диффузионного механизма происходит диффузия активных частиц из зоны горения в свежую смесь. *Нормальной скоростью* распространения пламени называется скорость движения фронта пламени относительно свежей смеси в направлении, нормальном к его поверхности.

В зависимости от скорости распространения пламени горение подразделяется на дефлаграционное, взрывное и детонационное.

Дефлаграционное горение протекает с дозвуковыми скоростями и, в свою очередь, делится на ламинарное и турбулентное. При дефлаграционном горении характерна передача тепла от слоя к слою, а движение фронта пламени относительно газовой среды накладывается на движение самой среды. Образующиеся при горении волны сжатия создают перед зоной реакции массовый поток газа, который и способствует теплопередаче от фронта пламени в соседние слои. Таким образом, зона горения, возникнув в локальной области вокруг источника

зажигания, распространяется по горючей среде в виде расширяющейся сферы. Скорость дефлаграционного горения составляет несколько метров в минуту, что характерно для большинства производственных и бытовых пожаров.

Ламинарное горение возникает за счет молекулярной диффузии газа и воздуха и характеризуется резко очерченными границами факела как, например, при горении свечи или газовой зажигалки. При ламинарном горении движение газа или жидкости упорядоченно, т. е. происходит по стационарному пути,



и скорость ламинарного потока в любой его точке не меняется со временем. На рис. 6 представлена схема пламени при ламинарном истечении газовой смеси и внешний вид ламинарного горения на примере стеариновой свечи [13].

При горении газовой смеси в ламинарном режиме образуется конусообразное пламя, имеющее две зоны: внутренний и наружный конусы. Во внутреннем конусе находится чистый газ, вытекающий из источника, здесь же происходит выгорание части горючего, обеспеченного первичным воздухом. На поверхности внутреннего конуса нормальная скорость распространения пламени равняется нормальной составляющей скорости потока в источнике, и поэтому фронт пламени неподвижен. В наружном конусе смешиваются газы и продукты неполного сгорания из внутреннего конуса со вторичным воздухом.

Рис. 6. Схема пламени при ламинарном истечении газовой смеси:
 1 – внутренний конус; 2 – наружный конус, θ – угол между направлением потока смеси и нормалью к фронту пламени

Внутренний конус пламени неподвижен, так как фронт пламени находится на расстоянии, равном радиусу внутреннего конуса, от источника. В наружном конусе происходит смешивание газа с вторичным воздухом.

Турбулентное горение происходит при неоднородном и нестандартном движении объемов газа, переходящих из одного слоя в другой. Перемешивание горючего вещества с окислителем происходит не за счет молекулярного движения, а за счет движения больших масс и характеризуется большим значением коэффициента диффузии. Отли-

чительной чертой турбулентного горения является то, что оно не имеет факела с четким конусным фронтом. Факел размыт за счет турбуликации смешивающихся потоков и раздроблен пульсациями на отдельные частицы. Турбулентность увеличивает площадь фронта пламени, благодаря чему резко возрастает тепловыделение в потоке. Поэтому именно турбулентное горение используется в системах, где требуется высокая мощность, например, в газотурбинных установках или в ракетных двигателях. Структура турбулентного пламени, а также его внешний вид, представлены на рис. 7 [13].

Все четыре зоны не имеют четко выраженных границ, они постоянно смещаются в зависимости от турбулентности потока, и горение происходит по всему объему горючей смеси.

Для того чтобы возникло турбулентное движение газа, необходимо, чтобы число Рейнольдса Re , определяющее соотношение сил инерции газовых потоков с силами вязкости было не менее 2000, т. е. чтобы силы инерции были во много раз больше сил вязкости теплового потока.

Взрывное горение является формой взрывного превращения веществ и возникает при поджигании взрывчатого вещества или при взрывном импульсе небольшой интенсивности. Возникновение взрывного горения возможно в веществах различного агрегатного состояния. От дефлаграционного горения отличается нестационарностью параметров процесса и на несколько порядков большей скоростью распространения. Скорость взрывного горения может достигать десятки и сотни метров в секунду.

Пламя распространяется благодаря интенсивному массо- и теплообмену между исходным веществом и продуктами сгорания. При этом выделяется большое количество энергии, вызывающее нагрев продуктов сгорания и, соответственно, резкое повышение давления. В зависимости от плотности вещества и скорости горения давление может составить сотни килопаскалей при взрывах газов и аэрозолей и сотни

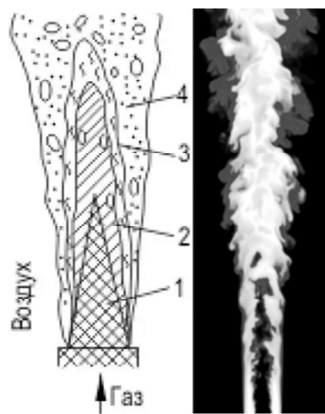


Рис. 7. Структура турбулентного пламени и его внешний вид:

1 – зона чистого газа; 2 – зона медленного горения; 3 – зона интенсивного горения; 4 – зона с преобладающей концентрацией кислорода

тысяч кПа при взрыве конденсированных взрывчатых веществ. Наиболее характерной формой взрывного горения является горение порохов, взрывы метана в шахтах, а также взрывы пиротехнических составов. На рис. 8 представлено горение бездымного пороха в открытом пространстве [14].



Рис. 8. Взрывное горение бездымного пороха

Если взрывное горение происходит в замкнутом объеме, то при увеличении давления процесс горения ускоряется. Впереди пламени возникают волны сжатия, и взрывное горение может перерасти сначала в низкоскоростное, а затем и в нормальное детонационное горение.

Детонационное горение возникает при определенной концентрации горючего вещества в смеси и при воздействии на нее сильной ударной волны, образующейся при взрыве. Ударная волна вызывает сильное сжатие и практически мгновенное нагревание горючей среды до температуры самовоспламенения. При этом инициируются химические реакции горения, и вся горючая среда мгновенно сгорает за десятые или сотые доли секунды. Выделяющееся при экзотермических реакциях тепло, в свою очередь, поддерживает движение волны. В результате детонационная волна обладает огромной разрушительной силой, а ее фронт распространяется со сверхзвуковыми скоростями до нескольких километров в секунду не только в газах, но и в конденсированных веществах.

Обычно детонационное горение возникает при горении газов в длинных трубопроводах и распространяется только в тех смесях, которые имеют высокую реакционную способность. Течение продуктов при детонационном горении всегда турбулентное. Возникновение детонации может быть произвольным, возникающим при определенных начальных условиях, и под действием ускорения пламени в достаточно длинном канале. В этом случае концентрационные пределы, внутри которых возможно развитие детонационного распространения горения, называются взрывными границами, или взрывными пределами. Дето-

нация может создаваться и искусственно под воздействием интенсивной ударной волны. При этом концентрационные пределы называются детонационными, и по своим значениям детонационные пределы шире, чем взрывные.

Основным условием возникновения детонации является постоянное ускорение движения фронта пламени в канале. Начальному ускорению движения фронта способствует накопление

продуктов сгорания, что приводит к увеличению площади поверхности фронта и, соответственно, к росту объемов реагирующей смеси. Внешний вид детонационного горения, возникшего при разрыве газопровода, показан на рис. 9 [14].



Рис. 9. Детонационное горение

1.3. Особые режимы горения

Кроме кинетического и диффузионного горения можно выделить и особые виды горения, такие как тление, беспламенное и холоднопламенное горение, а также ядерное горение и некоторые другие виды.

Тление является беспламенным горением твердого вещества или материала при сравнительно низких температурах [15]. Это особый вид медленного горения, поддерживаемого за счет тепла, выделяющегося при окислительных реакциях конденсированного вещества непосредственно на его поверхности. Тлеющее горение свойственно только твердым и не плавящимся в процессе горения веществам.

В реальности наблюдается тлеющее горение трех видов. Во-первых, это тление в завершающей стадии выгорания древесины, когда пламенное горение уже закончилось, но небольшие очаги горения еще сохраняются в местах с низким теплоотводом. Обычно это углистые материалы, состоящие из отдельных фрагментов, в которых потери тепла затруднены, так как тлеющие поверхности обращены друг к другу и экранируют потоки лучистой энергии (рис. 10). Такие очаги тления могут существовать долгое время и являться источником возобновления пожара.

Во-вторых, тление может наблюдаться в дисперсных, слоистых или волокнистых углеродосодержащих материалах. Здесь тление характеризуется большими величинами площади реакционной поверхности горения и небольшими значениями теплоотода из внутренних слоев тлеющего материала.



Рис. 10. Тление древесины

Третий и самый редкий вид тления реализуется только в углеродистых материалах, не содержащих летучих компонентов, т. е. не имеющих теплоотода за счет испарения и пиролиза, например, в активированном угле.

Тление осуществляется за счет кислорода, содержащегося в порах горячего материала. При этом происходит только гетерогенное горение углеродистого остатка, а образовавшиеся в результате пиролиза горючие газы не горят. Пламя не образуется из-за недостаточной температуры газообразных продуктов, так как тление обычно происходит при температурах 400–600 °С.

Тление происходит только при обильном доступе воздуха и достаточном количестве влаги. Благодаря этому все составляющие тлеющего вещества или материала постепенно превращаются в конечные продукты полного окисления, такие как H_2O , CO_2 , SO_2 и т. д. Именно поэтому при тлении никогда не образуется угля.

Основной опасностью тления является то, что оно часто сопровождается выделением дыма, т. е. продуктами неполного сгорания, очень токсичными для человека.

Беспламенное горение проявляется в случаях сжигания топлива на поверхности огнеупорных материалов, например, керамики или карборунда. Огнеупорные материалы оказывают катализирующее действие на процесс горения, поэтому беспламенное горение называют еще и каталитическим. В качестве горючего вещества для беспламенного горения могут использоваться любые виды топлива, как в жидком, так и в твердом или газообразном агрегатном состоянии. На рис. 11 показано беспламенное горение сахара, перемешанного с порошком оксида хрома Cr_2O_3 на поверхности кафельной плитки [16].

Если смесь, в которой на каждые 50 см³ оксида хрома приходится примерно три чайных ложки сахарной пудры или обычного сахара, равномерно по всей площади поджечь газовой горелкой, то на поверхности начнется беспламенное каталитическое горение. Оксид хрома при этом раскалится докрасна, появится белый дым, но пламени так и не будет.



Рис. 11. беспламенное горение сахара на оксиде хрома

Холоднопламенное горение представляет собой нетепловой самоускоряющийся режим реакции горения, при котором наблюдается свечение. При этом сама реакция остается незавершенной, так как далеко не вся химическая энергия реагирующей смеси расходуется на разогрев продуктов реакции. Вследствие этого горючая смесь в данном режиме всегда разогревается меньше, чем при полном адиабатическом сгорании. Возникает холоднопламенное горение в результате чисто цепного механизма при образовании достаточно устойчивых промежуточных продуктов или радикалов, способных к длительному существованию. Зона холоднопламенного горения распространяется со скоростью значительно меньшей, чем скорость распространения фронта горячего пламени, и имеет при этом чисто диффузионную природу, обусловленную переносом активных центров в участки реакции. Холоднопламенное горение возникает при горении многих эфиров органических и неорганических кислот, например, смеси борной кислоты, концентрированной серной кислоты и этилового спирта. Под воздействием источника в данной смеси воспламеняется только выделяющийся эфир, который горит зеленоватым цветом и при малых концентрациях не обжигает (рис. 12).



Рис. 12. Холоднопламенное горение

Опасность холоднопламенного горения заключается в том, что при определенных условиях такая реакция может самоускоряться и холодное пламя переходит в горячее. Например, при выгорании эфира из указанной выше смеси может начать гореть сам этиловый спирт, пламя которого имеет уже высокую температуру.

1.4. Продукты горения

Продуктами сгорания могут быть как газообразные, так и жидкие или твердые вещества, образующиеся в результате горения. Состав продуктов горения зависит только от состава самого горючего вещества и от условий его горения. Любое органическое горючее вещество состоит главным образом из углерода, кислорода, водорода и азота. При этом азот при горении не окисляется и выделяется в свободном состоянии, а кислород расходуется на окисление углерода и водорода. Если горение происходит при достаточном количестве воздуха и при высокой температуре, то в результате реакции горения органических веществ образуются продукты полного сгорания CO_2 , H_2O и N_2 . А если горение происходит при низкой температуре или при недостатке воздуха, то кроме продуктов полного сгорания образуются еще и продукты неполного сгорания, такие как окись углерода (CO) и несгоревшие атомы углерода, образующие сажу. Продукты неполного сгорания токсичны, к тому же способны гореть и образовывать с воздухом взрывчатые смеси.

При горении неорганических веществ, например, таких как фосфор, натрий, кальций, магний, продукты сгорания в основном являются твердыми веществами (P_2O_5 , Na_2O_2 , CaO , MgO). Данные продукты сгорания образуются в дисперсном состоянии и поднимаются вверх в виде плотного дыма. Продукты сгорания металлов, например, алюминия и титана, в процессе горения находятся в расплавленном состоянии.

В составе дыма, образующегося при горении органических веществ, кроме продуктов полного и неполного сгорания, содержатся еще и продукты термоокислительного разложения горючих веществ. Обычно они образуются перед факелом пламени или в верхних частях объема помещения в результате нагрева еще негорящих веществ. Состав продуктов термоокислительного разложения зависит от природы самого вещества, от температуры и условий контакта с окислителем. Например, если в состав вещества входят гидроксильные группы, то в составе продуктов сгорания всегда образуется вода. Углерод, водород и кислород образуют такие термоокислительные продукты разложения, как спирты, углеводороды, кетоны, альдегиды и органические кислоты. В случае, когда в состав горючего вещества, кроме перечисленных элементов, входят хлор или азот, то в дыму будут содержаться хлористый и цианистый водород, оксиды азота и другие соединения. Основной опасностью продуктов термоокислительного разложения, также как и продуктов неполного сгорания, является то, что они в большинстве случаев образуют ядовитый и едкий дым. Поэтому тушение пожаров всегда должно проходить только в изолирующих противогазах.

В продуктах сгорания при пожарах всегда содержится значительное количество кислорода. Например, пожар в герметичном помещении прекращается в том случае, когда концентрация кислорода снижается до 14–16 %. То есть в таких помещениях в состав продуктов сгорания входит от 14 до 21 % кислорода. В некоторых подвальных помещениях с открытыми проемами количество кислорода в продуктах сгорания может быть снижено до 10 % [6].

Углекислый газ CO_2 образуется как продукт полного горения углерода, не имеющий запаха и цвета. Хорошо растворяется в воде, так, например, при температуре 15 °С в одном литре воды может раствориться один литр газа. Углекислый газ в основном не поддерживает горение, но некоторые щелочные и щелочно-земельные металлы, например, магний, могут гореть и в атмосфере углекислого газа. Ток-

сичность газа мала, так концентрация CO_2 в воздухе 1,5 % безвредна для человека, а при концентрации 3–4,5 % человек может дышать около получаса.

Оксид углерода CO, или угарный газ, является продуктом неполного сгорания углерода. Очень токсичен, концентрация CO в воздухе более 0,4 % смертельна для человека. При этом угарный газ не имеет ни цвета, ни запаха, и поэтому особенно опасен. Способен гореть и образует с воздухом взрывчатые смеси.

Оксиды азота NO образуются независимо от углеводородного состава горючего вещества. Количество NO в продуктах сгорания всегда увеличивается с ростом температуры газа и с увеличением концентрации кислорода. В атмосфере оксид азота быстро окисляется до NO_2 , представляющего собой газ красно-бурого цвета с удушливым запахом.

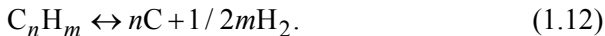
Сернистый газ SO_2 образуется при горении серы и сернистых соединений. Газ не поддерживает горение. Бесцветен, имеет резкий запах, очень токсичен, так как раздражает слизистые оболочки дыхательных путей.

Углеводороды состоят из исходных или распавшихся молекул горючего вещества, не принимавших участие в реакции горения. Обычно появляются при работе двигателей внутреннего сгорания и входят в состав выхлопных газов. Количество различных индивидуальных углеводородов в выхлопных газах превышает две сотни. Под действием солнечных лучей углеводороды активно вступают в реакцию с оксидами азота NO, образуя при этом биологически активные вещества, вызывающие смог и раздражающие органы дыхательных путей.

Особую опасность среди продуктов сгорания имеют полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), образующиеся при неполном сгорании любых углеводородных топлив. Образование ПАУ связано с торможением реакции окисления холодными стенками топочных устройств, а также с неудовлетворительным смешиванием топлива и воздуха. Многие ПАУ обладают высокой канцерогенной и мутагенной активностью. Наиболее сильным и стабильным канцерогеном из них является бензпирен $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$, способный к биоаккумуляции в организме, что делает его опасным даже при малых концентрациях.

Сажа представляет собой твердый продукт неполного сгорания углерода, образующийся при температуре выше 1500 К в результате пиролиза, т. е. термического разложения горючего вещества при недо-

статке кислорода. Визуальным признаком образования сажи является черный дым. Кроме углерода в саже может содержаться до 3 % водорода. Формально реакцию образования сажи можно записать в виде выражения



Процесс образования сажи зависит от температуры, давления и вида топлива. Наиболее склонны к образованию сажи такие углеводороды как парафины, олефины и ароматики.

Сажа опасна тем, что является механическим загрязнителем носоглотки и легких. Кроме этого, сажа способна накапливать на своей поверхности канцерогенные вещества и быть их переносчиком.

Дым представляет собой дисперсную систему, состоящую из мельчайших твердых частиц диаметром менее 1 мкм, находящихся во взвешенном состоянии. Более крупные твердые частицы оседают в виде копоти и сажи. Состав дыма и его цвет зависят от состава горящего вещества и от условий его горения. Так, например, при горении дерева образуется серовато-черный дым, горящая ткань дает бурый дым, а нефтепродукты – черный [17]. В табл. 4 приведены данные об объеме дыма, образующегося при сгорании единицы массы или объема горючего вещества в необходимом объеме воздуха [6].

Т а б л и ц а 4

Объем дыма, образующийся при сгорании горючего вещества

Горючее вещество	Объем дыма, м ³ /кг	Горючее вещество	Объем дыма, м ³ /м ³
Ацетон	8,14	Ацетилен	12,40
Бензин	12,59	Бутан	33,44
Бумага	4,21	Водород	2,88
Древесина (сосна):		Метан	10,52
– влажность $W = 20\%$	4,40	Оксид углерода	2,88
– влажность $W = 7\%$	4,90	Пропан	25,80
Керосин	12,80	Природный газ	10,40
Резина	10,82	Этан	18,16

Примерная концентрация вредных веществ, содержащихся в продуктах сгорания органических топлив при их факельном сжигании, приведена в табл. 5.

Таблица 5

Концентрация вредных веществ в продуктах сгорания

Выбросы	Концентрация, мг/м ³		
	Природный газ	Мазут	Уголь
Оксиды азота NO	200–1200	300–1000	350–1500
Сернистый газ SO ₂	–	2000–6000	1000–5000
Угарный газ CO	–	10–150	15–150
Бензпирен C ₂₀ H ₁₂	$(0,1–1,0)10^{-3}$	$(0,2–4,0)10^{-3}$	$(0,3–14)10^{-3}$
Твердые частицы	–	<100	150–300

В следующей главе рассмотрим физико-химические основы процесса горения.

ГЛАВА 2

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ

При процессе горения химические реакции окислительно-восстановительного типа приводят к перераспределению валентных электронов между атомами взаимодействующих молекул. В соответствии с теорией академика Л.В. Писаржевского, окислением называется процесс отщепления электронов от атомов или ионов элемента, который окисляется, а восстановлением – процесс присоединения электронов к атомам или ионам.

Реакция горения от всех прочих видов окислительно-восстановительных реакций отличается тем, что при ее протекании создается большой тепловой эффект и требуется большая энергия активации. Выделение тепла, в свою очередь, вызывает появление физических процессов, например, перенос реагирующих веществ и самого тепла. Более того, несмотря на то, что горение в первую очередь является химической реакцией и теоретически может происходить при гораздо более высоких температурах и с более высокими скоростями, чем в реальности, процесс горения практически всегда ограничен и по скорости, и по температуре. Дело в том, что химические реакции вещества всегда сопровождаются физическими явлениями, развивающимися по своим законам и имеющими свои скорости. Например, если скорость химической реакции больше скорость переноса теплоты или скорости диффузии реагирующих масс, то скорость результирующего процесса будет определяться именно физическими процессами переноса или диффузии.

2.1. Химические основы горения

К химическим реакциям процесса горения относятся:

- термическое разложение исходных веществ с образованием более легких продуктов еще при подходе к зоне горения;
- термоокислительные превращения с выделением теплоты и образованием продуктов полного и неполного горения во фронте пламени;
- диссоциация продуктов горения;
- ионизация продуктов горения.

Термическое разложение исходных продуктов

Как уже указывалось в главе 1, процесс горения делится на две стадии. В первой создается молекулярный контакт между горючим и окислителем, а непосредственное взаимодействие их молекул с образованием продуктов реакции начинается во второй стадии. При гомогенном горении все компоненты горючей смеси являются газами и первая стадия заключается только в диффузионном поступлении окислителя и горючего в зону горения. При гетерогенном горении, когда горючее и окислитель находятся в разных фазах, часть тепла, выделяющегося при реакции, уходит на термическое разложение и испарение горючего, т. е. горючие вещества под действием температуры распадаются на более легкие.

Горючее вещество может быть газообразным, жидким или твердым, но, независимо от своего первоначального агрегатного состояния, подавляющее количество горючих веществ при нагревании переходят в газообразную фазу. И лишь после этого горючее вещество в виде пара или газа смешивается с окислителем, и вместе они образуют горючую среду. Так, твердые горючие вещества при нагревании могут плавиться (как, например, каучук) и испаряться, а могут (как древесина) разлагаться с образованием горючих газов и твердого остатка в виде угля. Жидкие горючие вещества при нагревании испаряются. В общем виде процессы, возникающие при горении, можно отобразить в виде схемы представленной на рис. 13 [6].

Так, при горении тяжелых углеводородов их молекулы, прежде чем достичь зоны горения под действием температуры, распадаются на осколки. Обычно от молекулы отщепляются группы, содержащие по два атома углерода, например, $C_8H_{18} \rightarrow C_2H_5 + C_6H_{13}$. Если при этом

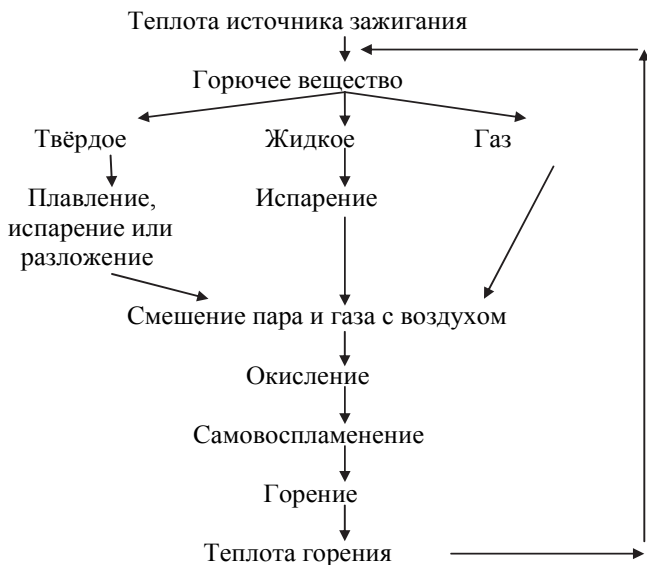


Рис. 13. Схема процессов, протекающих при горении

в горючей смеси находятся активные частицы с нечетным числом атомов углерода, то они отщепляют от исходной молекулы и атомы водорода, образуя соединения с двойными и тройными связями. Такое постепенное уменьшение количества водорода в исходной молекуле приводит, соответственно, к увеличению в ней доли углерода. И так будет продолжаться до тех пор, пока не образуются частицы C_2H_2 , C_2H , C_2 , способные взаимодействовать с кислородом. Если же кислорода в зоне горения недостаточно, то эти частицы не окисляются, а полимеризуются и образуют частицы сажи, практически состоящие только из одних атомов углерода, например, C_4H_2 и C_6H_2 . Размеры частицы сажи не превышают 0,1 мкм, но в каждой такой частице содержится около миллиона атомов углерода. Обычно такие частицы сгорают полностью в верхней части пламени, и в этом случае происходит бездымное горение. Если же происходит дальнейшее слипание частиц, то они образуют более крупные частицы сажи, не успевающие сгореть. И тогда образуется густой черный дым, как это происходит при горении резины [18].

Термоокислительные реакции

Термоокислительные реакции протекают во второй стадии горения уже после того как исходные молекулы распались на легкие частицы, способные взаимодействовать между собой. Вторая стадия может начаться только в том случае, когда молекулы достигнут энергетически или химически возбужденного состояния за счет их нагревания.

В каждом веществе запасено какое-то количество энергии, и эта энергия сосредоточена главным образом в его химических связях. Например, для того чтобы разрушить связь между двумя атомами, необходимо затратить энергию, а при образовании новых химических связей энергия выделяется. Количество выделившейся энергии может быть и большим, и совсем малым, но главное то, что при образовании молекул из атомов выделение энергии обязательно происходит. Поэтому вся современная теория горения базируется на том, что сущность горения состоит в отдаче окисляющимися веществами валентных электронов окислителю. В результате этого изменяется структура внешнего электронного уровня атома и каждый атом переходит в наиболее устойчивое в данных условиях состояние. Например, при образовании молекулы метана четыре электрона внешнего электронного уровня углерода и четыре электрона атомов водорода образуют ковалентные связи и атомы как бы стягиваются в молекулу метана (рис. 14) [19].

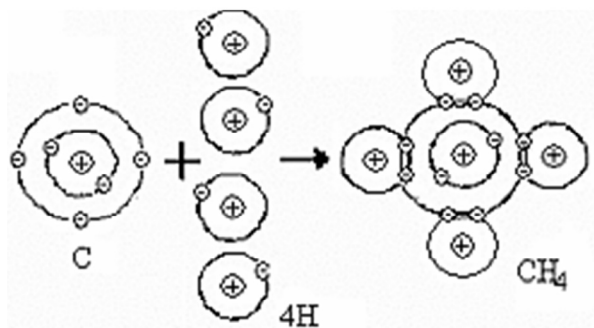


Рис. 14. Схема образования молекулы метана

Любая химическая реакция заключается именно в том, что одни химически связи разрываются, а другие образуются. Когда в ходе реакции при образовании новых связей энергии выделяется больше, чем при разрыве связей в исходном веществе, она выделяется в виде тепла.

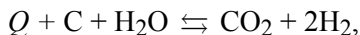
Например, тот же метан в реакции горения соединяется с атомами кислорода воздуха и в итоге выделяется настолько большое количество тепла, что реакция может происходить со взрывом:



где Q – количество выделившегося тепла, равное в данной реакции 803,4 кДж/моль.

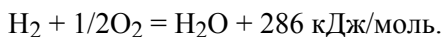
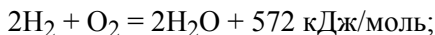
Реакции, проходящие с выделением тепла, называются *экзотермическими*. Данное название произошло от латинского слова «экзо» – «наружу» и означает выделяющуюся энергию.

Если же энергии требуется больше на разрушение связей в исходных веществах, чем на образование новых, то подобные реакции происходят только при подводе энергии извне. Такие реакции называются *эндотермическими* от латинского «эндо» – «внутри». Характерным примером эндотермических связей является реакция между углеродом и водой при высокой температуре:



где Q равна 75,2 кДж/моль.

Выделение или поглощение энергии в химических реакциях чаще всего происходит в виде тепла, но энергия может выделяться и в виде световой или механической энергии. Величина выделившейся (или поглощенной) теплоты называется *тепловым эффектом реакции* и выражается в килоджоулях для одного моля реагента или для одного моля продукта реакции. Например, тепловой эффект реакции сгорания водорода в кислороде можно записать в виде двух равнозначных уравнений:



Оба уравнения выражают тепловой эффект экзотермической реакции образования воды, но первое выражает его на 1 моль использованного кислорода, а второе на 1 моль образовавшейся воды.

Уравнения химических реакций, в которых тепловой эффект реакции записывается вместе с реагентами и продуктами реакции, называются *термохимическими уравнениями*. Особенностью таких уравнений является то, что величины тепловых эффектов и формулы веществ

можно переносить из одной части уравнения в другую, а также почленно складывать, вычитать или сокращать формулы химических соединений, находящихся в одинаковом агрегатном состоянии.

Преращения энергии в химической реакции описываются с помощью двух важнейших законов термохимии. Первый из них, закон Лавуазье–Лапласа, формулируется следующим образом: тепловой эффект прямой реакции всегда равен тепловому эффекту обратной реакции с противоположным знаком. То есть при образовании любого соединения выделяется или поглощается ровно столько энергии, сколько выделяется или поглощается при распаде этого вещества на исходные вещества.

Второй закон назван в честь его открывателя, русского академика Г.И. Гесса, и гласит, что тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояний веществ и не зависит от промежуточных стадий процесса. Другими словами, общий тепловой эффект ряда последовательных реакций будет таким же, как и у любого другого ряда реакций, если в начале и в конце этих рядов одни и те же исходные и конечные вещества.

Энергию, запасенную в молекуле, и тепловой эффект в реакции можно показать и графически. Так, на рис. 15 приведено графическое изображение теплового эффекта $Q = \Delta E$, возникающего при сгорании водорода и разложении воды (рис. 15).

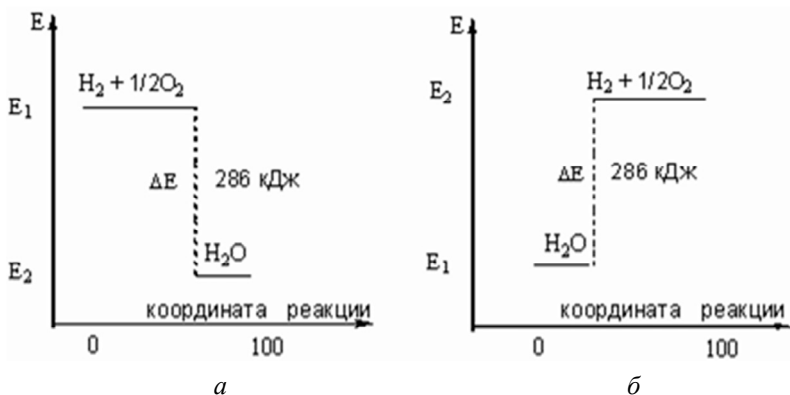


Рис. 15. Графическое изображение теплового эффекта:

а – экзотермическая реакция горения водорода; *б* – эндотермическая реакция разложения воды под действием электрического тока

Диссоциация продуктов горения

В химии диссоциацией называется реакция, при которой молекулы соединения расщепляются на меньшие составные части. В результате данной реакции образуются легкие одно- или двухкомпонентные газы, что приводит к снижению молекулярной массы газообразных продуктов сгорания.

Иногда эти части при изменившихся условиях способны вновь группироваться, и такую диссоциацию называют обратимой. Диссоциация продуктов сгорания является реакцией, обратной реакции горения, и сопровождается поглощением тепла. Таким образом, диссоциация по своему эффекту эквивалентна процессам неполного сгорания и уменьшает тепловой эффект на величину тепла, затраченного на диссоциацию. Степень диссоциации продуктов сгорания показывает незавершенность процесса горения.

Диссоциация продуктов сгорания происходит только при высоких температурах. Чем выше температура газа, тем больше молекул участвуют в диссоциации. При увеличении давления степень диссоциации уменьшается. В табл. 6 приведены ориентировочные границы областей диссоциации по температуре и по давлению продуктов сгорания.

Т а б л и ц а 6

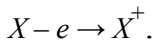
Границы областей диссоциации

Диапазоны давления, МПа	Диапазоны температур, К		
	Отсутствие диссоциации	Слабая диссоциация	Сильная диссоциация
0,01–0,5	<1600	1600–2400	>2400
0,5–2,5	<1800	1800–2600	>2600
2,5–10	<2000	2000–2800	>2800
10–50	<2200	2200–3000	>3000

Ионизация продуктов горения

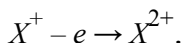
В химических реакциях ядра атомов не изменяются, перестраивается только их электронная оболочка, что приводит к образованию положительно и отрицательно заряженных ионов из нейтральных атомов или молекул. Отрицательно заряженные ионы образуются при захвате атомом дополнительного электрона. Положительно заряженные ионы, наоборот, образуются в том случае, когда электрон в молекуле получает дополнительную энергию, достаточную для того, чтобы он преодо-

лел потенциальный барьер и оторвался от атома. В результате атом превращается в положительный катион:



Энергия, необходимая для отрыва электрона от невозбужденного атома, называется энергией ионизации (или потенциалом ионизации) и выражается в электронвольтах (эВ).

Отрыв с электронной оболочки атома второго электрона всегда происходит труднее, чем отрыв первого. Объясняется это тем, что второй электрон отрывается уже не от нейтрального атома, а от положительного иона:



Следовательно, второй потенциал ионизации, необходимый для отрыва второго электрона, больше первого потенциала ионизации, а отрыв каждого последующего электрона потребует больше затрат, чем отрыв предыдущего.

Наибольшей энергетической устойчивостью обладают элементы, у которых внешние энергетические подуровни атомов заполнены полностью или ровно на половину. Так, электронами полностью заполнены внешние оболочки инертных газов, и именно они являются наиболее энергетически прочными. Например, наивысший потенциал ионизации, равный 24,6 эВ, наблюдается у самого легкого инертного газа – гелия. Высокий потенциал ионизации снижает окислительно-восстановительные свойства нейтральных атомов, что и делает инертные газы негорючими.

Энергия ионизации любого элемента зависит от строения его атома. Следовательно, потенциал ионизации представляет собой функцию атомного номера элемента в периодической таблице, а величина ионизационного потенциала зависит от радиуса атома элемента, заряда его ядра, а также от строения его электронной оболочки. Например, отрыв электронов становится более легким по мере увеличения количества электронных слоев, так как в этом случае увеличивается расстояние между валентными электронами и ядром. В том случае, когда атомы элементов имеют одинаковое число электронных уровней, увеличение заряда ядра приводит к росту сил притяжения внутри атома. Увеличение сил притяжения как бы стягивает атом, уменьшая его радиус и увеличивая значение ионизационного потенциала. Следует иметь в виду, что под понятием «радиус атома» подразумеваются кажущиеся

атомные радиусы, равные расстоянию между центрами атомов в кристаллах элементарных веществ.

Впервые о том, что в пламени существуют заряженные частицы, написал А. Вольта, который обнаружил способность тел, несущих электростатический заряд, разряжаться при соприкосновении с пламенем. Но до сих пор полностью причины ионизации при горении окончательно не выяснены, хотя она может быть аномально высокой в некоторых видах пламени.

Известно, что ионизация во фронте пламени начинается в том случае, когда процесс горения протекает при температуре более 2000 К. При этом в пламени наблюдаются два основных вида ионизации: термическая и химическая. *Термическая ионизация* определяется температурой газа и происходит при соударении частиц за счет энергии теплового движения. При этом наиболее вероятна схема соударения быстрого электрона и атома, в результате чего образуются положительный ион и два медленных электрона, обладающих малыми скоростями:

$$e_{\text{быстр}} + A_{\text{АТОМ}}^0 = A_{\text{ИОН}}^+ + 2e_{\text{медл}}. \quad (2.1)$$

Образовавшиеся медленные электроны, попадая в электрическое поле пламени, разгоняются и вновь могут соударяться с нейтральными атомами.

Одновременно с термической ионизацией во фронте пламени и продуктах сгорания происходят и обратные процессы. Эти процессы называются деионизацией и заключаются в том, что происходит воссоединение заряженных частиц с образованием нейтральных атомов. Основными процессами деионизации являются рекомбинация, т. е. образование нейтральных частиц из различно заряженных частиц, и диффузия, представляющая собой вынос заряженных частиц из зоны реакции.

В зависимости от соотношения процессов ионизации и деионизации количество электронов во фронте пламени и продуктах сгорания может изменяться в соответствии с одним из трех графиков, приведенных на рис. 16 [20].

Область левее точки *B* соответствует фронту пламени. До точки *A* концентрация возрастает медленнее, и это объясняется тем, что температура еще мала, а потоки диффундирующих электронов и ионов совпадают по величине и нейтрализуют друг друга. После точки *A*, когда в соответствии с выражением (2.1) количество образовавшихся элек-

тронов становится больше чем ионов, условие равновесия нарушается и процесс ионизации ускоряется.

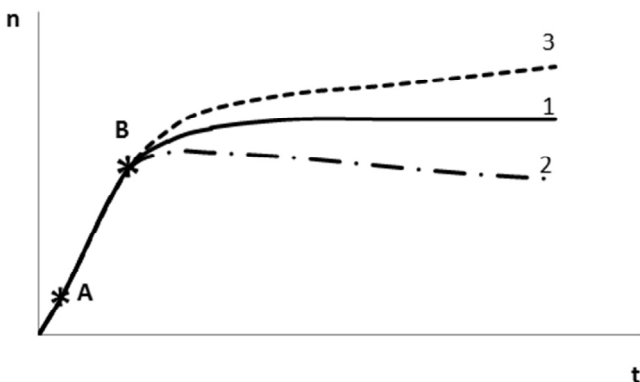


Рис. 16. Распределение концентрации ионов

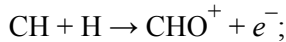
В области правее точки B показана концентрация электронов в продуктах горения при их постоянной на некотором отрезке времени температуре. Кривая 1 отвечает равенству термического ионообразования и рекомбинации, в случае кривой 2 рекомбинация преобладает над ионообразованием, а в случае 3 преобладает ионообразование.

Химическая ионизация характерна для горения углеводородов и связана с протеканием особых реакций между радикалами и атомами. При этом некоторые элементарные экзотермические реакции между атомами и свободными радикалами проходят с выделением количества энергии, достаточного для ионизации. Измерения концентрации ионов в пламени, проведенные еще в 50-е годы показали, что данная концентрация в зависимости от условий горения и вида топлива на 4–6 порядков превышает концентрацию, которую бы была при термическом механизме ионизации. Поэтому считается, что именно химическая ионизация (а не термические соударения) является источником anomalously высокой концентрации ионов в пламени.

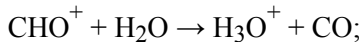
Характерной чертой пламени углеводородов является наличие в нем большого количества ионов различных массовых чисел. Опыты показывают, что основное ионообразование происходит в тех частях пламени, где существуют максимальные концентрации CN и C_2 , причем концентрация заряженных частиц резко уменьшается в зоне про-

дуктов сгорания, хотя именно здесь наблюдается максимальная температура. Сам процесс ионообразования при этом разбивается на несколько стадий и его механизм в углеводородном пламени может выглядеть следующим образом [20]:

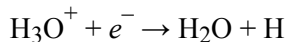
– первичная реакция ионообразования



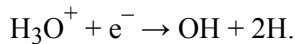
– быстрая реакция протонного обмена



– рекомбинация заряженных частиц



или



Данный механизм ионообразования был предложен в 1957 году Х. Калькотом. Следует отметить, что в последующие годы были предложены и другие варианты первичных реакций ионизации, одинаково возможные, как и реакции при механизме Калькота.

Распределение заряженных частиц в пламени происходит неравномерно. Малоподвижные положительные ионы создают положительный заряд преимущественно в месте своего образования, т. е. в зоне реакции и во внутреннем конусе. А более подвижные электроны быстро покидают фронт пламени и образуют отрицательный заряд во внутреннем конусе. Таким образом, в пламени образуются отрицательный и положительный полюса, существенно влияющие на характеристики распространения пламени. Это влияние объясняется как минимум тремя причинами [21]:

1) ионным ветром, или электрическим ветром Четтока, т. е. движением положительных ионов к отрицательному электроду, изменяющему форму пламени, его скорость распространения, площадь поверхности и общую скорость процесса горения;

2) превращением энергии электрического поля в тепловую, в результате чего повышается температура и, соответственно, увеличивается скорость химических реакций;

3) прямым воздействием электрического поля на химические реакции из-за поляризации реагирующих частиц и их активизации, за счет чего электроны получают дополнительную энергию.

2.2. Физические основы горения

В общем случае время горения всегда складывается из времени протекания физических и химических процессов. А время протекания физических процессов всегда, в свою очередь, состоит из времени смешивания горючего и окислителя и времени нагрева смеси до температуры воспламенения. Поэтому к физическим процессам в пламени относятся тепломассоперенос во фронте пламени, а также процессы, связанные с испарением и доставкой летучих горючих веществ в зону горения.

Теплопереносом в соответствии с энергетическим словарем А.С. Гольдберга, называется теплообмен в газах, жидкостях или сыпучих веществах в процессе их движения.

Перенос тепла при горении может осуществляться тремя основными способами: теплопроводностью, конвекцией и излучением [22].

Посредством *теплопроводности* перенос тепла между различными частями среды с разной температурой осуществляется на молекулярном уровне, т. е. тепло передается благодаря движению молекул, без движения всего вещества. Данный способ передачи тепла возникает только в неподвижной среде, при этом тепловой поток протекает от более разогретых областей к более холодным и по мере выравнивания температур прекращается.

Плотность теплового потока q ($\text{Вт}/\text{м}^2$) определяется по закону Фурье [22]:

$$q = -\lambda \cdot \text{grad} T, \quad (2.2)$$

где λ – коэффициент теплопроводности среды, в которой распространяется тепло, $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$.

Знак минус в формуле (2.2) выбран для того, чтобы положительный поток был в направлении от горячего к холодному.

Диапазон значений коэффициента теплопроводности λ может изменяться от 0,0015 $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ для газов и до 150 $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ для некоторых металлов. Жидкости имеют средние значения λ в пределах 0,15 $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$. Значения коэффициента теплопроводности для некоторых газов приведены в приложении (табл. П1).

Механизм передачи тепла теплопроводностью зависит от агрегатного состояния вещества. Так в газах при отсутствии конвективных потоков тепло передается за счет броуновского движения молекул. Из

молекулярной физики известно, что коэффициент теплопроводности λ определяется по формуле

$$\lambda = \frac{v l c p}{3}, \quad (2.3)$$

где v – средняя скорость движения молекул;

l – длина свободного пробега молекул газа до столкновения с другой молекулой;

c – теплоемкость газа;

ρ – плотность газа.

Анализируя выражение (2.3) можно, сделать вывод, что теплопроводность газов слабо зависит от давления. Объясняется это тем, что при увеличении давления плотность газа также возрастает, а следовательно, уменьшается и длина свободного пробега молекулы. Поэтому произведение данных величин в интервале давлений от 10^3 до 10^9 Па остается постоянным и коэффициент λ растет только с ростом температуры, увеличивающей скорость движения молекул. Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры для водяного пара и некоторых газов приведена на рис. 17 [22].

Механизм теплопроводности в жидкости значительно различается с теплопроводностью в газах и заключается в переносе энергии путем упругих колебаний. При этом в областях жидкости с повышенной температурой возникают усиленные колебания молекул, которые и передаются смежным молекулам. Таким образом, энергия теплового движения в жидкости передается постепенно от слоя к слою, что

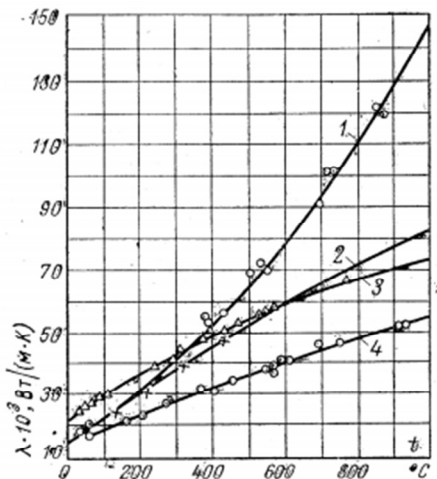


Рис. 17. Зависимость коэффициента теплопроводности λ газов от температуры:

- 1 – водяной пар; 2 – двуокись азота;
- 3 – воздух; 4 – аргон

обеспечивает сравнительно низкую величину коэффициента теплопроводности.

Для жидкостей теплопроводность пропорциональна плотности вещества. А так как плотность жидкости обычно с ростом температуры уменьшается, то и коэффициент теплопроводности также снижается. Исключение составляют только вода и глицерин (рис. 18) [22].

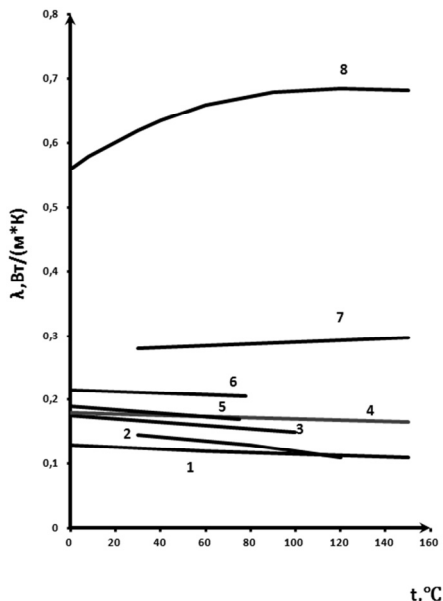


Рис. 18. Зависимость коэффициента теплопроводности λ жидкостей от температуры:

1 – вазелиновое масло; 2 – бензол; 3 – ацетон; 4 – касторовое масло; 5 – спирт этиловый; 6 – спирт метиловый; 7 – глицериновое масло; 8 – вода

Конвекцией называется процесс переноса тепловой энергии в движущейся сплошной среде, когда значительные по сравнению с молекулярными размерами объемы среды перемещаются относительно друг друга [22]. Таким образом, под конвекцией теплоты понимают перенос теплоты при перемещении макрочастиц жидкости или газа в пространстве из области с одной температурой в область с отличающейся температурой. Конвекция возможна только в подвижной среде, так как перенос тепла неразрывно связан с переносом самой среды. При этом перенос теплоты осуществляется одновременно конвекцией и теплопроводностью. Объясняется такое единство тем, что при движении масс или газа обязательно происходят столкновения отдельных частиц среды с разными температурами. Поэтому конвективный процесс описывается уравнением

$$\bar{q} = \bar{q}_{\text{Тпр}} + \bar{q}_{\text{Конв}} = -\lambda \cdot \text{grad}T + \rho \bar{w}i, \quad (2.4)$$

где \bar{q} – локальное значение плотности теплового потока за счет конвективного теплообмена;

$\bar{q}_{\text{ТПР}}$ – локальное значение плотности теплового потока за счет теплопереноса;

$\bar{q}_{\text{КОНВ}}$ – локальное значение плотности теплового потока за счет конвекции;

ρ – плотность вещества;

\bar{w} – скорость вещества;

i – энтальпия вещества, т. е. та энергия, которая может быть преобразована в теплоту.

Для расчета теплоотдачи, возникающей при конвективном теплообмене, используется закон Ньютона:

$$dQ_c = \alpha(T_c - T_{\text{ж}})dF, \quad (2.5)$$

где dQ_c – тепловой поток от жидкости или газа к элементу поверхности соприкасающегося тела или от него к жидкости;

dF – площадь элемента поверхности соприкасающегося тела;

T_c и $T_{\text{ж}}$ – температура поверхности тела и температура жидкости соответственно;

α – коэффициент теплоотдачи, учитывающий конкретные условия процесса.

Согласно уравнению (2.5) коэффициент теплоотдачи α ($\text{Вт}/\text{м}^2 \cdot \text{К}$) равен

$$\alpha = \frac{dQ_c}{(T_c - T_{\text{ж}})dF} = \frac{q_c}{T_c - T_{\text{ж}}}. \quad (2.6)$$

Коэффициент теплоотдачи зависит от многих факторов (от формы и размера обтекаемого тела, режима движения, скорости и температуры конвективных потоков), а также от физических параметров потока. Например, процесс теплоотдачи, в зависимости от природы возникновения движения среды, протекает по-разному. Чтобы заставить среду двигаться, необходимо приложить усилие. А силы можно разделить на массовые и поверхностные. Массовыми называются силы, приложенные ко всем частицам среды и обусловленные внешними силовыми полями (например, сила тяжести). Поверхностные силы приложены к поверхности контрольного объема среды, такими являются силы внешнего давления и силы трения.

В зависимости от приложенных сил различают вынужденное и свободное конвективное движение. Вынужденное движение (или вынужденная конвекция) возникает либо под действием внешних сил, приложенных на границе течения, либо за счет кинетической энергии, сообщенной жидкости, либо под действием однородного поля массовых сил, например, за счет ветра, работы насоса и т. п. Свободное движение (или свободная конвекция) является результатом действия неоднородного поля массовых сил. Например, если среда с неоднородным распределением температуры, а следовательно, с неоднородным распределением и своей плотности, находится в поле земного тяготения, то в ней возникает свободное гравитационное движение.

Третий вид теплопередачи – *излучение (или лучистый теплообмен)* отличается от теплопроводности и конвекции тем, что теплота в этом случае может передаваться и в вакууме. Тепловое излучение является по своей природе электромагнитным, и его отличие от, например, гамма-излучения, в том, что оно обусловлено разностью температур, а гамма-излучение возникает в отсутствии данной температурной разности.

Электромагнитные излучения любой длины волны обусловлены колебаниями электрических зарядов в структуре вещества. При этом колебания более тяжелых зарядов – ионов – соответствуют излучению низкой частоты, т. е. инфракрасному излучению, а движение более легких электронов вызывает видимое и ультрафиолетовое излучение. При поглощении электромагнитных волн каким-либо телом они вновь превращаются в тепловую энергию, обеспечивая тепловое движение молекул.

Интенсивность теплового излучения зависит от природы тел, его температуры, состояния поверхности, длины волны, а для газов еще и от толщины слоя и давления. Наибольшую излучающую способность имеют жидкие и твердые тела, при этом в процессе лучистого излучения участвуют лишь их тонкие поверхностные слои толщиной от 1 мкм до 1 мм. Газы и пары характеризуются объемным характером излучения, т. е. в процессе излучения участвуют все частицы в объеме вещества.

Тепловое излучение всех тел, независимо от их агрегатного состояния, зависит от температуры. Так, интенсивность теплопередачи лучистым тепловым потоком q пропорциональна четвертой степени температуры и подчиняется закону Стефана–Больцмана:

$$q = \sigma F (T_1^4 - T_2^4), \quad (2.7)$$

где σ – постоянная Стефана–Больцмана, равная $5,670367 \cdot 10^{-8}$, Вт/(м² · К⁴);

F – площадь поверхности излучающего тела, м²;

T_1 – температура излучающего тела, К;

T_2 – температура среды, поглощающей тепло, К.

Следует отметить, что данное уравнение справедливо лишь для идеального излучателя, т. е. абсолютно черного тела. Для более светлых излучающих тел в правой части уравнения необходимо вводить коэффициент излучательной способности, численное значение которого всегда меньше единицы и убывает по мере уменьшения черноты тела. Так, например, коэффициент излучательной способности плоской черной поверхности равен 0,98, а для белой поверхности значение коэффициента снижается до 0,05.

С ростом температуры энергия тела увеличивается, а вместе с ней увеличивается и энергия теплового излучения. И так как зависимость интенсивности теплового излучения от температуры значительно больше, чем в процессах теплопроводности и конвекции, то при высоких температурах передача тепла излучением становится основной. При этом изменяется не только энергия, но и спектральный состав теплового излучения. Так с увеличением температуры уменьшается интенсивность длинноволнового инфракрасного излучения и увеличивается интенсивность ультрафиолетового спектра (рис. 19).

На практике в большинстве случаев в различных тепловых процессах имеют место все три вида теплопередачи одновременно, с преобладанием какого-нибудь одного вида над другими. Например, если поверхность нагрева омывается газом, то наряду с конвективным теплообменом происходит и теплообмен излучением. В системах отопления обычно передача тепла от греющей жидкости в окружающую среду происходит через стенку батареи. При этом горячая жидкость первоначально разогревает внутреннюю сторону стенки, а затем, в процессе теплопроводности в материале стенки батареи, происходит разогрев внешней стороны стенки. И только затем с помощью излучения происходит нагрев среды от внешней стороны стенки батареи. На рис. 20 показан нагрев воды над открытым огнем. Как видим, вода в кастрюльке разогревается не от прямого действия огня, а в результате всех трех видов теплопередачи. Сначала лучистое излучение огня и конвективные потоки горячего воздуха нагревают внешнюю поверх-

ность кастрюли. Затем за счет теплопроводности металла тепло передается соприкасающимся со стенками слоям воды, и только тогда возникающие конвективные потоки передают тепло по всему объему воды.

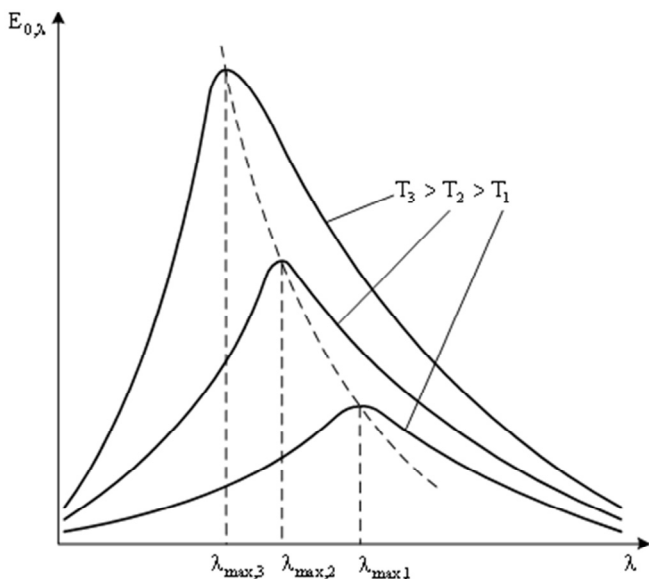


Рис. 19. Изменение спектрального состава лучистого излучения в зависимости от температуры



Рис. 20. Виды теплопередачи

Перенос массы

Горение горючей смеси происходит в факеле, т. е. в некотором определенном объеме движущихся газов, в котором и протекают процессы горения. В основе данного процесса лежат закон Ломоносова–Лавуазье о сохранении массы, согласно которому масса физической системы сохраняется при всех природных и искусственных процессах, а также закон действующих масс, устанавливающий соотношение между массами реагирующих веществ в химических реакциях.

Так как горение может возникать только при определенном соотношении концентраций горючих газов и окислителя, то в зоне горения постоянно происходит перемещение масс, как горючего, так и окислителя. Протекание самой химической реакции окисления с выделением тепла может происходить и при низких температурах. Но при этом скорость химической реакции незначительна и выделяется малое количество тепла. По мере окисления температура горючей смеси повышается, вместе с этим увеличиваются скорость, количество и, соответственно, общая масса реагирующих частиц. То есть увеличивается масса переносимых реагентов.

В зависимости от вида горения данное перемещение происходит в большей или меньшей степени. Например, при гомогенном горении, т. е. когда горючее и окислитель находятся в одном агрегатном состоянии и между данными фазами отсутствует граница, существует два метода сжигания газа в факеле: кинетический и диффузионный. При кинетическом горении, когда горючая смесь предварительно перемешивается, скорость горения зависит не от перемещения массы горючей смеси, а только от скорости протекания самой химической реакции. Диффузионное горение же характеризуется постоянным смешиванием горючего и окислителя в самом процессе горения. Образовавшаяся горючая смесь нагревается за счет теплопередачи и излучения от фронта пламени, а любое нагревание увеличивает энергию и скорость частиц.

Горение горючей смеси происходит во фронте пламени. При кинетическом горении площадь поверхности фронта пламени определяется только скоростью химических реакций, а при диффузионном – скоростью смешивания горючего газа и окислителя.

Скорость, с которой фронт пламени передвигается по нормали к своей поверхности в направлении к обогащенной горючей смеси, определяется реакционной способностью горючего газа, его концентрацией в газозоодушнoй смеси и температурой предварительного

нагрева смеси. Если же количество поступившей и количество сгоревшей смеси, отнесенные к единице поверхности фронта, равны между собой, фронт пламени будет оставаться неподвижным. При этом будет выполняться и тепловое равновесие, т. е. поток теплоты от фронта горения будет уравниваться встречным потоком холодного исходного газа.

Процессы, связанные с испарением и доставкой летучих горючих веществ в зону горения

В случае гетерогенного горения, т. е. когда горючее вещество и окислитель находятся в различных агрегатных состояниях, для образования горючей газовой смеси необходимо предварительно нагреть горючее вещество.

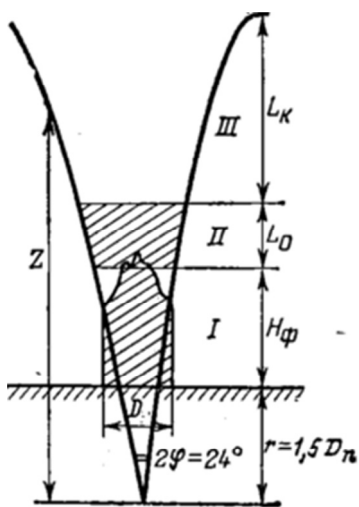


Рис. 21. Схема конвективной струи

В твердом горючем веществе происходит термическое разложение с выделением летучих газообразных веществ. Из-за большой разности температур и плотностей в зоне горения и окружающей среде летучие вещества имеют значительные вертикальные скорости. Таким образом, образуется конвективная струя, ускоряющая процесс диффузии и состоящая из трех зон (рис. 21) [23].

Зона I представляет собой турбулентную диффузионную часть пламени, имеющую максимальную температуру и, соответственно, максимальную тепловую радиацию. Высота этой зоны связана с удельной скоростью выгорания и диаметром очага горения через выражение [23]:

- для твердых горючих веществ

$$\frac{H_{\phi}}{D} = 42 \left[\frac{v_v^2}{\rho_0 (gD)^2} \right]^{0,61} ; \quad (2.8)$$

- для жидких горючих веществ

$$\frac{H_{\text{ф}}}{D} = 0,14\sqrt{q_0}, \quad (2.9)$$

где $H_{\text{ф}}$ – высота факела диффузионного пламени, м;

D – диаметр или характерный размер очага, м;

v_v – объемная скорость выгорания, м³/м²·с;

ρ_0 – плотность, кг/м³;

g – ускорение силы тяжести, м/с²;

q_0 – удельная теплота пожара, кВт/м²

Зона II характеризует собой переходную область, в которой температура по-прежнему остается высокой, но влияние тепловой радиации заметно уменьшается. Высота данной области приблизительно может быть принята равной $0,7-1,0H_{\text{ф}}$, а температура на границе с III зоной почти в два раза меньше, чем на границе с I зоной.

Зона III представляет собой конвективную часть струи, в которой тепловое излучение уже не оказывает влияния на условия прогрева. Температура здесь распределяется неравномерно как по поперечному сечению струи, так и по ее высоте. Максимальная температура струи поддерживается на ее оси и уменьшается по мере удаления от очага горения.

Следует отметить, что летучие вещества, выделяющиеся при термическом разложении, на процесс горения оказывают двойственное влияние. С одной стороны, факел горящих летучих веществ за счет теплового излучения прогревает поверхность твердого тела, увеличивая выход летучих частиц. С другой стороны, эти же летучие вещества перекрывают доступ кислорода к поверхности данного тела и затормаживают процессы его горения.

Так же происходит и горение жидких веществ. Температура их кипения всегда ниже температуры самовоспламенения. Следовательно, при нагревании происходит испарение топлива и образовавшиеся пары, точно так же как и горючие газы, выделяющиеся из твердых веществ, за счет разницы температур и давлений поднимаются к фронту пламени.

2.3. Кинетика реакции горения

Вопросы, связанные со скоростями любых химических реакций, в том числе и реакций горения, изучает специальный раздел химии, называющийся химической кинетикой или кинетикой химических реакций.

Основой любого процесса горения являются химическое превращение, происходящее, как правило, с большими скоростями и сопровождающееся разогревом всей реагирующей системы. При этом горение возникает самопроизвольно путем резкого перехода от очень медленной реакции к быстрому реагированию, т. е. за счет изменения скорости реакции.

В общем виде под скоростью реакции горения понимается изменение концентраций реагентов, составляющих горючую среду в единицу времени, т. е.

$$v = \frac{\Delta C}{\Delta \tau}, \quad (2.10)$$

где ΔC – изменение концентрации реагента, равное отношению количества молей вещества n к объему V , в котором это вещество находится, моль/л;

$\Delta \tau$ – интервал времени, в течении которого это изменение произошло, с.

Чем больше концентрация реагента, тем чаще происходят столкновения молекул, а так как молекулы начинают взаимодействовать между собой только при столкновении, то и скорость реакции также определяется числом столкновений реагирующих молекул и, соответственно, их концентрацией. В целом, скорость реакции можно определить как произведение молярных концентраций A и B [24]:

$$v = k[A][B],$$

где k – коэффициент пропорциональности, или константа скорости данной реакции, численно равная скорости реакции в тот момент, когда концентрации исходных веществ равны 1 моль/л. Величина k всегда постоянна в выбранных условиях и имеет размерность л/(моль·с).

Одними из важнейших понятий в химической кинетике являются молекулярность и порядок химической реакции.

Молекулярностью реакции называется минимальное число молекул, участвующих в элементарном химическом процессе. В зависимо-

сти от своей молекулярности, т. е. в зависимости от количества одновременно столкнувшихся молекул, все химические необратимые реакции можно разделить на три группы:

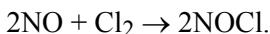
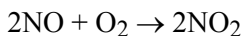
1) мономолекулярные, т. е. реакции, в которых изменяется состав только одной молекулы, радикала или иона, например разложение иона аммония:



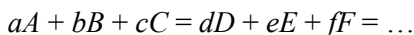
2) бимолекулярные реакции, в которых в каждом элементарном акте превращению подвергаются две частицы, например, образование молекулы воды при столкновении ионов H^+ и OH^- :



3) тримолекулярные реакции, в которых участвуют три молекулы или атома или при взаимодействии радикала со стабильной молекулой:



В общем случае для реакции, в которой происходит столкновение трех частиц:



кинетическое уравнение, выражающее скорость реакции будет иметь следующий вид [24]:

$$v = k[A]^a[B]^b[C]^c, \quad (2.11)$$

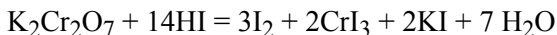
где A, B, C – концентрации реагентов;

a, b, c – число молей соответствующего вещества в полном уравнении реакции.

Уравнение (2.11) представляет собой не что иное, как математическую запись закона действующих масс, открытого норвежскими учеными К. Гульдбергом и П. Вааге. Закон гласит, что при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагентов.

В реальных условиях большинство химических реакций представляют собой либо распад одной частицы ($A = B + B + \Gamma = \dots$), либо столкновение двух частиц ($A + B = B + \Gamma + \dots$). Столкновение трех частиц является довольно редким событием, и поэтому таких реакций немного. Столкновение же четырех и более молекул еще маловероятнее, и поэтому такие реакции практически не встречаются. Если уравнение реакции сложное, то оно включает в себя несколько простых реакций, состоящих из парных столкновений или распада одной частицы. И именно только для таких элементарных реакций и справедливо кинетическое уравнение (2.11).

Таким образом, сложные реакции протекают через последовательность нескольких гомогенных или гетерогенных элементарных стадий, в каждой из которых частица претерпевает ряд сложных превращений, прежде чем превратиться в ту частицу, которая при столкновении действительно вступает в искомую химическую реакцию. Например, в окислительно-восстановительной реакции [24]



молекула бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ должна одновременно столкнуться с четырнадцатью молекулами йодоводорода HI , что является абсолютным невозможным событием. Кроме этого, исходные молекулы мгновенно распадаются в растворе на ионы восстановителя I^- и ионы окислителя ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), должного пройти целый ряд превращений, прежде чем его столкновение с ионом йода приведет к химической реакции. При этом каждая элементарная реакция такого превращения описывается своим собственным кинетическим уравнением и имеет свою константу скорости. Следовательно, в итоге суммарная скорость всей окислительно-восстановительной реакции определяется скоростью самой медленной элементарной стадии, называемой *лимитирующей стадией*.

Из-за различия в скоростях составляющих элементарных реакций невозможно характеризовать весь процесс химической реакции ее молекулярностью. Поэтому в сложных реакциях весь процесс характеризуется не молекулярностью реакции, показывающей число одновременно взаимодействующих исходных частиц в элементарных реакциях, а ее *порядком*.

Так, о кинетическом уравнении $v = k[A]^a[B]^b[C]^c$ говорят, что оно имеет порядок по каждому из входящих в него веществ, а порядком реакции по данному веществу называют показатель степени при концентрации данного вещества в кинетическом уравнении. Например, уравнение $v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$ имеет второй порядок по NO и первый порядок по O₂. Сумма порядков по всем составляющим веществам называется *общим* или *суммарным порядком реакции*. Тогда об уравнении $v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$ можно сказать, что оно имеет общий третий порядок.

В элементарных реакциях порядок всегда является целочисленной величиной, совпадающей с молекулярностью реакции. Для всех сложных реакций их порядки определяются только экспериментально, причем они могут быть не только целочисленными, но и дробными, а также иметь и нулевое значение.

На скорость реакции кроме концентрации реагирующих частиц влияет и их температура. Большинство химических реакций с повышением температуры ускоряются. Так, согласно правилу первого нобелевского лауреата по химии, голландского ученого Я.Х. Вант-Гоффа, константа скорости гомогенной элементарной реакции с энергией активации 60...120 кДж/моль в температурном диапазоне 10...120 °C увеличивается в 2–4 раза при повышении температуры на каждые 10°. В общем виде уравнение, описывающее это правило, имеет вид [25]

$$v_2 = v_1 \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (2.12)$$

где v_2 – скорость реакции при температуре T_2 ;

v_1 – скорость реакции при температуре T_1 ;

γ – температурный коэффициент реакции.

Известно, что скорость реакции пропорциональна частоте столкновений, но увеличение скорости реакции нельзя объяснить только тем, что с повышением температуры увеличивается частота соударений реагирующих частиц. С одной стороны, согласно кинетической теории газов, число столкновений возрастает пропорционально квадратному корню из абсолютной температуры. Следовательно, при нагревании реакционной смеси от 0 до 100 °C число столкновений должно возрасти не более чем в 1,2 раза, однако скорость реакции возрастает в 60 000 раз. С другой стороны, если бы каждое столкновение частиц заканчивалось их взаимодействием, то абсолютно все реакции проте-

кали бы со скоростью взрыва. Например, молекулы, содержащиеся в каждом кубическом сантиметре газа, испытывали бы такое количество соударений, что скорость реакции превышала бы экспериментальные показатели в сотни миллиардов раз.

Таким образом, увеличение скорости реакции с ростом температуры объясняется не просто увеличением числа столкновений реагирующих частиц, а тем, что с повышением температуры увеличивается число *эффективных соударений*. Дело в том, что во взаимодействие при столкновении способны вступать только те молекулы, которые обладают избыточной энергией по сравнению со средней энергией молекулы. Такие молекулы называются *активными*, а энергия, необходимая для перевода данных молекул в активное состояние, называется *энергией активации*. Если же молекулы не обладают достаточной энергией, то их столкновение не приводит к взаимной реакции. Поэтому для начала реакции молекулы должны получить дополнительную энергию, и протекание химической реакции становится возможным только тогда, когда сумма энергий сталкивающихся молекул превысит энергию активации E_a . В основном молекулы активизируются за счет получаемого тепла, но могут активизироваться и за счет химической энергии веществ, вступающих в реакцию с кислородом. В целом активными, т. е. реакционноспособными молекулами, могут быть:

- *быстрые молекулы*, имеющие кинетическую энергию большую или равную энергии активации;
- *возбужденные молекулы*, в которых в результате поглощения света или удара другой молекулой хотя бы один из электронов перешел на орбиту с большей потенциальной энергией;
- *свободные атомы или радикалы*, обладающие повышенной реакционной способностью.

Зависимость скорости реакции от температуры описывается уравнением шведского физикохимика С.А. Аррениуса, устанавливающим связь между константой скорости протекания реакции k и энергией активации E_a :

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (2.13)$$

где e – основание натурального логарифма;

E_a – энергия активации;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура по шкале Кельвина;

A – коэффициент пропорциональности, характеризующий частоту столкновений реагирующих молекул.

Уравнение (2.13) показывает, что при постоянной температуре скорость реакции определяется только энергией активации. Чем больше E_a , тем меньшее количество активных молекул образуется и, следовательно, тем медленнее протекает реакция. Таким образом, можно сделать вывод, что ускорить любую химическую реакцию можно двумя способами:

1) увеличить температуру реагирующих веществ;

2) снизить энергию их активации.

Все это в полной мере относится и реакциям горения. Например, так как наименьшая энергия активации требуется для газов, то и сгорание газообразных веществ происходит гораздо быстрее, чем сгорание веществ, находящихся в твердом или жидком агрегатном состоянии. А если горючее вещество является твердым, то скорость его сгорания зависит от степени измельченности вещества, так как чем меньше частицы вещества, тем легче активизируются его молекулы.

На скорость реакции горения влияет также наличие катализаторов в горючей среде. *Катализаторы* способны активизировать реакцию горения, изменить ее скорость за счет того, что изменяют энергию активации процесса. Они способны не только ускорить реакцию горения, но и существенно ее замедлить. В этом случае катализаторы называются *ингибиторами* и применяются как средства пожаротушения и подавления взрывов парогазовоздушных смесей.

ГЛАВА 3

ПРОЦЕССЫ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Обычно горение протекает с большими скоростями и сопровождается быстрым выделением тепла, приводящим к саморазогреву всей реагирующей системы. Развитие реакции горения и ее свойства на практике имеют очень сложный характер, так как на ход процесса оказывает влияние целый ряд физических явлений. Особенности начала процесса горения объясняет теория теплового самовоспламенения.

Воспламенение всегда происходит в некотором ограниченном объеме. Тепло, выделившееся при этом, передается в окружающую среду, создавая определенную разницу температур внутри реагирующей системы. Разница температур, в свою очередь, ведет к различию в скоростях реагирования, и в реагирующей системе возникает не только температурная неоднородность, но и неоднородность по составу. Но чтобы осуществить этот процесс в реагирующей системе, необходимо создать определенные условия, т. е. воспламенить горючую смесь.

Всего существует два способа воспламенения, и именно неоднородность, как температурная, так и по составу, определяет тип воспламенения горючей газовой среды. В первом случае вся горючая смесь доводится до температуры, выше которой она самостоятельно, без всякого внешнего воздействия воспламеняется. Этот способ соответствует *самовоспламенению* горючей смеси. Во втором случае холодная горючая смесь зажигается внешним высокотемпературным источником в какой-нибудь одной точке своего пространства, и дальнейшее распространение горения происходит самопроизвольно с определенной скоростью распространения. То есть во втором случае речь идет о *вынужденном воспламенении*, или о *вынужденном зажигании*.

3.1. Процесс самовоспламенения

Так как в основе реакции горения лежит химическая реакция, способная протекать с самоускорением, то основной особенностью процесса горения является то, что условия для данного самоускорения создает сама химическая реакция.

Благодаря возникающей обратной положительной связи даже малые изменения внешних условий могут привести к переходу от стационарного режима протекания реакции с малой скоростью к режиму, при котором скорость реакции возрастает геометрически. Такие резкие изменения называются *критическими явлениями* и возникают они как следствие нарушения между реагирующей системой и окружающей средой. Условия, при которых протекают критические явления, называются *критическими условиями*.

В процессе горения критическими явлениями считаются *самовоспламенение*, возникающее из-за невозможности установления теплового или диффузионного равновесия с окружающей средой, и *зажигание* – следствие нарушения равновесия при заданных начальных условиях.

В соответствии с теорией лауреата Нобелевской премии академика Н.Н. Семёнова, начальная фаза процесса горения всегда связана с активизацией молекул окисляющегося вещества. В химическую реакцию может вступить только та частица горючей смеси, которая обладает определенным запасом энергии, превышающим *энергию активации* E_0 . Доля таких активных молекул возрастает с увеличением температуры горючей смеси, а температура возрастает в результате экзотермичности реакции окисления. Таким образом, процесс горения имеет самоускоряющийся характер химического превращения, скорость реакции которого описывается уравнением Аррениуса (2.13).

Известно два механизма горения: тепловой и цепочный. Но на практике любая реакция горения может быть комбинированной, то есть одновременно иметь признаки и теплового и цепного механизма протекания реакции. Например, первые активные центры могут зародиться в результате теплового механизма, а далее активные частицы будут выделять тепло по цепному механизму. В результате причинами самоускорения реакции горения могут стать три типа самоускоряющихся превращений при горении:

- накопление тепла в системе – тепловое самоускорение;
- накопление активных частиц – цепное самоускорение;
- автокатализ – ускорение реакции ее продуктами.

Цепочно-тепловая теория горения тоже была разработана академиком Н.Н. Семёновым. Механизм самовоспламенения, согласно этой теории, заключается в развитии экзотермической цепной реакции, сопровождающейся выделением теплоты. Обычно в первой стадии реакции горения преобладает чисто цепной механизм, и эта стадия значительно больше второй, когда преобладающим механизмом становится тепловой. При этом переход из первой стадии во вторую происходит лишь после достижения значительной скорости тепловыделения, имеющей экспоненциальный закон возрастания.

Вся фаза подготовительного процесса перед воспламенением называется *периодом задержки* или *периодом индукции*. Обычно этот период состоит из двух частей: времени, необходимого для цепного самоускорения, и времени, когда реакция почти полностью самоускоряется за счет саморазогрева.

Далее, после периода индукции, возможны два пути развития реакции горения. Во-первых, скорость цепной реакции, достигнув определенного максимума и израсходовав при этом более половины исходных веществ, начинает снижаться без возникновения пламени. А во-вторых, развитие цепной реакции может привести к такому увеличению тепловыделений, при котором обеспечивается возрастающий саморазгон цепной реакции завершающийся самовоспламенением данного объема горючей смеси.

3.2. Тепловой механизм горения

Тепловое самоускорение реакции горения происходит вследствие саморазогрева горючей смеси за счет тепла, выделяющегося в ходе самой реакции. Тепловой механизм заключается в том, что скорость реакции горения возрастает с увеличением температуры, а это, в свою очередь, повышает температуру реакции. В своей работе [26] Н.Н. Семёнов отметил, что при всяком превращении, совершающемся при местном повышении температуры до температуры воспламенения, выполняются три условия:

- превращение, которое дает воспламенение, сопровождается выделением тепла;
- это превращение происходит уже более или менее медленно при температурах более низких, чем температура воспламенения;
- это превращение ускоряется при повышении температуры.

Разогрев горючей смеси при ее последовательном нагреве извне возникает тогда, когда скорость процесса тепловыделения превышает скорость теплоотдачи из зоны реакции:

$$dq_1 / dt > dq_2 / dt, \quad (3.1)$$

где dq_1 / dt – скорость процесса тепловыделения;

dq_2 / dt – скорость процесса теплоотдачи.

Количество тепла, выделяющееся ежесекундно в единице объема, где в газовой среде с определенной скоростью w происходит реакция, можно рассчитать по формуле

$$q_1 = vQ'w, \quad (3.2)$$

где v – объем сосуда;

Q' – теплота, выделяемая при каждом элементарном акте реакции;

w – скорость протекания реакции, измеряемая числом молекул продукта, появляющихся за 1 секунду в единице объема [26].

Теплоту Q' находят из выражения

$$Q' = \frac{Q}{N}, \quad (3.3)$$

где Q – теплота реакции, выделяемая при образовании 1 грамм-моля продукта;

N – число Авогадро, равное $6 \cdot 10^{23}$.

Скорость реакции w является функцией абсолютной температуры T и числа молекул исходного вещества a в единице объема и равна [26]:

– для мономолекулярных реакций, в которых происходит химическое превращение одной молекулы

$$w = k_1 a e^{-\frac{E}{RT}}; \quad (3.4)$$

– для бимолекулярных реакций, в элементарном акте которых превращению подвергаются две молекулы

$$w = k_2 a^2 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (3.5)$$

где k – константа, равная $\sqrt{2\pi\sigma^2 u}$ для бимолекулярных реакций и равная v для мономолекулярных реакций;

σ – диаметр молекулы;
 u – тепловая скорость молекулы;
 ν – число колебаний молекулы той связи, которая разрывается при реакции, обычно равное $10^{13} \dots 10^{14}$.

Следовательно, количество тепла, выделившегося в единице объема, q_1 можно рассчитать по формуле

$$q_1 = \frac{\nu Q k a^n e^{-\frac{E}{RT}}}{N}, \quad (3.6)$$

где $n = 1$ для мономолекулярных связей и $n = 2$ для бимолекулярных связей [26].

Количество тепла, отводимого из реакционного пространства стенками сосуда, рассчитывается по формуле

$$q_2 = \chi(T - T_0)S,$$

где χ – коэффициент теплопередачи;

T – температура, реагирующего газа;

T_0 – температура стенок сосуда, задаваемая извне;

S – площадь поверхности сосуда [26].

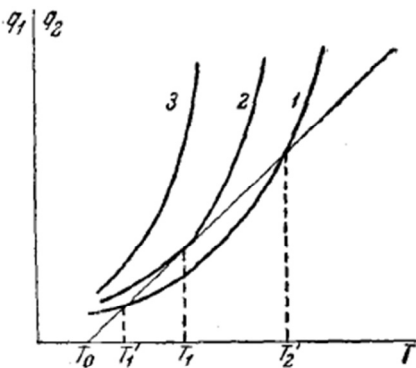


Рис. 22. Зависимость q_1 и q_2 от температуры при изменении давления реагирующих газов:

1 – наименьшее давление; 2 – среднее давление; 3 – наибольшее давление

Для выяснения условий самовоспламенения рассмотрим графики, приведенные на рис. 22 и 23. На этих графиках по горизонтальной оси отложена температура смеси, а по вертикали – количество тепла, выделяющегося при реакции и отводимого через стенки сосуда в единицу времени. На рис. 22 при ведена зависимость количества тепла от температуры смеси при трех различных давлениях внутри сосуда. Наклонная прямая, выходящая из точки T_0 , соответствующей температуре стенок сосуда, показывает зависимость количества отводимого тепла, т. е. зави-

симось $q_2(T)$. Линии 1, 2 и 3 показывают зависимости выделяющегося тепла, т. е. $q_1(T)$, когда давление, а следовательно, и число молекул исходного вещества является наименьшим, средним и наибольшим соответственно.

При наименьшем давлении (линия 1) первоначально тепловыделения q_1 превышают теплоотвод q_2 , а значит, газ при этом разогревается выше, чем стенки сосудов. Начиная с точки T'_1 (точки пересечения q_1 и q_2) газ больше не разогревается, так как теплоотвод превышает теплоприход. Следовательно, в данном случае реакция не приводит к

самовоспламенению и все ограничится лишь разогревом до температуры, чуть более высокой, чем температура стенок сосуда. Если же искусственно нагреть газ выше точки пересечения T'_2 , то q_1 вновь будет превышать q_2 и станет возможным дальнейший автоматический разогрев газа, приводящий к взрыву. Но точка T'_2 не дает устойчивого значения температуры, так как при T даже чуть меньшем, чем T'_2 температура опустится до T'_1 , а при T чуть большим, чем T'_2 , произойдет взрыв. Таким образом, точка T'_2 не имеет особого значения в теории самовоспламенения и представляет интерес только как точка искусственного воспламенения, связанного с разогревом газа.

При максимальном давлении газа (линия 3) теплоприход всегда превышает теплоотвод. Газ при этом непрерывно разогревается, реакция идет все быстрее и быстрее, что и приводит к взрыву. Следовательно, в случае максимального давления газа имеет место тепловое самовоспламенение.

А вот линия 2 касается прямой теплоотвода только в одной точке T_1 , разделяя тем самым область стационарного горения с областью

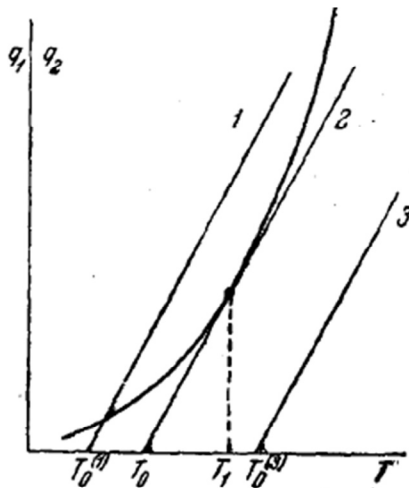


Рис. 23. Зависимость q_1 и q_2 от температуры при изменении температуры стенок сосуда

самовоспламенения. Давление, соответствующее этой точке, является *критическим давлением самовоспламенения* при данной температуре стенок сосуда.

Если же давление газа в сосуде будет постоянным, но будет изменяться температура стенок сосуда, зависимости q от температуры газа будут соответствовать графикам, приведенным на рис. 22 [26].

На рис. 23 изображена одна кривая линия теплоприхода q_1 и три прямых теплоотвода q_2 . При температуре стенок сосуда $T_0^{(1)}$ самовоспламенения не происходит, так как q_2 превышает q_1 . При $T_0^{(3)}$ теплоприход всегда превышает теплоотдачу, следовательно, самовоспламенение произойдет. При температуре T_0 существует точка T_1 , в которой кривая q_1 касается прямой q_2 . Данная точка называется *низшей температурой самовоспламенения* или просто *температурой самовоспламенения* при данном давлении газа. Разность температур $\Delta T = T_1 - T_0$ называется *предвзрывным разогревом*.

Суммируя сказанное выше, можно сделать вывод, что тепловой эффект реакции горения частично уходит на нагревание горючей смеси и частично отдается в окружающую среду. Самоускорение реакции начинается лишь тогда, когда в результате предварительного нагрева горючей смеси достигается такое состояние, при котором приход тепла в результате реакции будет превышать отвод тепла из зоны реакции. Скорость реакции и, следовательно, теплоприход зависят от давления смеси. Чем выше давление и, соответственно, концентрация газовой смеси, тем выше скорость реакции и теплоприход. А вот скорость теплоотвода от давления не зависит, поэтому рост давления повышает температуру и приводит к самовоспламенению смеси. Кроме этого на самовоспламенение оказывает влияние и температура стенок сосуда. Чем данная температура выше, тем большая вероятность возникновения самовоспламенения.

Температуру самовоспламенения T_1 можно определить по выражению

$$T_1 = \frac{1 - \sqrt{1 - \frac{4RT_0}{E}}}{2\frac{R}{E}}, \quad (3.7)$$

где R – газовая постоянная;

T_0 – температура сосуда, К;

E – энергия активации, ккал [26].

В формуле (3.7) для большинства реакций энергия активации E больше 20 000 ккал, а температура меньше 1000 К, поэтому величина RT_0 / E обычно мала и не превышает 0,05. Поэтому упрощенно формулу (3.7) с погрешностью порядка 0,5 % можно преобразовать в выражение

$$T_1 = T_0 + \frac{RT_0^2}{E}. \quad (3.8)$$

Тогда величина предвзрывного разогрева будет определяться как

$$\Delta T = T_1 - T_0 = \frac{RT_0^2}{E}. \quad (3.9)$$

Таким образом, можно сделать вывод, что предвзрывной разогрев зависит от начальной температуры стенок сосуда с горючей смесью T_0 и от энергии активации E . При этом тепловой взрыв не возникает, если соблюдается условие

$$\Delta T < \frac{RT_0^2}{E}. \quad (3.10)$$

И тепловой взрыв возможен, если

$$\Delta T > \frac{RT_0^2}{E}. \quad (3.11)$$

Итак, процесс самовоспламенения горючей среды зависит от нескольких параметров. Во-первых, от параметров, определяющих скорость реакции, т. е. от энергии активации E и от константы k , зависящей от диаметра молекул, от их тепловой скорости, а также от числа колебаний молекулы той связи, которая разрывается. Во-вторых, процесс самовоспламенения определяется тепловыми величинами, такими как тепловой эффект реакции Q , коэффициент теплопередачи стенок сосуда χ , его размеры, а также начальная температура.

3.3. Цепной механизм горения

Цепными называются реакции, в которых появление промежуточной активной частицы, например, свободного радикала или возбужденной молекулы, вызывает цепь превращений исходных молекул вследствие регенерации активной частицы в каждом элементарном акте реакции. При цепном развитии пламя является не только источником тепла, но и образования активных частиц – атомов и свободных радикалов, диффундирующих в ненагретые слои горючей смеси. Дальнейшее развитие реакции обязано не только цепным процессам, но и тепловому потоку, и диффузии активных частиц. Именно они создают в свежей смеси самоускоряющуюся реакцию.

Основным отличием цепного самовоспламенения от теплового является то, что в этом случае выделение тепла происходит в результате разветвления реакционных цепей и накопления химически активных частиц (в основном радикалов). Тепловое горение возникает только при экзотермических реакциях, и его скорость возрастает по мере повышения температуры. Цепное же горение возникает только при автокаталитических реакциях.

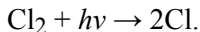
Любая цепная реакция имеет стадии зарождения, продолжения и обрыва. Зарождение цепей всегда является экзотермической реакцией, в результате которой, благодаря мономолекулярным или бимолекулярным взаимодействиям, а также иницированию, образуются свободные радикалы. Продолжение цепи осуществляется благодаря элементарным стадиям цепной реакции. При этом в любом цепном процессе обязательно должна присутствовать хотя бы одна стадия, к которой расходуется исходное вещество, и хотя бы одна стадия, в которой образуются продукты реакции. При обрыве цепи свободные радикалы исчезают.

В результате цепное самоускорение реакции при постоянной температуре происходит в том случае, когда количество разветвлений цепи превышает количество ее обрывов и когда образуется достаточное количество активных центров, способствующих развитию цепного характера реакции.

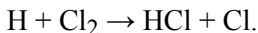
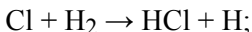
Цепные реакции бывают разветвленными и неразветвленными.

В *неразветвленных химических цепных реакциях* активные центры даже с малой энергией активации могут легко реагировать с исходными молекулами, порождая при этом не только молекулу продукта, но и

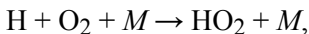
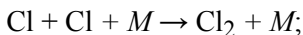
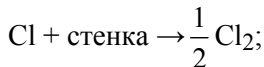
новый активный центр [1]. Так, например, при фотохимической реакции между водородом и хлором, молекула хлора, поглощая квант света, распадается на два атома:



Далее каждый атом в свою очередь продолжает цепную реакцию, начиная цепь химических превращений, в которых атомы хлора и водорода становятся активными центрами. Длина такой цепи может быть очень большой, каждый активный центр способен активизировать десятки и сотни тысяч повторяющихся элементарных реакций продолжения цепи. Например, при образовании HCl из H₂ и Cl₂ на каждый поглощенный квант света в среднем образуется до 1 000 000 молекул HCl:



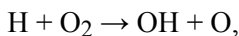
Обрыв цепи происходит в результате либо рекомбинации атома, например, со стенкой сосуда, либо в результате образования негативного радикала при реакции активного центра с молекулами всегда присутствующих примесей:



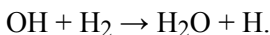
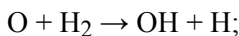
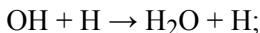
где *M* – любая третья частица, отнимающая часть энергии у образующихся Cl₂ и HO₂, делая их обратный распад невозможным.

В *разветвленных химических цепных реакциях* в качестве активных центров могут выступать возбужденные молекулы, а в вырожденно-разветвленных цепях активными центрами являются еще и нестабильные молекулы промежуточных веществ [1]. В ходе разветвленных реакций размножение цепей происходит при взаимодействии одного из активных центров, в результате чего образуется более чем один новый активный центр. Обычно каждый активный центр образует три новых.

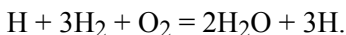
Примером разветвленной цепной реакции является окисление водорода. Разветвление данной реакции происходит по схеме



а ее продолжение по схеме:



В сумме образуется



Таким образом, в итоге окисления водорода в реакции образуются 1–3 активных центра H и OH, обеспечивающих образование неразветвленных цепей. При этом в реакции разветвления образуется атом кислорода, обладающий двумя свободными валентностями и легко входящий в реакцию с H₂ с образованием H и OH, также являющимися носителями цепей. Данный тип разветвления назван *материальным*.

Скорость разветвленных цепных реакций в газовой фазе на начальных стадиях выражается уравнением [1]

$$W = k[A] \frac{\omega_0}{f - g} e^{(f-g)t}, \quad (3.12)$$

где k – константа скорости реакции активного центра с исходным веществом;

$[A]$ – концентрация исходного вещества;

ω_0 – скорость зарождения цепей;

f и g – соответственно эффективные константы скорости разветвления и обрыва;

e – основание натурального логарифма;

t – время.

При этом, если $(f - g) > 0$, концентрация активных центров и скорость реакции W увеличиваются лавинообразно. При $(f - g) < 0$ скорость зарождения цепей ω_0 мала и, соответственно, скорость реакции и концентрация активных центров увеличиваются очень медленно.

Переход из одного режима протекания реакции в другой происходит скачком при $(f - g) = 0$.

Из формулы (3.12) следует также, что скорость разветвления цепей W пропорциональна концентрации исходного вещества, т. е. концентрации реагента, вступающего в реакцию с активными центрами. А скорость гетерогенного обрыва цепей на стенке сосуда от концентрации реагента не зависит. Более того, она, в зависимости от состояния поверхности сосуда, может даже уменьшаться с ростом концентрации. Поэтому с ростом давления и, соответственно, концентрации смеси, начиная с определенного значения, f становится больше g , что и приводит к самовоспламенению смеси. При дальнейшем повышении давления можно достичь такого предела, когда обрыв цепи превышает ее разветвление, и воспламенения не происходит. Давление, при котором константа скорости разветвления f равна константе скорости обрыва g , называется *критическим давлением*.

Вырожденно-разветвленные цепные реакции образуются при развитии неразветвленных цепей. Например, довольно часто при развитии неразветвленных цепей образуются промежуточные молекулярные продукты, которые могут легко, но несколько замедленно распадаться на свободные радикалы. Наиболее характерными среди таких промежуточных продуктов являются перекиси. Свободные радикалы, образующиеся в результате их распада, начинают новые дополнительные цепи, но при этом имеет место сильно запаздывающее разветвление и ускорение реакции происходит медленно. Такие реакции и называются *вырожденно-разветвленными*. К ним, например, относятся реакции окисления углеводородов, где период скрытого автоускорения может длиться до одного часа.

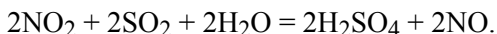
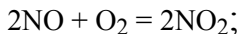
3.4. Автокаталитически-тепловое самовоспламенение

Автокаталитически-тепловое самовоспламенение возникает под действием катализатора – вещества, способного ускорять химическую реакцию, но не изменяющего своего состояния после реакции. Особенностью данных реакций является то, что они протекают при постоянно изменяющейся концентрации катализатора. В начальный период реакции концентрация катализатора наибольшая и скорость автокаталитической реакции возрастает. Затем, по мере уменьшения концентрации исходных веществ, скорость реакции снижается.

Характерным примером влияния катализатора на скорость протекания реакции является нитрозный способ получения серной кислоты. Сама реакция образования кислоты протекает очень медленно и имеет вид [2]



Но скорость реакции резко увеличивается в присутствии окиси азота, являющейся в данном случае катализатором:



3.5. Температура самовоспламенения

Температурой самовоспламенения считается самая низкая температура вещества, при которой происходит резкое увеличение скорости экзотермических реакций, заканчивающееся появлением пламенного горения.

Температура горючей смеси при самонагревании возрастает очень быстро, поэтому измерение температуры самовоспламенения на практике затруднено. Обычно, с небольшой ошибкой, температуру самовоспламенения определяют не как минимальную температуру самой смеси, а как минимальную температуру стенок сосуда или окружающей среды, при которой произошло самовоспламенение смеси.

При достижении температуры самовоспламенения горение вещества еще не возникает. Для установления режима устойчивого горения вещество должно нагреться до температуры горения или пламени, которое может значительно превышать температуру самовоспламенения. Например, пары бензина самовоспламеняются при температуре 260 °С, а температура пламени достигает 1200...1300 °С, такой скачок в подъеме температур возникает за счет самонагревания горючей смеси.

Температура самовоспламенения определенного горючего вещества изменяется в зависимости от многих факторов. Так как самовоспламенение возможно только в том случае, когда тепловыделение превышает теплоотдачу, то и T_c зависит от скорости этих процессов. А скорости тепловыделения и теплоотдачи зависят, в свою очередь, от объема горючего вещества, его конфигурации, давления и т. д. Напри-

мер, опытным путем установлено, что температура самовоспламенения зависит не только от объема горючего вещества, но и от формы сосуда, в котором горючее вещество находится. Объясняется это тем, что с изменением формы сосуда изменяется удельная поверхность теплоотвода, и чем она больше, тем меньше скорость теплоотвода. В табл. 7 приведены значения температуры самовоспламенения паров некоторых горючих жидкостей, определенные в сосудах различных объемов [6].

Таблица 7

Температура самовоспламенения (К) паров горючих жидкостей в сосудах различного объема

Горючая жидкость	Объем сосуда, л				
	0,009	0,035	0,2	1	12
Ацетон	949	853	792	764	740
Бензол	941	792	852	832	–
Бензин	–	556	521	516	497
Диэтиловый эфир	485	470	453	443	433
Керосин	550	521	506	500	483
Метиловый спирт	771	746	714	701	659
Сероуглерод	424	400	393	383	363
Толуол	922	857	811	811	755

Видно, что с увеличением объема сосуда при его неизменной форме температура самовоспламенения снижается. Такое снижение продолжается до тех пор, пока объем сосуда не достигнет определенной величины и в дальнейшем температура самовоспламенения уже не снижается, а остается постоянной. Дело в том, что в больших объемах горючая смесь воспламеняется только в его определенной части, там, где создались для этого оптимальные условия, и поэтому процесс теплоотвода через наружные поверхности практически не влияет на температуру самовоспламенения.

Уменьшение объема сосуда также не приводит к постоянному повышению температуры самовоспламенения. При слишком малом объеме сосуда, удельная поверхность теплоотвода становится настолько большой, что скорость теплоотвода превышает скорость тепловыделения, и самовоспламенение уже произойти не может.

Зависит температура самовоспламенения и от состава горючей смеси. Наименьшая температура самовоспламенения наблюдается у

стехиометрической смеси, и по мере уменьшения или увеличения концентрации горючего вещества в горючей смеси температура самовоспламенения данной смеси возрастает.

Изменить температуру самовоспламенения горючей смеси можно изменяя ее давление. Так, при повышении давления увеличивается скорость протекания реакции, и температура самовоспламенения горючей смеси уменьшается. В табл. 8 приведены значения T_c горючих жидкостей при различных давлениях, подтверждающие данную зависимость [6].

Таблица 8

**Зависимость температуры самовоспламенения горючих смесей (К)
от давления**

Горючая жидкость	Давление, кПа					
	100	500	1000	1500	2000	2500
Бензин	753	623	583	563	558	523
Бензол	953	893	863	793	773	763
Керосин	733	603	523	493	483	473

Значительное влияние на температуру самовоспламенения горючих жидкостей и газов оказывают катализаторы, а температура самовоспламенения твердых горючих веществ зависит от степени измельчения вещества. Катализаторы уменьшают концентрацию паров или газов в горючей смеси, увеличивая тем самым ее температуру самовоспламенения. Измельчение же твердого вещества увеличивает площадь реакции, и температура самовоспламенения уменьшается.

Время, за которое температура смеси возрастает от начальной T_0 до температуры самовоспламенения T_c , называется *периодом индукции* или *временем запаздывания самовоспламенения*. Период индукции для одного и того же горючего вещества не является постоянной величиной. Он зависит от состава агрегатного состояния вещества, от состава горючей смеси, ее температуры и давления. Например, период индукции для газовых смесей обычно составляет десятки секунд, а для твердых веществ может составлять месяцы. Увеличение температуры нагрева горючей смеси уменьшает период индукции, а чем больше состав смеси отличается от ее стехиометрического состава, тем период индукции продолжительнее. В табл. 9 приведена зависимость периода индукции смесей метана с воздухом в зависимости от их состава и температуры сосуда [6].

**Изменение периода индукции 10-процентной смеси метана с воздухом
в зависимости от температуры сосуда**

Температура смеси, °С	Содержание метана в смеси, %		
	6	8	10
775	1,08	1,23	1,4
825	0,58	0,62	0,68
875	0,35	0,37	0,41

Период индукции очень важен для определения возможности возгорания, особенно при воздействии маломощных источников воспламенения. Например, при попадании в горючую смесь искры происходит одновременное нагревание небольшого объема смеси и охлаждение самой искры. Поэтому вероятность воспламенения смеси будет зависеть только от соотношения периода воспламенения и времени охлаждения искры. Если за период индукции искра успевает остыть до температуры, которая ниже температуры самовоспламенения, то самовоспламенения смеси не произойдет. Если же период индукции будет меньше времени охлаждения искры, то самовоспламенение возможно.

3.6. Процесс вынужденного воспламенения

Под вынужденным воспламенением принято понимать случаи воспламенения, когда основная масса горючей среды остается холодной, а нагрев горючей смеси производится только в небольшом по объему участке. Возникает воспламенение в том случае, когда в горючую среду вносится какое-нибудь раскаленное тело, т. е. источник зажигания.

Возникновение горения под воздействием источника зажигания называется *возгоранием*. Если же возгорание сопровождается появлением пламени, то такой процесс возникновения горения называется *воспламенением*.

Основное отличие процесса воспламенения от самовоспламенения заключается в том, что самовоспламенение возникает во всем объеме горючего вещества, а процесс воспламенения всегда ограничен только частью его объема. Поэтому удельная поверхность теплоотвода горючего вещества при воспламенении обычно выше, чем при самовоспламенении, и ускорение реакции окисления начинается при более высоких температурах.

В остальном физические сущности процессов воспламенения и самовоспламенения одинаковы и, следовательно, температура воспламенения зависит от тех же факторов, что и температура самовоспламенения.

Механизм воспламенения заключается в следующем: при нагревании горючей смеси от внешнего источника до температуры, при которой начинаются реакции окисления, температура смеси начинает возрастать благодаря дополнительному выделению тепла, и как только скорость тепловыделения превысит скорость теплоотдачи, температура горючей смеси начинает быстро возрастать до тех пор, пока не произойдет воспламенение.

Критические условия вынужденного воспламенения связаны с характеристиками источника зажигания и с условиями распространения горения. Количественными характеристиками механизма воспламенения являются температура вспышки и температура воспламенения.

Температурой вспышки называется наименьшая температура горючего вещества, при которой испарившиеся с его поверхности пары или газы способны вспыхивать в воздухе от внешнего источника зажигания, но устойчивого горения при этом не возникает.

При температуре вспышки горения не возникает, но именно ее величина ориентировочно показывает температурные условия, при которых горючее вещество становится огнеопасным. Именно в зависимости от температуры вспышки определяется классификация помещений, зданий, сооружений и всего производства по пожарной опасности.

Определяется температура вспышки экспериментально, причем для химических продуктов она определяется только в открытом тигле, а для нефтепродуктов – как в открытом, так и в закрытом. Например, в соответствии с [27] в настоящее время рекомендовано использовать для определения температуры вспышки нефтепродуктов аппарат Пенски–Мартенса, работающий в ручном режиме, нагреваемый газом или электронагревателем и оснащенный источником зажигания (рис. 24 и 25).

Температура вспышки может быть рассчитана и с помощью полуэмпирических зависимостей. Например, температура вспышки индивидуальных жидкостей рассчитывается либо в зависимости от наличия тех или иных связей в молекуле жидкости, либо в зависимости от класса жидкости. Так, температура вспышки индивидуальных жидкостей, имеющих виды связей, приведенные в табл. 10, с погрешностью не более 13 °С рассчитывается по формуле

$$t_{\text{всп}} = a_0 + a_1 t_{\text{кип}} + \sum_{i=2}^n a_i l_j, \quad (3.13)$$

где a_0 – размерный коэффициент, равный $-73,14$ °C в закрытом тигле и -73 °C в открытом тигле;

a_1 – безразмерный коэффициент, равный $0,659$ в закрытом тигле и $0,409$ в открытом тигле;

$t_{\text{кип}}$ – температура кипения исследуемой жидкости, °C;

a_j – эмпирические коэффициенты, зависящие от вида связи в молекуле исследуемой жидкости и приведенные в таблице 10;

l_j – количество связей j -го вида в молекуле исследуемой жидкости [15].

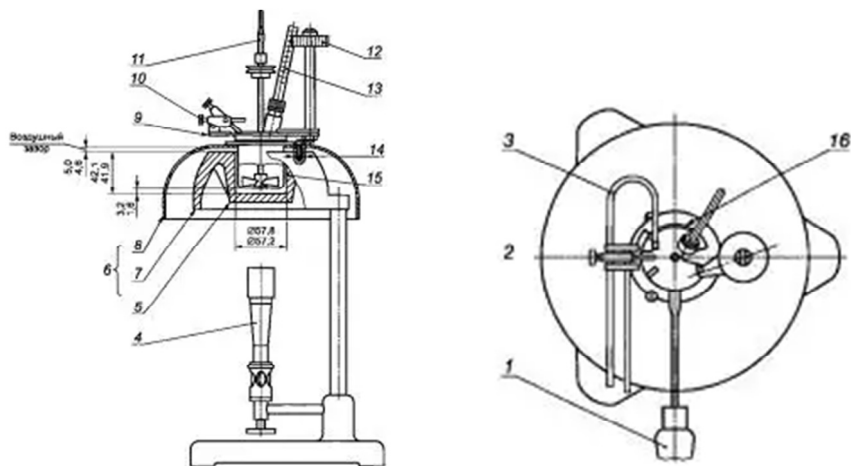


Рис. 24. Аппарат Пенски–Мартенса с закрытым тиглем:

1 – ручка (не обязательна); 2 – передняя часть; 3 – запальник; 4 – обогреватель: горелка или элемент (на рисунке приведена горелка); 5 – толщина металлической стенки воздушной бани, окружающей тигель, не менее 6,5 мм; 6 – нагревательная камера; 7 – воздушная баня; 8 – колпак; 9 – крышка; 10 – зажигательное устройство; 11 – гибкий вал; 12 – ручка, приводящая в движение заслонку; 13 – термометр; 14 – прокладка диаметром не более 9,5 мм; 15 – тигель; 16 – заслонка

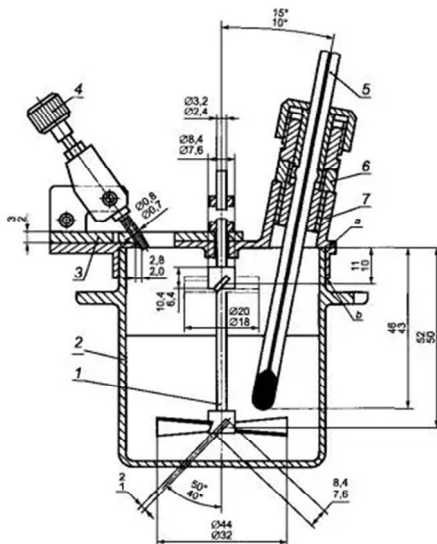


Рис. 25. Тигель с крышкой:

1 – мешалка; 2 – испытательный тигель; 3 – заслонка; 4 – устройство для поджигания испытуемого образца; 5 – термометр; 6 – адаптер (переходная муфта); 7 – крышка

Таблица 10

Значения коэффициентов a_j в зависимости от вида связи в молекуле

Вид связи	$a_j, ^\circ\text{C}$		Вид связи	$a_j, ^\circ\text{C}$	
	закрытый тигель	открытый тигель		закрытый тигель	открытый тигель
C – C	-2,03	3,63	C – Cl	15,11	–
C...C	-0,28	6,482	C – Br	19,40	–
C = C	1,72	-4,18	C – Si	-4,84	–
C – H	1,105	0,35	Si – H	11,00	-4,58
C – O	2,47	4,62	Si – Cl	10,07	50,49
C = O	11,66	25,36	N – H	5,83	18,15
C – N	14,15	-7,03	O – H	23,90	44,29
C ≡ N	12,13	–	S – H	5,64	10,75
C – S	2,09	14,86	P – O	3,27	22,23
C = S	-11,91	–	P = O	9,64	-9,86
C – F	3,33	–			

В зависимости от класса индивидуальной жидкости ее температуру вспышки можно рассчитать по формуле

$$t_{\text{всп}} = a + bt_{\text{кип}}, \quad (3.14)$$

где a , b – эмпирические коэффициенты, приведенные в табл. 11 [15].

Таблица 11

Значения эмпирических коэффициентов

Класс вещества	a , °C	b
Алканы	-73,22	0,693
Спирты	-41,69	0,652
Алкиланилины	-21,94	0,533
Карбоновые кислоты	-43,57	0,708
Алкилфенолы	-38,42	0,623
Ароматические углеводороды	-67,83	0,665
Альдегиды	-74,76	0,813
Бромалканы	-49,56	0,665
Кетоны	-52,69	0,643
Хлоралканы	-55,70	0,631

В обеих полуэмпирических зависимостях присутствует значение температуры кипения, т. е. температуры, при которой происходит кипение жидкости, находящейся под постоянным давлением. У химически однородных веществ, т. е. у индивидуальных соединений, например, у углеводородов, температура кипения всегда постоянная. У сложных смесей она повышается по мере выкипания более легких компонентов смеси.

Температуру кипения индивидуальных жидкостей при атмосферном давлении можно ориентировочно определить по формуле

$$t_{\text{кип}} = 10\sqrt{10M - 375} - 150, \quad (3.15)$$

где M – молярная масса вещества [12].

Если же необходимо рассчитать температуру кипения жидкости при давлении, отличном от атмосферного, необходимо воспользоваться уравнением Клайперона–Клаузиуса:

$$t_{\text{кип}} = \left(\frac{1}{T_{\text{кип.атм}}} - \frac{R \ln \left(\frac{P}{P_{\text{атм}}} \right)}{\Delta H_{\text{кип}} M} \right)^{-1}, \quad (3.16)$$

где $T_{\text{кип.атм}}$ – температура кипения при атмосферном давлении, К;

$\Delta H_{\text{кип}}$ – удельная теплота испарения, Дж/кг;

M – молярная масса, кг/моль;

R – универсальная газовая постоянная [28].

Температуру вспышки можно рассчитать и через зависимость давления насыщенного пара исследуемой жидкости от температуры. В этом случае $t_{\text{всп}}$ в °С рассчитывается по формуле

$$t_{\text{всп}} = \frac{A_B}{P_{\text{всп}} D_0 \beta} - 273, \quad (3.17)$$

где A_B – константа, принимаемая при расчетах температуры вспышки равной $280 \text{ кПа} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{К/с}$ в закрытом тигле и $427 \text{ кПа} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{К/с}$ в открытом тигле;

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

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

β – стехиометрический коэффициент кислорода в реакции горения.

Стехиометрический коэффициент β определяется по формуле

$$\beta = m_C + m_S + 0,25(m_H - m_X) - 0,5m_O + 2,5m_P, \quad (3.18)$$

где $m_C, m_S, m_H, m_X, m_O, m_P$ – число атомов, соответственно, углерода, серы, водорода, галоида, кислорода и фосфора в молекуле жидкости [15].

Температура вспышки смесей горючих жидкостей рассчитывается в зависимости от мольного состава смеси по известным данным о мольной теплоте испарения каждого компонента и по его температуре вспышки. Расчетная формула имеет следующий вид:

$$\sum_{i=1}^k x_i \exp \left[\frac{\Delta H_{\text{исп}i}}{R(t_{\text{всп}i} + 273)} - \frac{\Delta H_{\text{исп}i}}{R(t_{\text{всп см}} + 273)} \right] = 1, \quad (3.19)$$

где x_i – мольная доля i -го компонента в составе жидкой фазы;

$\Delta H_{\text{исп}i}$ – мольная теплота испарения i -го компонента, Дж/моль;

$t_{\text{всп}i}$ – температура вспышки i -го компонента, °С;

R – универсальная газовая постоянная [15].

Формулу 3.19 можно упростить, если рассчитать отношение $\Delta H_{\text{исп}i} / R$ по интерполяционной формуле

$$\Delta H_{\text{исп}i} / R = -2918,6 + 19,6(t_{\text{кип}i} + 273), \quad (3.20)$$

где $t_{\text{кип}i}$ – температура вспышки i -го компонента, °С.

Для смесей бинарных жидкостей, принадлежащих одному и тому же гомологическому ряду, температура вспышки вычисляется по формуле

$$t_{\text{всп. см}} = t'_{\text{всп}} + \Delta [x + (m-1)(x')^m], \quad (3.21)$$

где $t'_{\text{всп}}$ – температура вспышки легкокипящего компонента, °С;

Δ – гомологическая разность по температуре вспышки в рассматриваемом ряду, °С;

x – массовая доля высококипящего компонента в жидкой фазе;

m – разность между числом углеродных атомов компонентов смеси;

x' – коэффициент, учитывающий нелинейный характер зависимости температуры вспышки от массовой доли высококипящего компонента в жидкой фазе. При $x \geq 0,5$ коэффициент $x' = 2x - 1$, при $x < 0,5$ коэффициент $x' = 0$ [15].

Данная формула применяется и для расчета температуры вспышки гомологических рядов n -спиртов и сложных эфиров нормального строения.

Температурой воспламенения называется наименьшая температура горючего вещества, при которой оно выделяет горючие газы или пары с такой скоростью, что после их воспламенения вещество начинает устойчиво гореть.

Температура воспламенения указывает на способность горючего вещества к самостоятельному горению, поэтому характерна только для горючих веществ и материалов.

Экспериментально температура воспламенения определяется точно так же, как и температура вспышки, причем за искомую величину принимают такую температуру жидкости, при которой наблюдается ее воспламенение и самостоятельное горение не менее 5 секунд.

Расчет температуры воспламенения проводится аналогично расчетам температуры вспышки. Так $t_{\text{восп}}$ индивидуальных жидкостей в °С вычисляют по формуле

$$t_{\text{восп}} = -47,78 + 0,882t_{\text{кип}} + \sum_{i=2}^n a_j l_j, \quad (3.22)$$

где эмпирические коэффициенты a_j имеют значения, приведенные в табл. 12.

Т а б л и ц а 12

Значения коэффициентов a_j в зависимости от вида связи в молекуле

Вид связи	$a_j, ^\circ\text{C}$
C – C	0,027
C...C	-2,069
C = C	-8,960
C – H	-2,118
C – O	-0,111
C = O	-0,826
C – N	-5,876
O – H	8,216
N – H	-0,261

При известной зависимости давления насыщенных паров от температуры, температура воспламенения индивидуальных жидкостей, состоящих из атомов углерода, водорода, кислорода и азота, вычисляется по формуле

$$t_{\text{восп}} = \frac{A_B}{P_{\text{всп}} D_0 \beta} - 273, \quad (3.23)$$

где константа A_B равна $453 \text{ кПа} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{К/с}$, а для фосфорорганических веществ $A_B = 1333 \text{ кПа} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{К/с}$.

Температура воспламенения сложных эфиров и алифатических спиртов можно рассчитать по формуле

$$t_{\text{восп}} = \frac{t_{\text{кип}} = 273}{1 + K(t_{\text{кип}} + 273)} - 273, \quad (3.24)$$

где K эмпирический коэффициент, равный $7 \cdot 10^{-4}$ для сложных эфиров и $6 \cdot 10^{-4}$ для спиртов [15].

3.7. Самонагревание и самовозгорание

В соответствии с [15] самовозгоранием называется процесс резкого увеличения скорости экзотермических реакций в веществе, приводящий к возникновению очага горения. Самовозгорание как начальная стадия процесса горения практически ничем не отличается от возгорания. Так, возгорание материала возникает в том случае, когда вещество или материал подвергается воздействию внешнего теплового импульса с начальной температурой $T_{\text{имп}}$ большей, чем температура воспламенения материала T_2 . А к самовозгоранию приводит процесс самонагревания, обусловленный происходящими в веществе физическими и химическими экзотермическими процессами, такими как процессы окисления, разложения, замещения, адсорбции и др. Поэтому при самовозгорании тепловой импульс может иметь температуру меньшую, чем T_2 , но большую, чем температура самонагревания материала T_1 , при достижении которой в веществе начинается процесс самонагревания, т. е. обнаруживается тепловыделение (рис. 26) [29].



Рис. 26. Схемы процессов возгорания и самовозгорания

Процесс самонагревания вещества может продолжаться до нескольких месяцев. При этом самовозгорание возникнет только в случае, когда для его возникновения создаются определенные условия. Например, вещество должно быть определенной толщины, его температура должна повыситься до определенного значения, должны быть соблюдены определенные условия теплообмена на границе вещества с окружающей средой. Решающее значение для процесса самовозгорания имеют условия аккумуляции тепла. Чем меньше тепла рассеивается в окружающую среду, тем при более низких температурах возникает самовозгорание. Поэтому увеличение количества материала повышает вероятность возникновения самовозгорания.

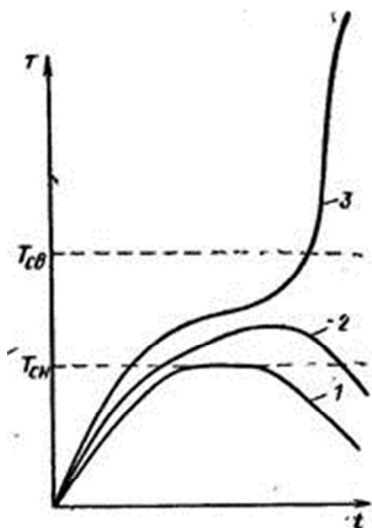


Рис. 27. Зависимость температуры горючего материала от времени при различных начальных температурах:

1 – до наступления самонагрева; 2 – материал подвергался самонагреванию, но не достиг условий самовозгорания; 3 – материал, подвергшийся самовозгоранию

Процессы, происходящие в горючем материале при самовозгорании, можно пояснить графиками, приведенными на рис. 27

До температуры самонагрева $T_{сн}$ вещество или материал нагревается без изменений, т. е. тепловыделение отсутствует (кривая 1). При достижении температуры $T_{сн}$ в веществе начинаются экзотермические реакции, которые в зависимости от условий протекания реакции могут привести как к охлаждению вещества при исчерпанию компонентов, способных саморазогреться (кривая 2), так и к его самовозгоранию при достижении температуры самовозгорания $T_{св}$ (кривая 3).

Возможность самовозгорания того или иного материала ориентировочно можно установить с помощью следующих уравнений [6]:

$$\lg T_{окр} = A_1 - n_1 \cdot \lg L; \quad (3.25)$$

$$\lg T_{окр} = A_2 - n_2 \cdot \lg \tau, \quad (3.26)$$

где $T_{окр}$ – температура окружающей среды, °С;

A_1, A_2, n_1, n_2 – коэффициенты, определяемые для каждого материала опытным путем (табл. 13);

L – определяющий размер, например, толщина материала;

τ – время, в течении которого может произойти самовозгорание.

Способностью самопроизвольно загораться без воздействия внешнего источника зажигания обладают многие вещества и материалы, особенно волокнистые. Многие вещества и материалы имеют низкую температуру самонагрева. Так, алюминиевая пудра на воздухе способна окисляться и, соответственно, самонагреваться уже при температуре окружающего воздуха 10 °С. Поэтому и температура ее само-

возгорания ниже 25 °С, т. е. соответствует комнатной. При комнатной температуре также способны самовозгораться белый фосфор, некоторые жидкости, например, скипидар, разлитый по поверхности волокнистых материалов. Большую пожарную опасность из-за своей способности самовозгораться при комнатных температурах представляют водородистый кремний, фосфористый водород, бромацетилен и др. В целом, вещества, имеющие температуру самовозгорания ниже 50 °С, называются *пирофорными веществами*.

Таблица 13

Параметры уравнений, характеризующих самовозгорание

Материал	Параметры уравнений					
	$T_{сн}$	$T_{своz}$	A_1	n_1	A_2	n_1
Войлок строительный	80	285	2,783	0,279	2,350	0,140
Дерматин	40	165	2,530	0,230	2,160	0,090
Древесноволокнистые плиты	80	225	2,646	0,207	2,381	0,075
Картон кровельный	100	278	2,575	0,159	2,334	0,142
Торф	70	225	2,778	0,264	2,396	0,180
Хлопок	120	205	2,547	0,140	2,332	0,057
Сено (влажностью 7,5 %)	70	204	2,515	0,109	2,311	0,058
Силос	70	265	2,572	0,182	2,300	0,113

Процессы самовозгорания классифицируются по первоначальной причине своего возникновения и подразделяются на тепловые, химические и микробиологические.

Тепловое самовозгорание вызывается самонагреванием, возникшим под воздействием внешнего нагрева вещества в атмосфере воздуха выше температуры самонагревания.

К тепловому самовозгоранию склонны многие вещества и материалы, но наиболее опасными являются масла, жиры и каменный уголь.

Масла и жиры

Существует три вида масел: животные, растительные и минеральные. Минеральные масла, состоящие в основном из смеси предельных углеводородов, получают при переработке нефти. Достоинством данных масел является то, что они способны окисляться только при высоких температурах и поэтому не способны самовозгораться. Но отработанные масла могут содержать в своем составе непредельные соединения, склонные к самовозгоранию.

Растительные и животные масла представляют собой смесь глицеридов жирных кислот, часть из которых, например, пальмитиновая и стеариновая кислоты, являются предельными, часть кислот – непредельными. Глицериды предельных кислот окисляются при температуре выше 150 °С и самовозгораться не способны. Но масла и жиры содержат в своем составе и значительную часть глицеридов непредельных кислот (олеиновой, линолевой, линоленовой), которые способны окисляться уже при комнатных температурах. Различная способность растительных масел и животных жиров к самовозгоранию в зависимости от содержания глицеридов объясняется тем, что молекулы глицеридов непредельных кислот имеют двойные связи и легко присоединяют кислород. А чем больше кислорода присоединяется к молекуле глицерида, тем больше тепла выделяется при окислении и тем больше склонность глицерида к самовозгоранию.

Содержание глицеридов предельных и непредельных кислот некоторых жиров и масел показано в табл. 14

Таблица 14

Состав жиров и масел

Жиры и масла	Глицериды кислот, %			
	пальмитиновой и стеариновой	олеиновый	линолевой	других кислот
Жиры				
Бараний	60	38	2	0
Говяжий	60	40	0	0
Свиной	46	50	4	0
Масла				
Льняное	5	18	30	47
Подсолнечное	5	38	53	0
Хлопковое	25	25	47	3

Для самовозгорания масел и жиров требуются определенные условия. Они способны самовозгораться в том случае, если:

- масла и жиры содержат значительное количество глицеридов непредельных кислот;
- имеется большая площадь поверхности окисления масел и жиров;
- жирами и маслами пропитаны горючие материалы;
- обеспечивается малая теплоотдача при самонагревании;
- промасленные материалы имеют определенную уплотненность.

Количество глицеридов непредельных кислот в масле или жире определяется по *йодному числу масла*, т. е. по количеству йода, поглощенному 100 г масла. Чем выше йодное число, тем выше способность растительного масла или животного жира к самовозгоранию. Значения йодных чисел некоторых масел и жиров приведены в табл. 15.

Т а б л и ц а 15

Йодные числа растительных масел и животных жиров

Жиры	Йодное число	Масла	Йодное число
Бараний	31–46	Касторовое	82–86
Свиной	42–66	Хлопковое	100–120
Тюлений	80–115	Соевое	114–139
Моржовый	122–162	Подсолнечное	127–136
Олеиновая кислота	168	Конопляное	145–167
		Льняное	175–192

Масла и жиры, хранящиеся в бочке либо в любом другом резервуаре, к самовозгоранию не способны, так как поверхность их соприкосновения с воздухом мала. Условия для самовозгорания возникают лишь при увеличении площади окисления, а это возможно в том случае, если маслом и жирами пропитать волокнистые, мелкоизмельченные или пористые материалы, например, вату, паклю, опилки и т. д. Еще более значительная площадь поверхности окисления при малой поверхности теплоотдачи создается в том случае, когда промасленные материалы сложены в кучи или в штабеля, т. е. прилегают близко друг к другу. Но если в промасленной ткани или вате содержится слишком большое количество масла, то оно склеивает волокна и закрывает поры ткани, уменьшая тем самым площадь окисления. В этом случае масло уже не способно к самовозгоранию. Поэтому для самовозгорания важно и соотношение количества материала и масла. Например, хлопковая вата, пропитанная олифой, самовозгорается с наибольшей вероятностью, если на одну часть ваты приходится две части олифы. Для других материалов это соотношение может быть иным и определяется экспериментально.

Способность масел и жиров к самовозгоранию зависит и от уплотненности промасленного материала. Способность к самовозгоранию можно снизить за счет большой уплотненности пропитанного материала, так как в этом случае уменьшается поверхность окисления и затрудняется проникновение кислорода вглубь пропитанного материала.

Вероятность самовозгорания промасленных материалов увеличивают катализаторы, ускоряющие процессы окисления. Катализаторами для самовозгорания масел являются соли различных металлов, например, соли марганца, свинца или кобальта. Также вероятность самовозгорания масел и жиров увеличивает повышение температуры окружающего воздуха. На практике доказано, что наиболее низкая температура самовозгорания жиров и масел может составлять всего лишь 10–15 °С.

Каменный уголь

Основными причинами самовозгорания ископаемых углей, как каменных, так и бурых, является их способность окисляться и адсорбировать пары и газы даже при низких температурах окружающей среды. И пусть при низких температурах процессы окисления угля проходят очень медленно и, соответственно, с малым выделением тепла, всего лишь 12,5 Дж на 1 мл присоединенного кислорода, самовозгорание тем не менее возможно. Дело в том, что уголь обычно хранится в больших скоплениях, при этом теплоотдача крайне затруднена и практически всегда меньше тепловыделения. Именно это и делает уголь одним из наиболее опасных с точки зрения самовозгорания материалов.

Первоначально самонагревание угля возникает по всему объему штабеля угля, за исключением поверхностного слоя толщиной от 30 до 50 см. До 60 °С температура в очаге самовозгорания растет очень медленно, и ее рост легко остановить обычным проветриванием. А вот начиная с 60 °С (это считается критической температурой) скорость самонагревания резко увеличивается. По мере повышения температуры самонагревание приобретает гнездовой характер, и в общей массе угля образуются очаги самовозгорания. Обязательным условием для их возникновения является наличие притока воздуха и малый отвод тепла в окружающую среду. Поэтому преимущественно очаги самовозгорания образуются на высоте от 0,5 до 1 метра от основания и не более 0,5 метра от поверхности. Но если уголь неоднороден по плотности или по размерам кусков, очаги могут образоваться и в других местах, обычно более рыхлых, чем остальная масса угля, и с наветренной стороны штабеля, где создается напор воздуха.

Вероятность самовозгорания угля зависит не только от его измельченности, но и от состава. Все ископаемые угли делятся на две категории по подверженности к самовозгоранию. Наиболее опасной является категория А, к которой относятся все бурые и большинство каменных

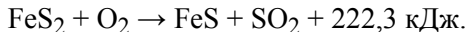
углей. К категории Б относят так называемые устойчивые угли (антрацит, а также донецкий и кузнецкий каменный уголь).

Другие органические и неорганические вещества

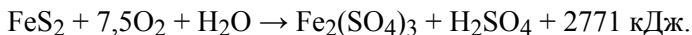
Помимо масел, жиров и ископаемых углей тепловому самовозгоранию подвержен целый ряд органических и неорганических веществ:

- сульфиды железа;
- фосфор;
- фосфористый водород;
- водородистый кремний;
- цинковая пыль;
- алюминиевая пудра;
- карбиды щелочных металлов;
- диэтиловый эфир;
- скипидар и другие вещества.

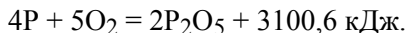
Например, сульфиды железа, которые могут образоваться при хранении сероводородов в металлических емкостях, самовозгораются из-за своей способности реагировать с кислородом при нормальной температуре с выделением большого количества тепла. Так, например [6]:



Если же реакция окисления проходит в условиях влажности, то количество выделяющегося тепла резко возрастает:



Еще большее количество тепла в нормальных условиях выделяется при окислении фосфора, способного воспламениться даже от теплоты трения:



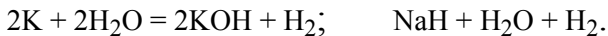
Карбиды щелочных металлов, например, K_2C_2 , Na_2C_2 , Li_2C_2 , способны самовозгораться не только в воздухе, но и в атмосфере CO_2 и SO_2 . Диэтиловый спирт сам по себе не склонен к самовозгоранию, но при длительном соприкосновении с воздухом он образует перекись диэтила $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_2$, которая способна разлагаться со взрывом при ее нагревании до 75°C или даже при ударе.

Микробиологическое возгорание возникает в результате самонагревания под воздействием жизнедеятельности микроорганизмов в веществе, сопровождающейся экзотермическим эффектом, а также образованием легкоокисляющихся продуктов и пирофорных соединений. К данному виду самовозгорания склонны растительные материалы, которые могут служить питательной средой для термофильных бактерий и грибов. Развитие процесса микробиологического самовозгорания возможно только при определенной влажности и определенных температурах, причем температура нагрева не должна превышать 70–75 °С, так как при более высоких температурах микроорганизмы в основном погибают. При низкой влажности процессы, приводящие к микробиологическому самовозгоранию, также практически не идут. Например, условия размножения микроорганизмов в сене возникают только при влажности более 20 %, причем идеальной является влажность 63–92 %. Сам процесс самовозгорания проходит две стадии самонагревания. Первая стадия связана только с жизнедеятельностью микроорганизмов, а вторая стадия начинается с температуры 70–75 °С и является результатом начавшегося процесса саморазложения вещества.

Наиболее склонны к микробиологическому самовозгоранию торф, сено, листья, хлопок, силосная масса, опилки и подобные им материалы. Влага и тепло способствуют бурному размножению микроорганизмов. Развитие и жизнедеятельность их популяции приводят к разогреву материала и к образованию локальных зон с повышенной температурой. Из-за плохой теплопроводности растительных материалов практически все выделяющееся тепло идет на разогрев этого материала, и его температура довольно быстро поднимается до 70 °С. Микроорганизмы при этом погибают, но процесс самонагревания продолжается. Дело в том, что некоторые органические соединения способны обугливаться уже при температуре 70 °С, а образующийся при этом пористый уголь начинает поглощать образовавшиеся пары и газы. Адсорбция также сопровождается выделением тепла, и при малой теплоотдаче уголь разогревается до температуры начала процесса окисления. Температура растительных материалов при этом поднимается до 200 °С, и начинается разложение клетчатки, что также ведет к дальнейшему обугливанню и интенсификации окисления. В результате происходит самовозгорание материала.

Химическое самовозгорание возникает в результате химического взаимодействия веществ. Например, многие вещества, такие как ще-

лочные металлы, их карбиды и гидриды, негашеная известь и другие, при взаимодействии с водой выделяют водород и большое количество тепла:



Выделяющийся при этом водород, в случае когда кусок металла по объему больше горошины, способен самовоспламениться и даже взрываться с разбрызгиванием расплавленного металла.

Многие вещества самовозгораются при соприкосновении с определенными окислителями, например, при смешивании со сжатым кислородом, с галогенами, азотной кислотой, селитрой, хлорной известью и другими подобными окислителями. Некоторые из этих смесей способны самовозгораться при ударе или слабом нагревании, а некоторые при воздействии на них серной или азотной кислотой.

Сжатый кислород способен вызвать самовозгорание даже минерального масла, не самовозгорающегося в кислороде при нормальных условиях. Галогены фтор, бром, хлор и йод настолько активно соединяются с некоторыми горючими веществами, что выделяющегося при этом тепла вполне достаточно для самовозгорания. Так, при соприкосновении с хлором или бромом мгновенно самовозгорается красный фосфор, скипидар самовозгорается в хлоре, а пары диэтилового спирта – в атмосфере хлора.

Азотная кислота, разлагаясь, выделяет кислород, способный вызвать самовозгорание скипидара, этилового спирта, растительных материалов. Перекись натрия вызывает самовозгорание горючих и легко воспламеняющихся жидкостей, таких как метиловый, этиловый, пропиловый спирты, этиленгликоля, анилина, уксусной кислоты и др.

Сильнейшим окислителем является перманганат калия $KMnO_4$. Его смеси с твердыми горючими веществами самовозгораются от удара и трения или под действием концентрированной серной и азотной кислоты.

ГЛАВА 4

УСЛОВИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ И РАЗВИТИЯ ГОРЕНИЯ

Для возникновения горения необходимы определенные условия. Во-первых, горючее вещество и окислитель должны быть нагреты источником зажигания до определенной температуры. А во-вторых, для возникновения и протекания процесса горения горючее и окислитель должны находиться в определенном количественном соотношении.

4.1. Источники зажигания

Для возникновения процесса горения и дальнейшего его развития необходим начальный импульс, т. е. источник зажигания, с которого начинается развитие всего процесса горения или самовозгорания. Природа начального импульса может быть самой разнообразной, но условием зажигания горючей смеси всегда остается то, что температура источника зажигания должна превышать некоторое предельное значение, т. е. температуру зажигания T_3 .

Источник зажигания – средство энергетического воздействия, инициирующее возникновение горения [17].

Обычно в качестве источника зажигания используется раскаленное или горящее тело, а также электрический разряд, обладающий запасом энергии и температурой, достаточными для воспламенения других веществ. На производстве в качестве источников зажигания необходимо рассматривать открытый огонь, раскаленные продукты горения и нагретые ими поверхности, тепловое проявление химических реакций, тепловое проявление механической энергии, а также тепловое проявление электрической энергии.

Тепловое проявление электрической энергии

Разряды атмосферного электричества относятся к наиболее опасным источникам зажигания, способным воспламенить любую горючую среду. Например, температура канала молнии при силе тока 200 кА и времени действия 100 мкс достигает 30 000 °С. Помимо прямого удара молнии опасны и ее вторичные воздействия. Атмосферное электричество оказывает индукционное и электромагнитное воздействие на производственное оборудование, трубопроводы и на любые стальные конструкции. Искровые разряды, возникшие в результате такого воздействия, могут обладать энергией более 250 мДж, что достаточно для воспламенения горючих веществ с минимальной энергией зажигания до 0,25 Дж. Кроме этого результатом разрядов атмосферного электричества может стать занос высокого потенциала в здание по металлическим коммуникациям. Энергия возможных искровых разрядов, возникших в результате такого заноса, может достигать значений более 100 Дж и воспламенять любое горючее вещество [17].

Электрическая дуга возникает при коротком замыкании проводников. Температуру проводника $t_{\text{пр}}$, нагреваемого при этом токами короткого замыкания, можно рассчитать по формуле [17]

$$t_{\text{пр}} = t_{\text{н}} + \frac{I_{\text{к.з}}^2 \cdot R \cdot \tau_{\text{к.з}}}{C_{\text{пр}} \cdot m_{\text{пр}}}, \quad (4.1)$$

где $t_{\text{н}}$ – начальная температура проводника, °С;

$I_{\text{к.з}}$ – ток короткого замыкания, А;

R – сопротивление проводника, Ом;

$\tau_{\text{к.з}}$ – время короткого замыкания, с;

$C_{\text{пр}}$ – теплоемкость проводника, Дж/(кг · К);

$m_{\text{пр}}$ – масса проводника, кг.

Температура самой электрической дуги может достигать 4000 °С.

Электрические искры в виде капель металла возникают при коротком замыкании проводников, а также при электросварке, резке металла и при плавлении электродов электрических ламп накаливания. Размер капель, кроме капель, возникающих при резке металла, может достигать 3–4 мм, и они разлетаются во все стороны со скоростью, не превышающей 10 м/с. Температура капель зависит от вида металла и равна температуре его плавления. Например, температура капель

алюминия при коротком замыкании достигает 2500 °С, температура никелевых частиц ламп накаливания и сварочных частиц – 2100 °С.

Размер капель, возникающих при резке металла, может достигать 26 мм, скорость их разлета не превышает 1 м/с, а температура капель равна 1500 °С.

Количества тепла (W) в Дж, которое капли металла способны отдавать жидкому или твердому материалу при попадании на него, рассчитывают по формуле [17]

$$W = V_k \rho_k C_k (T_{\text{кон}} - T_{\text{св}}) K, \quad (4.2)$$

где V_k – объем капли металла, м³;

ρ_k – плотность металла, кг/м³;

C_k – удельная теплоемкость капли, Дж/(кг · К);

$T_{\text{кон}}$ – конечная температура капли, К;

$T_{\text{св}}$ – температура самовоспламенения горючего материала, К;

K – коэффициент, равный отношению тепла, отданного горючему веществу, к энергии, запасенной в капле, обычно принимаемый за 1.

Объем капли металла V_k вычисляется по формуле [17]

$$V_k = \frac{\pi \cdot d_k^3}{6} = 0,524 d_k^3, \quad (4.3)$$

где d_k – диаметр капли, м.

Конечная температура капли $T_{\text{кон}}$ вычисляется исходя из ее состояния после падения на горючую среду. В зависимости от продолжительности полета капли возможны три ее состояния: расплавленное, кристаллическое или твердое. Поэтому конечную температуру капли рассчитывают исходя из трех условий [17]:

1) время полета капли τ меньше времени ее полета в расплавленном состоянии τ_p , т. е. капля находится в жидком состоянии:

$$T_{\text{кон}} = T_0 + (T_H - T_0) \exp\left(-\frac{\alpha S_k}{C_p m_k} \tau\right), \quad (4.4)$$

где T_0 – температура окружающей среды, К;

T_H – температура капли в начале полета, К;

α – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м² · К);
 S_K – площадь поверхности капли, м²;
 C_p – удельная теплоемкость расплава металла, Дж/(кг · К);
 m_K – масса капли, кг;

2) капля находится в кристаллическом состоянии, т. е. $\tau_p \leq \tau \leq \tau_p + \tau_K$:

$$T_{\text{кон}} = T_{\text{пл}}, \quad (4.5)$$

где τ_K – время полета капли, в течении которого проходит ее кристаллизация, с;

$T_{\text{пл}}$ – температура плавления металла, К;

3) капля находится в твердом состоянии, т. е. $\tau \geq \tau_p + \tau_K$:

$$T_{\text{кон}} = T_0 + (T_H - T_0) \exp \left\{ -\frac{\alpha S_K}{C_K m_K} \left[\tau - (\tau_p + \tau_K) \right] \right\}, \quad (4.6)$$

где C_K – удельная теплоемкость металла, Дж/(кг · К).

Время полета капли в расплавленном состоянии τ_p рассчитывается по формуле [17]

$$\tau_p = \frac{C_p m_K}{\alpha S_K} \ln \frac{T_H - T_0}{T_{\text{пл}} - T_0}, \quad (4.7)$$

где C_p – удельная теплоемкость расплава металла, Дж/(кг · К);

m_K – масса капли, кг;

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

S_K – площадь поверхности капли, м²;

T_H – температура капли в начале полета, К;

$T_{\text{пл}}$ – температура плавления металла, К;

T_0 – температура окружающей среды.

Время полета капли, в течении которого происходит ее кристаллизация, определяется по формуле [17]

$$\tau_{\text{кр}} = \frac{m_{\text{к}} C_{\text{кр}}}{\alpha S_{\text{к}} (T_{\text{пл}} - T_0)}, \quad (4.8)$$

где $C_{\text{кр}}$ – удельная теплота кристаллизации металла, Дж/(кг · К).

Площадь поверхности капли $S_{\text{к}}$ и массу капли $m_{\text{к}}$ можно определить из выражений [17]:

$$S_{\text{к}} = 0,785 d_{\text{к}}^2, \quad (4.9)$$

$$m_{\text{к}} = V_{\text{к}} \rho_{\text{к}}, \quad (4.10)$$

где $\rho_{\text{к}}$ – плотность металла, кг/м³.

Для того чтобы определить коэффициент теплопередачи α , нужно произвести расчеты в следующей последовательности:

– вычислить число Рейнольдса Re [17]:

$$Re = \frac{\omega_{\text{к}} d_{\text{к}}}{\nu}, \quad (4.11)$$

где $\omega_{\text{к}}$ – средняя скорость полета капли металла при свободном падении, м/с;

ν – коэффициент кинетической вязкости воздуха при температуре 20 °С, (1/(м² с));

– вычислить критерий Нуссельта Nu [17]:

$$Nu = 0,62 Re^{0,5}; \quad (4.12)$$

– вычислить коэффициент теплопередачи α [17]:

$$\alpha = \frac{Nu \lambda_{\text{в}}}{d_{\text{к}}}, \quad (4.13)$$

где $\lambda_{\text{в}}$ – коэффициент теплопроводности воздуха, равный $22 \cdot 10^{-3}$, Вт/(м · К).

Среднюю скорость полета капли определяют из выражения [17]

$$\omega_{\text{к}} = 0,5 \sqrt{2gH}, \quad (4.14)$$

где g – ускорение свободного падения, равное 9,81 м/с²;

H – высота падения, м.

Искры статического электричества возникают под действием напряжения между двумя предметами (один из которых заземлен). Данная система представляет собой конденсатор, между обкладками которого накапливается энергия. Эта энергия и определяет энергию искры $W_{и}$ (Дж), ее можно определить по выражению [17]

$$W_{и} = 0,5CU^2, \quad (4.15)$$

где C – емкость конденсатора, Ф;

U – напряжение, измеряемое в реальных условиях производства между заряженным телом и землей, В.

Если энергия искры статического электричества больше минимальной энергии зажигания среды на 40 %, т. е. выполняется условие $W_{и} \geq 0,4W_{м.э.з}$, искры необходимо считать источниками зажигания.

Механические искры обычно возникают от удара и трения и представляют собой раскаленную частичку металла или камня. Размеры таких частиц обычно составляют до 0,5 мм, а их температура находится в пределах температуры плавления металла.

Количество теплоты W (Дж), отдаваемое механической искрой при охлаждении от начальной температуры $t_{н}$ до температуры самовоспламенения горючей среды $t_{св}$, определяется по формуле как и для электрических искр [17]:

$$W = V_k \rho_k C_k (t_{н} - t_{св}) K, \quad (4.16)$$

где V_k – объем капли металла, м³;

ρ_k – плотность металла, кг/м³;

C_k – удельная теплоемкость капли, Дж/(кг · К);

K – коэффициент, равный отношению тепла, отданного горючему веществу, к энергии, запасенной в капле, обычно принимаемый за 1.

Длительность остывания частицы металла τ вычисляется по формуле [17]

$$\tau = \frac{F_0}{\lambda_{и}} d_{и}^2 C_{и} \rho_{и}, \quad (4.17)$$

где F_0 – критерий Фурье;

$C_{и}$ – теплоемкость металла искры при температуре самовоспламенения горючего вещества, Дж/(кг · К);

$\rho_{и}$ – плотность металла искры при температуре самовоспламенения горючего вещества, кг/м^3 ;

$d_{и}$ – диаметр искры, м;

$\lambda_{и}$ – коэффициент теплопроводности металла искры при температуре самовоспламенения горючего вещества, $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$.

Критерий Фурье определяется по значениям относительной избыточной температуры $\Theta_{п}$ и критерию Био B_i по графикам, представленным на рис. 28.

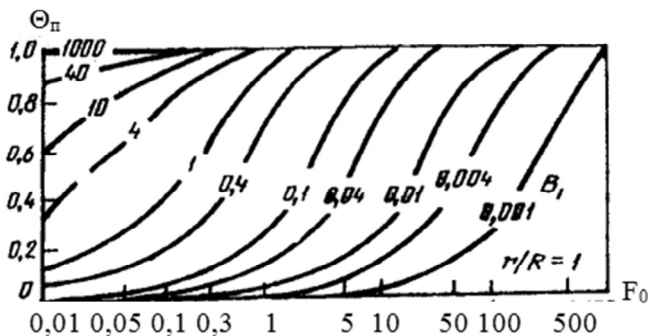


Рис. 28. Определение критерия Фурье

Значение относительной избыточной температуры $\Theta_{п}$ определяется по формуле [17]

$$\Theta_{п} = \frac{t_{н} - t_{св}}{t_{н} - t_{в}}, \quad (4.18)$$

где $t_{в}$ – температура воздуха, $^{\circ}\text{C}$;

$t_{н}$ – начальная температура искры, $^{\circ}\text{C}$;

$t_{св}$ – температура самовоспламенения горючей среды, $^{\circ}\text{C}$.

Критерий Био определяется по формуле [17]

$$B_i = \frac{\alpha d_{и}}{\lambda_{и}}, \quad (4.19)$$

где α – коэффициент теплоотдачи искры, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$;

$d_{и}$ – диаметр искры, м;

$\lambda_{и}$ – коэффициент теплопроводности металла искры при температуре самовоспламенения горючего вещества, Вт/(м · К).

Коэффициент теплоотдачи α вычисляется по формуле [17]

$$\alpha = 188\sqrt{\omega_{и}}, \quad (4.20)$$

где $\omega_{и}$ – скорость искры, м/с.

Скорость искры, образующейся при ударе свободно падающего тела, определяется по формуле [17]

$$\omega_{и} = \sqrt{2gH}, \quad (4.21)$$

а при ударе о вращающееся тело по формуле [17]

$$\omega_{и} = 2\pi nR, \quad (4.22)$$

где g – ускорение свободного падения, равное 9,81 м/с²;

H – высота падения, м;

n – частота вращения, с⁻¹;

R – радиус вращающегося тела, м.

Обычно скорость полета искр, образующихся при работе с ударным инструментом, принимается равной 16 м/с, а у высекаемых при ходьбе с обуви, подбитой металлическими набойками или металлическими гвоздями, – 12 м/с.

Открытое пламя вызывает опасность возгорания, которая обусловлена интенсивностью теплового воздействия, площадью воздействия, ориентацией пламени, периодичностью и временем воздействия пламени на горючие вещества. Например, интенсивность теплового потока пламени, возникающего при горении газовой горелки, свечи или спички, составляет 18–40 кВт/м², а при горении паяльной лампы 60–140 кВт/м². Температурные и временные характеристики некоторых источников тепла приведены в табл. 16 [17].

Интенсивность теплового воздействия открытого пламени $g_{п}$ (Вт/м²) определяется по формуле [17]

$$g_{п} = 5,7\varepsilon_{пр} \left[\left(\frac{T_{\Phi}}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_{св}}{100} \right)^4 \right] \Phi_{1\Phi}, \quad (4.23)$$

где $5,7$ – коэффициент излучения абсолютно черного тела, Вт/(м² · К⁴);
 $\varepsilon_{\text{пр}}$ – приведенная степень черноты системы;
 $T_{\text{ф}}$ – температура факела пламени, К;
 $T_{\text{св}}$ – температура горючего вещества, К;
 $\varphi_{1\text{ф}}$ – коэффициент облученности между излучающей и облучаемой поверхностями.

Таблица 16

Температурные и временные характеристики источников тепла

Наименование горящего вещества или пожароопасной операции	Температура пламени (тления или нагрева), °С	Время горения (тления), мин
Легковоспламеняющиеся и горючие жидкости	880	–
Древесина и лесопиломатериалы	1000	–
Природные и сжиженные газы	1200	–
Газовая сварка металла	3150	–
Газовая резка металла	1350	–
Тлеющая папироса	320–410	2–2,5
Тлеющая сигарета	420–460	26–30
Горящая спичка	600–640	0,33

Коэффициент облученности определяется размерами и формой поверхностей, а также их взаимным расположением и расстоянием между ними, т. е. является геометрическим параметром. Например, для двух бесконечно параллельных плоскостей $\varphi_{1\text{ф}} = 1$.

Приведенная степень черноты системы $\varepsilon_{\text{пр}}$ рассчитывается по формуле [17]

$$\varepsilon_{\text{пр}} = \left(\frac{1}{\varepsilon_{\text{ф}}} + \frac{1}{\varepsilon_{\text{в}}} - 1 \right), \quad (4.24)$$

где $\varepsilon_{\text{ф}}$ – степень черноты факела, равная 0,7 при горении дерева и 0,85 при горении нефтепродуктов;

$\varepsilon_{\text{в}}$ – степень черноты облучаемого тела, принимается по справочной литературе.

В табл. 17 приведены критические значения интенсивности облучения для некоторых веществ и материалов в зависимости от времени облучения [17].

Таблица 17

Критические значения интенсивности облучения

Материал	Минимальная интенсивность облучения, Вт/м ² , при продолжительности облучения, мин		
	3	5	15
Древесина (сосна влажностью 12 %)	18800	16900	13900
ДСП плотностью 417 кг/м ³	13900	11900	8300
Торф брикетный	31500	24400	13200
Торф кусковой	16600	14350	9800
Хлопок-волокно	11000	9700	7500
Слоистый пластик	21600	19100	15400
Стеклопластик	19400	18600	17400
Пергамин	22000	19750	17400
Резина	22600	19200	14800
Уголь	–	35000	35000

Искры пламени, возникающие, например, из печных труб, труб паровозов или при горении костра, опасны только при определенных размерах и температурах. Установлено, что чем меньше размер искры, тем при большей температуре она становится пожароопасной. Например, искра диаметром 2 мм становится пожароопасной при температуре около 1000 °С, при диаметре 3 мм – 800 °С, а при диаметре 5 мм – 600 °С.

Обычно диаметр искры, образовавшейся от открытого огня, составляет 3 мм. Скорость ее полета $\omega_{и}$ при этом рассчитывают по формуле [17]

$$\omega_{и} = \sqrt{0,5\omega_{в}^2 + 5H}, \quad (4.25)$$

где $\omega_{в}$ – скорость ветра, м/с;

H – высота трубы, м.

Длительность остывания такой искры вычисляют по формуле [17]

$$\tau = \frac{F_0}{\lambda_{и}} d_{и}^2 C_{и} \rho_{и}, \quad (4.26)$$

где F_0 – критерий Фурье;

$C_{и}$ – теплоемкость металла искры при температуре самовоспламенения горючего вещества, Дж/(кг · К);

$\rho_{и}$ – плотность металла искры при температуре самовоспламенения горючего вещества, кг/м³;

$d_{и}$ – диаметр искры, м;

$\lambda_{и}$ – коэффициент теплопроводности металла искры при температуре самовоспламенения горючего вещества, Вт/(м · К).

Нагрев веществ, отдельных узлов и поверхностей оборудования. Основными узлами и элементами технологического оборудования, где возникает максимальный нагрев поверхности материала, являются электропровода, электроконтакты, компрессоры и подшипники.

Нагрев электропроводов возникает при перегрузках в сети, и температуру нагрева жилы электропровода $t_{ж}$ при этом вычисляют по формуле [17]

$$t_{ж} = t_{ср.н} + \left(\frac{I_{ф}}{I_{доп}} \right)^2 (t_{ж.н} - t_{ср.н}), \quad (4.27)$$

где $t_{ср.н}$ – нормативная температура среды для прокладки провода, принимаемая в соответствии с правилами эксплуатации электрооборудования, °С;

$t_{ж.н}$ – нормативная температура жилы электропровода, °С;

$I_{ф}$ – фактический ток в проводе, А;

$I_{доп}$ – допустимый ток в проводнике, А.

Температура газа в компрессоре при сжатии ($T_{к}$) при отсутствии его охлаждения может повыситься до небезопасных значений; $T_{к}$ можно рассчитать по формуле [17]

$$T_{к} = T_{н} \left(\frac{P_{к}}{P_{н}} \right)^{(k-1)/k}, \quad (4.28)$$

где T_n – температура газа в начале сжатия, К;

P_k и P_n – давление газа в конце и начале сжатия, кг/м²;

k – показатель адиабаты, равный 1,67 для одноатомных газов и 1,4 для двухатомных.

Для многоатомных газов показатель адиабаты k рассчитывается по формуле [17]

$$k = \frac{C_p}{C_v}, \quad (4.29)$$

где C_p – изобарная удельная массовая теплоемкость газа, Дж/(кг · К);

C_v – изохорная удельная массовая теплоемкость газа, Дж/(кг · К).

Электрические контакты нагреваются при повышении переходных сопротивлений, например, при их загрязнении. Температуру нагрева контактов $t_{н.к}$ при этом определяют по формуле [17]

$$t_{н.к} = t_{ср} + \frac{P}{S\alpha_{общ}}(1 - e^{-\tau/\tau_k}), \quad (4.30)$$

где $t_{ср}$ – температура среды, °С;

S – площадь поверхности теплообмена, м²;

τ – время, с;

τ_k – постоянная времени нагрева контактов, с;

P – электрическая мощность, выделяющаяся в контактных переходах, Вт;

$\alpha_{общ}$ – общий коэффициент теплоотдачи, Вт/(м² · К).

Максимальную температуру нагрева электрические контакты приобретают через время

$$\tau \approx 5\tau_k. \quad (4.31)$$

Электрическую мощность P , выделяющуюся на контактах, рассчитывают по формуле [17]

$$P = I \cdot \sum_{i=1}^n U_i, \quad (4.32)$$

где I – ток в сети, А;

U_i – падение напряжения в i -й паре контактной пары в электрическом контакте, В;

N – количество контактных пар в контакте.

В табл. 18 приведены значения падения напряжений на контактных парах U_i для деталей из некоторых материалов.

Таблица 18

Значения падения напряжений на контактных парах U_i

Материал	Алюминий	Графит	Латунь	Медь	Сталь
Алюминий	0,28	–	–	–	–
Графит	3,0	3,0	–	–	–
Латунь	0,63	2,4	0,54	–	–
Медь	0,65	3,0	0,60	0,65	–
Сталь	1,4	1,6	2,1	3,0	2,5

Коэффициент теплообмена $\alpha_{\text{общ}}$ рассчитывают в зависимости от температуры контактов по формулам [17]:

при $t_{\text{н.к}} \leq 60$ °С

$$\alpha_{\text{общ}} = 4,07 \sqrt[3]{t_{\text{н.к}} - t_{\text{ср}}}; \quad (4.33)$$

при $t_{\text{н.к}} > 60$ °С

$$\alpha_{\text{общ}} = 11,63 e^{0,0023 t_{\text{н.к}}}. \quad (4.34)$$

Постоянная времени нагрева контактов $\tau_{\text{к}}$ рассчитывается по формуле [17]

$$\tau_{\text{к}} = \frac{Cm}{S\alpha_{\text{общ}}}, \quad (4.35)$$

где C – удельная массовая теплоемкость металла контактов, Дж/(кг · К);

m – масса контактов, кг.

Порядок вычисления температуры нагрева контактов $t_{\text{н.к}}$ следующий.

1. Для заданной температуры $t_{н.к}$ определяют общий коэффициент теплоотдачи $\alpha_{общ}$ и удельную массовую теплоемкость металла контактов C , а затем вычисляют $t_{н.к}$ по формуле [17]

$$t_{н.к} = t_{ср} + \frac{P}{S\alpha_{общ}}(1 - e^{-\tau/\tau_k}), \quad (4.36)$$

где $t_{ср}$ – температура среды, °С;

S – площадь поверхности теплообмена, м²;

τ – время, с;

τ_k – постоянная времени нагрева контактов, с;

P – электрическая мощность, выделяющаяся в контактных переходах, Вт;

$\alpha_{общ}$ – общий коэффициент теплоотдачи, Вт/(м² · К).

2. Если выбранное и вычисленное значения $t_{н.к}$ отличаются друг от друга более чем на 5 %, необходимо повторить вычисления.

Подшипники скольжения при отсутствии смазки и без принудительного охлаждения могут нагреться до температуры $t_{п.с}$, значения которой рассчитываются по формуле [17]

$$t_{п.с} = t_{ср} + \frac{\alpha}{\alpha_{общ}S}(1 - e^{-\tau/\tau_n}), \quad (4.37)$$

где $t_{ср}$ – температура среды, °С;

α – коэффициент мощности, Вт;

$\alpha_{общ}$ – общий коэффициент теплоотдачи, Вт/(м² · К);

S – площадь поверхности теплообмена подшипника, т. е. поверхность, омываемая воздухом, м²;

τ – время работы подшипника, т. е. время его нагрева до заданной температуры, с;

τ_n – постоянная времени нагрева подшипника, с.

Коэффициент мощности α определяют из выражения [17]

$$\alpha = 0,44fNdn, \quad (4.38)$$

где f – коэффициент трения скольжения (табл. 19);
 N – сила, действующая на подшипник, кг;
 d – диаметр шипа вала, м;
 n – частота вращения вала, мин⁻¹.

Таблица 19

**Значения коэффициента трения f при граничном трении
для стального вала по подшипникам из различных материалов**

Материал подшипника	f
Серый чугун	0,15–0,20
Антифрикционный чугун	0,12–0,15
Бронза	0,10–0,15
Баббитовая заливка	0,07–0,12
Сплав АСМ	0,10–0,15
Текстолит	0,15–0,25
Полиамиды	0,15–0,20
Дерево	0,20–0,30
Пластифицированная древесина и древеснослоистые пластики	0,15–0,25
Бронзографит	0,08–0,12
Железографит	0,10–0,15
Сталь со слоем сульфид молибдена MoS ₂	0,08–0,15
Металлический вкладыш со слоем фторопласта	0,04–0,08

Постоянную времени нагрева подшипника τ_n определяют по формуле [17]

$$\tau_n = \frac{mC}{\alpha_{\text{общ}} S_m}, \quad (4.39)$$

где m – масса подшипника, кг;

C – удельная массовая теплоемкость металла, Дж/(кг · К), (табл. 20);

S_m – площадь поверхности подшипника, м².

Время нагрева подшипника до заданной температуры τ рассчитывается по формуле [17]

$$\tau = \tau_n \ln \left[\frac{\alpha}{\alpha - \alpha_{\text{общ}} S(t_{\text{п.с}} - t_{\text{ср}})} \right]. \quad (4.40)$$

Удельная теплоемкость металлов С

Металл	Температура, °С	Удельная теплоемкость, кДж/(кг · К)
Алюминий	0–200	0,92
Вольфрам	0–1600	0,15
Железо	0–100	0,46
Железо	0–500	0,54
Золото	0–500	0,13
Иридий	0–1000	0,15
Магний	0–500	1,10
Медь	0–500	0,40
Никель	0–300	0,50
Олово	0–200	0,23
Платина	0–500	0,14
Свинец	0–300	0,14
Серебро	0–500	0,25
Сталь	50–300	0,50
Цинк	0–300	0,40
Чугун	0–200	0,54

Практика показывает, что за время $\tau = 5\tau_{\text{п}}$ подшипник разогревается до максимальной температуры t_{max} , значение которой можно определить по формуле [17]

$$t_{\text{max}} \approx t_{\text{ср}} + \frac{\alpha}{\alpha_{\text{общ}} S}, \quad (4.41)$$

где общий коэффициент теплоотдачи $\alpha_{\text{общ}}$ в зависимости от температуры рассчитывают по формулам (4.33) и (4.34) [17].

4.2. Концентрационные пределы воспламенения

Для определения концентрационных пределов воспламенения необходимо знать значение так называемого *стехиометрического коэффициента* β , показывающего минимальное количество окислителя, необходимое для полного сгорания горючего вещества.

Коэффициент β равен числу молей кислорода, приходящихся на один моль горючего вещества при его полном сгорании, и рассчитывается по формуле [1]

$$\beta = m_c + m_s + \frac{m_H - m_X}{4} + 2,5m_p - \frac{m_o}{2}, \quad (4.42)$$

где m_c, m_s, m_H, m_p, m_o – число атомов углерода, серы, водорода, фосфора и кислорода в молекуле соединения;

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

Существует несколько методов ориентировочного расчета концентрационных пределов воспламенения. Наиболее простым является метод, основанный на формуле В.П. Монахова [1]:

$$\varphi_{\Pi} = \frac{100}{\alpha_M \beta + B_M}, \quad (4.43)$$

где φ_{Π} – верхний или нижний концентрационный предел воспламенения;

α_M и B_M – универсальные константы, значения которых приведены в табл. 21

Т а б л и ц а 21

Значения универсальных констант α_M и B_M

При вычислении	α_M	B_M
нижнего концентрационного предела φ_{Π}	8,684	4,679
нижнего концентрационного предела φ_{Π} при $\beta < 7,5$	1,550	0,560
при $\beta \geq 7,5$	0,768	0,554

Расчет нижнего концентрационного предела воспламенения

Нижний концентрационный предел воспламенения веществ, молекулы которых состоят из атомов углерода, водорода, кислорода, серы,

кремния, фосфора, хлора и фтора, ориентировочно можно рассчитать через стандартную теплоту образования вещества по формуле [30]

$$\Phi_H = \frac{100}{1 + h_f \Delta H_f^0 + \sum_{j=1}^n h_j m_j + \sum_{s=1}^q h_s m_s}, \quad (4.44)$$

где h_f – коэффициент при теплоте образования газа, моль/кДж (табл. 22 или 23);

ΔH_f^0 – стандартная теплота образования вещества в газообразном состоянии при температуре 25 °С, кДж/моль;

h_j, h_s – коэффициенты соответственно j -го элемента и число s -й структурной группы, влияющих на нижний предел воспламенения (табл. 22 или 23);

m_j, m_s – число атомов j -го элемента и число s -х структурных групп в молекуле вещества;

n, q – обозначение числа химических элементов и типов структурных групп в молекуле вещества, влияющих на нижний предел воспламенения.

Т а б л и ц а 22

Значения коэффициентов h_j и h_f для веществ, состоящих из атомов С, Н, О, N, S, Si, P, F, Cl

h_j	Значение	h_j	Значение
h_f , моль/кДж	0,0399	h_S	10,602
h_C	3,929	h_{Si}	34,352
h_H	4,476	h_P	27,944
h_O	-0,522	h_F	5,283
h_N	-0,494	h_{Cl}	-1,767

Коэффициенты h_f , h_j и h_s имеют различные значения в зависимости от состава горючего вещества и в зависимости от температуры среды. Например, для расчета нижнего концентрационного предела воспламенения индивидуальных веществ, молекулы которых состоят из атомов С, Н, О, N, S, Si, P, F, Cl, при начальной температуре 25 °С

значения коэффициентов h_f и h_j выбираются из табл. 22, а значения h_s из табл. 23 [30].

Таблица 23

Значения коэффициентов h_j , h_s и h_f для веществ, состоящих из томов С, Н, О, N, Cl

h_j					h_s		h_f , моль/кДж
h_C	h_H	h_O	h_N	h_{Cl}	$h_{C=C}$	h_{C-C}	
9,134	2,612	-0,522	-0,494	-3,57	7,88	6,50	0,0246

Для индивидуальных веществ, состоящих из атомов С, Н, О, N и Cl, нижний концентрационный предел воспламенения при начальной температуре 25 °С рассчитывается по значениям коэффициентов h_f , h_j и h_s , приведенным в табл. 23 [30].

Относительное среднее квадратическое отклонение расчета значения нижнего концентрационного предела по данной формуле (4.44) со значениями коэффициентов из табл. 22 и 23 составляет порядка 9 %. Снизить отклонение до 6 % позволяет расчет φ_H , также произведенный по формуле (4.44), но со значениями h_j , учитывающими классы органических соединений и взятыми из табл. 24, при этом h_s считается равным нулю [30].

Таблица 24

Значения коэффициентов h_j для различных классов органических соединений

Классы соединений	h_f моль/кДж	h_C	h_H	h_O	h_N	h_{Cl}
Алканы	0,0399	3,919	4,483	—	—	—
Алифатические спирты	0,0432	4,287	4,889	-0,522	—	—
Олефины	0,0419	4,141	4,727	—	—	—
Ароматические углеводороды	0,0489	4,904	5,569	—	—	—
Хлорсодержащие углеводороды	0,0399	3,919	4,483	—	—	-0,586
Амины	0,0360	3,501	4,006	—	-0,494	—
Сложные эфиры	0,0510	5,161	5,830	-0,522	—	—
Простые эфиры	0,0415	4,113	4,679	-0,522	—	—
Кетоны	0,0453	4,534	5,142	-0,522	—	—
Альдегиды	0,0490	4,936	5,583	-0,522	—	—
Алифатические кислоты	0,0549	6,087	6,847	-0,522	—	—

Для элементоорганических соединений, в которых углерод непосредственно связан с атомами бора, кремния и металлов, нижний концентрационный предел воспламенения рассчитывается по формуле [30]

$$\varphi_H = \frac{100}{\sum_{j=1}^m h_j m_j}, \quad (4.45)$$

где коэффициенты j -го элемента h_j выбираются из табл. 25

Т а б л и ц а 25

Значения коэффициентов h_j для элементоорганических соединений

h_j	Значение	h_j	Значение
h_C	10,1	h_{Cl}	-1,0
h_H	1,5	h_S	10,9
h_O	-2,2	h_{Si}	1,3
h_N	0,8		
h_F	-2,6 ¹ -4,2 ²	h_y	0 ³
h_{Bz}	0 ³	$h_{C=C}$	16,84

Примечания.

¹ При $m_H \geq m_F$

² При $m_H < m_F$

³ При наличии в молекуле горючего вещества атомов B_z числитель формулы (4.45) имеет вид: $88,3 + 226 m_{Bz}/m_C$, а при наличии атомов йода числитель рассчитывается как $88,3 + 226 m_I/m_C$.

Более упрощенная формула для расчета нижнего концентрационного предела воспламенения веществ, молекулы которых состоят из атомов С, Н, О, N и Cl при начальной температуре 25 °С с относительным средним квадратическим отклонением не более 9 %, имеет вид [30]

$$\varphi_H = \frac{1100}{\sum h_S m_S}, \quad (4.46)$$

где h_S – коэффициент s -й структурной группы в молекуле горючего вещества (табл. 26);

m_S – число s -х структурных групп.

Значения коэффициентов h_s

Структурная группа	h_s	Структурная группа	h_s
C – H	49,2	C – N	25,0
C – C	41,2	N – H	20,9
C = C	122,1	C – Cl	7,8
C – O	10,9	N – N	152,2
C = O	34,3		
O – H	5,7		

Расчет верхнего концентрационного предела воспламенения

По аналогии с расчетом нижнего концентрационного предела верхний предел также можно рассчитать через стехиометрический коэффициент β , который определяется из выражения [30]

$$\beta = m_C + 0,25(m_H - m_{Cl}) - 0,5m_O. \quad (4.47)$$

В зависимости от величины β верхний концентрационный предел для индивидуальных горючих веществ, состоящих из атомов C, H, O, N и Cl, рассчитывается с относительным средним квадратическим отклонением 13–16 % по следующим формулам:

при $\beta \leq 8$

$$\varphi_B = \frac{100}{\left(\sum_{j=1}^n h_j m_j + \sum_{s=1}^q q_s \right)}; \quad (4.48)$$

при $\beta > 8$

$$\varphi_H = \frac{100}{0,768\beta + 6,554}, \quad (4.49)$$

где h_j , q_s – постоянные коэффициенты, характеризующие структурные особенности горючего вещества (табл. 27 и 28);

m_j – количество связей j -го типа;

m_C , m_H , m_{Cl} , m_O – число атомов углерода, водорода, хлора и кислорода в молекуле горючего вещества.


Таблица 27

Значения коэффициента h_j в формуле (4.48)

Связь	h_j	Связь	h_j
C – H	1,39	C – Cl	0,71
C – C	-0,84	C – N	-1,77
C = C	0,24	N – H	0,69
C – O	-1,40	N ≡ C	2,07
C = O	1,31	C ≡ C	1,93
O – H	1,25	C – C	0,89

Таблица 28

Значения коэффициента q_s в формуле (4.48)

Структурная группа	q_s
CHO	-1,47
Цикл неароматический	$9/m_C$
	1,11

Расчет концентрационных пределов воспламенения для смесей горючих веществ при температуре 25 °С

Данный метод предназначен для расчета концентрационных пределов воспламенения смесей тех горючих веществ, которые не вступают в химическую реакцию между собой при начальной температуре 25 °С. Еще одним допущением данного метода является то, что объемная концентрация молекулярного водорода, входящего в состав данной смеси, не должна превышать 75 %. С учетом перечисленных выше условий верхний и нижний концентрационные пределы воспламенения смеси с относительным средним квадратическим отклонением не более 30 % рассчитываются по формуле [30]

$$\varphi_n = \frac{\sum_{k=1}^n \varphi_k}{\sum_{k=1}^n \frac{\varphi_k}{\varphi_{nk}}}, \quad (4.50)$$

где φ_{nk} – концентрационный предел воспламенения k -го горючего компонента, %;

φ_k – концентрация k -го горючего компонента смеси, %;
 n – число горючих компонентов смеси.

Расчет концентрационных пределов воспламенения смесей горючих и негорючих веществ при температуре 25 °С

Данный расчет применим только в том случае, когда компоненты смеси, состоящие из атомов С, Н, О и N, при температуре 25 °С не вступают между собой в химическую реакцию, а негорючими компонентами смеси являются водяной пар, двуокись углерода и азот, т. е. флегматизаторы реакции горения. Объем молярного водорода среди горючих компонентов смеси также не должен превышать 75 %. Относительная погрешность при данном расчете составляет 30 %.

Нижний концентрационный предел в процентах рассчитывается по формуле [30]

$$\varphi_{\text{н}} = \frac{100}{1 + v_B}, \quad (4.51)$$

где v_B – количество молей воздуха, приходящихся на 1 моль смеси, определяется по формуле

$$v_B = \sum_k^n \frac{\varphi_k}{\varphi_{\text{нк}}} - \frac{\sum_{k=1}^n \varphi_k - \sum_{j=1}^m \varphi_j c_j}{100}, \quad (4.52)$$

где φ_k – концентрация k -го горючего элемента смеси, %;

$\varphi_{\text{нк}}$ – нижний предел воспламенения k -го горючего элемента смеси, %;

φ_j – концентрация j -го негорючего компонента смеси, %;

c_j – коэффициент, j -го негорючего компонента смеси (табл. 29);

n – число горючих компонентов смеси;

m – число негорючих компонентов смеси.

Т а б л и ц а 29

Значения коэффициента c_j

Флегматизаторы	Формула вещества	c_j
Азот	N ₂	0,988
Двуокись углерода	CO ₂	1,590
Водяной пар	H ₂ O	1,247

Верхний концентрационный предел рассчитывается в процентах, его можно определить по формуле [30]

$$\varphi_{\text{В}} = \frac{\sum_{k=1}^n \varphi_k + \sum_{j=1}^m \varphi_j}{\sum_{k=1}^n \frac{\varphi_k}{\varphi_{\text{ВК}}} + \sum_{j=1}^m \frac{\varphi_j}{\varphi_{\text{В}j}}}, \quad (4.53)$$

где φ_k – концентрация k -го горючего компонента смеси, %;

φ_j – концентрация j -го негорючего компонента смеси, %;

$\varphi_{\text{ВК}}$ – верхний концентрационный предел воспламенения k -го горючего компонента смеси, %;

$\varphi_{\text{В}j}$ – верхний условный концентрационный предел воспламенения j -го негорючего компонента смеси, %;

n – число горючих компонентов смеси;

m – число негорючих компонентов смеси.

Величину верхнего предела каждого из негорючих компонентов смеси $\varphi'_{\text{В}}$ можно определить по выражению [30]

$$\varphi'_{\text{В}} = \frac{\varphi_{\text{Ф}}}{\left(1 - \frac{\sum_{k=1}^n \frac{\varphi_k}{\varphi_{\text{ВК}}}}{\sum_{k=1}^m \frac{\varphi_k}{\varphi_{\text{НК}}}} \right) (1 - k_{\text{Ф}})}, \quad (4.54)$$

где $\varphi_{\text{Ф}}$ – минимальная флегматизирующая концентрация инертного негорючего материала, %;

$\varphi_{\text{ВК}}$ – верхний концентрационный предел k -го горючего компонента смеси, %;

$\varphi_{\text{НК}}$ – нижний концентрационный предел k -го горючего компонента смеси, %;

n – число горючих компонентов смеси;

m – число негорючих компонентов смеси;

$k_{\text{Ф}}$ – коэффициент флегматизации.

Значения коэффициента флегматизации k_{ϕ} для смесей, в которых отсутствует окись углерода, молярный водород и уксусная кислота, определяется по данным табл. 30.

Т а б л и ц а 30

Значения коэффициента k_{ϕ}

Флегматизатор	k_{ϕ} при флегматизации		
	органических веществ	молекулярного водорода	окси углерода
Азот	0,100	0,003	0,020
Двуокись углерода	0,190	0,018	0,096
Водяной пар	0,160	–	–

Для остальных смесей k_{ϕ} рассчитывается по формуле [30]

$$k_{\phi} = \frac{\sum_{k=1}^n \varphi_k}{\sum_{k=1}^n \frac{\varphi_k}{k_{\phi k}}}, \quad (4.55)$$

где $k_{\phi k}$ – коэффициент флегматизации k -го горючего компонента смеси данным флегматизатором.

ГЛАВА 5

МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ

Для того чтобы правильно оценить вероятность возникновения пожара, необходимо рассчитывать материальный баланс процессов горения, т. е. определять количество воздуха, необходимое для горения, а также количество и состав продуктов сгорания.

Исходные вещества вступают в химические вещества и образуют новые продукты в определенных так называемых стехиометрических соотношениях, определяемых законом кратных отношений Дальтона. Согласно этому закону, составляющие горючих веществ реагируют с кислородом только в определенном количественном соотношении. При этом расход кислорода, а также количество продуктов сгорания определяется из стехиометрического уравнения горения, записанного для одного моля каждого горючего составляющего.

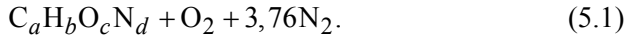
5.1. Составление уравнения реакции горения

Для определения материального баланса процесса горения необходимо составлять уравнения реакции окисления либо для элементов, входящих в состав горючего вещества, либо для конкретных химических соединений.

При составлении уравнения реакции горения необходимо, чтобы количество горючего вещества и участвующего в реакции воздуха в левой части уравнения было равно количеству образовавшихся продуктов сгорания.

Огромное количество горючих веществ и материалов может определяться общей формулой $C_aH_bO_cN_d$, где индексы a , b , c и d показывают количество атомов углерода, водорода, кислорода и азота в моле-

куле горючего. Так как основными компонентами воздуха являются кислород и азот, объемное процентное соотношение которых в воздухе составляет 21 и 79 % соответственно (табл. 31), левая часть уравнения может быть представлена в виде



Т а б л и ц а 31

Характеристики воздуха при нормальных условиях [9]

Газ	Состав		Относительная молярная масса M	Плотность газовой фазы ρ , кг/м ³	Удельная газовая постоянная R , Дж/(кг · К)	Молярный объем V_M , м ³ /кмоль
	масса, %	объем, %				
Кислород	23,3	21	32,00	1,429	259,7	22,393
Азот	76,7	79	28,013	1,251	296,65	22,395
Воздух	23,3 O ₂ 76,7 N ₂	21 O ₂ 79 N ₂	28,96	1,293	281,53	22,398

Коэффициент 3,76 перед азотом рассчитывается из объемного соотношения азота и кислорода в воздухе:

$$\frac{\varphi_N}{\varphi_O} = \frac{79 \%}{21 \%} = 3,76, \quad (5.2)$$

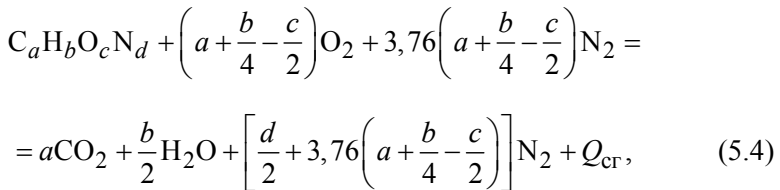
где φ_N , φ_O – объемное содержание азота и кислорода в окислительной среде.

Продукты сгорания реакции определяются из состава горючего вещества. Например, при полном сгорании углерода образуется углекислый газ CO₂, а водород превращается в водяные пары H₂O. Азот полностью переходит в продукты сгорания, так как не принимает участия в процессе горения. Кислород выделяется в виде соединений с другими компонентами горючего, например, CO₂ и H₂O. Хлор выделяется только в виде хлористого водорода HCl, а сера в виде SO₂. Кроме этого, нельзя забывать, что сгорание вещества может происходить не только за счет кислорода воздуха, но и за счет кислорода, входящего в состав других веществ, например, азотной кислоты или бертолетовой соли.

Следовательно, правая часть уравнения без учета согласующих элементов принимает вид



Согласующие элементы определяются из закона сохранения масс, по которому масса вещества, вступающего в реакцию, должна быть равна массе веществ, полученных в ходе реакции. Следовательно, число атомов каждого элемента в левой части должно быть равно количеству атомов этого же элемента в правой части и независимо от того, в состав какого соединения этот элемент входит. В общем виде уравнение реакции горения с учетом сказанного выше принимает вид [19]:

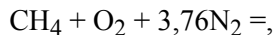


где Q_{cr} – тепловая энергия, выделяющаяся в ходе данной реакции.

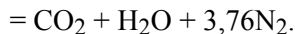
В уравнении (5.4) расчет ведется на один моль горючего вещества, при этом в уравнении реакции перед горючим веществом коэффициент не ставят, а это приводит к тому, что в некоторых уравнениях перед кислородом и другими веществами могут появиться дробные коэффициенты.

Рассмотрим порядок составления уравнения на примере реакции горения метана в воздухе.

Исходя из объемного состава, на один объем кислорода в воздухе приходится 3,76 объема азота, а состав воздуха можно представить в виде O_2 плюс $3,76N_2$. В этом случае левая часть уравнения реакции горения метана в воздухе будет иметь вид

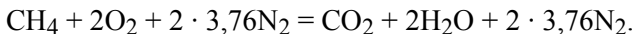


а правую часть уравнения нужно записать как



Далее необходимо найти коэффициенты перед химическими формулами. Известно, что сумма масс всех веществ, вступающих в реакцию горения, равна массе всех продуктов сгорания, т. е. число атомов одного и того же элемента в обеих частях уравнения должно быть одинаково, независимо от того, в состав какого вещества этот элемент входит. Для этого сначала уравнивают число атомов углерода, затем

водорода и последним – число атомов кислорода. При этом множитель перед коэффициентом у молекулы азота должен быть всегда равен коэффициенту перед кислородом. Тогда уравнение примет вид [6]



При такой записи уравнения реакции горения метана на воздухе в левой и правой его части записано по 1 атому углерода, по 4 атома водорода и по 4 атома кислорода.

5.2. Расчет количества воздуха, необходимого для горения веществ

Минимальное количество воздуха $V_{\text{в}}^0$, необходимое для полного сгорания единицы объема или единицы массы любого горючего вещества, называется *теоретически необходимым*. Данные о значениях $V_{\text{в}}^0$ для некоторых различных по своему агрегатному состоянию горючих веществ приведены в табл. 32 [6].

Таблица 32

Среднее количество воздуха, теоретически необходимое для полного сгорания веществ

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

Данные значения приведены для нормальных условий, т. е. для температуры 0 °С и давления 101,3 кПа.

Расчетные формулы

Массовое соотношение азота и кислорода в воздухе составляет 23,3 % O₂ и 76,7 % N₂. Его можно определить исходя из выражения

$$\frac{\varphi_N M_N}{\varphi_O M_O} = \frac{79 \cdot 28}{21 \cdot 32} = 3,29, \quad (5.5)$$

где M_O и M_N – молекулярные массы соответственно кислорода и азота.

Для определения M_O и M_N необходимо воспользоваться табл. 33, в которой приведены значения молекулярных масс основных компонентов топлив (как органических, так и углеводородных) [9].

Т а б л и ц а 33

Относительные молекулярные массы веществ

Вещество	O ₂	C	H ₂	S	Fe	Al	N	Mg	Воздух
M	32	12	2	32	56	27	14	24	24

Для удобства расчетов количества теоретически необходимого воздуха горючие вещества разделяют на три типа:

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

Формулы для расчетов V_B^0 приведены в табл. 34 [31].

Для определения объема воздуха при горении в условиях, отличных от нормальных, пользуются уравнением состояния идеальных газов:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_1 V_1}{T_1}, \quad (5.6)$$

где P_0 – нормальное давление, Па;

T_0 – нормальная температура, К;

V_0 – объем воздуха при нормальных условиях, м³;

P_1, V_1, T_1 – соответственно давление, объем и температура воздуха, характеризующие заданные условия горения.

Формулы для расчетов V_B^0

Типы горючего вещества	Расчетные формулы
Индивидуальное вещество	$V_B^0 = \frac{n_{O_2} + n_{N_2}}{n_{\Gamma}} \quad (1)$ $V_B^0 = \frac{(n_{O_2} + n_{N_2})V_O}{n_{\Gamma} \cdot M_{\Gamma}} \quad (2)$
Вещество сложного состава	$V_B^0 = 0,269 \left(\frac{C}{3} + H + \frac{S-O}{8} \right) \quad (3)$
Смесь газов	$V_B^0 = \frac{\sum \varphi_{\Gamma i} n_{O_i} - \varphi_O}{21} \quad (4)$

Примечание. V_B^0 – теоретическое количество воздуха; n_O, n_N, n_{Γ} – количество кислорода, азота и горючего, полученного из уравнения химической реакции, кмоль; M_{Γ} – молекулярная масса горючего; V_O – объем 1 киломоля газа при нормальных условиях, равный $22,4 \text{ м}^3$; C, H, S, O – массовое содержание соответствующих элементов в составе горючего, %; $\varphi_{\Gamma i}$ – концентрация i -го горючего компонента, % об; φ_O – концентрация кислорода в составе горючего, % об; n_{O_i} – количество кислорода, необходимое для окисления одного кмоль i -го горючего компонента, кмоль.

То есть формула для расчетов объема воздуха, теоретически необходимого для полного сгорания, примет вид

$$V_1 = \frac{P_0 V_0 T_1}{P_1 T_0}. \quad (5.7)$$

Практическое количество воздуха V_B – объем воздуха, фактически поступивший в зону горения. Отношение практического объема воздуха к теоретическому объему называется коэффициентом избытка воздуха α :

$$\alpha = \frac{V_B}{V_B^0}. \quad (5.8)$$

Разность между практическим и теоретическим объемами воздуха называется избытком воздуха ΔV_B :

$$\Delta V_B = V_B - V_B^0. \quad (5.9)$$

Из уравнений (5.8) и (5.9) следует, что

$$\Delta V_B = (\alpha - 1). \quad (5.10)$$

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

$$\alpha = 1 + \frac{\varphi_O V_{\text{ПГ}}^O}{V_B^O (21 - \varphi_O)}, \quad (5.11)$$

где φ_O – концентрация кислорода в продуктах горения, % об.;

$V_{\text{ПГ}}^O$ – теоретический объем продуктов горения.

Для веществ, у которых объем продуктов горения равен объему израсходованного воздуха (например, углерод), формула (5.11) упрощается:

$$\alpha = \frac{21}{(21 - \varphi_O)}. \quad (5.12)$$

В случае образования продуктов неполного сгорания (CO , H_2 , CH_4 , и др.) формула (5.12) приобретает вид

$$\alpha = \frac{21}{(21 - \varphi_O + 0,5\varphi_{\text{CO}} + 0,5\varphi_{\text{H}_2} + 2\varphi_{\text{CH}_4})}, \quad (5.13)$$

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

Если содержание кислорода в окислительной среде отличается от содержания его в воздухе, то формулу (5.11) можно записать в виде

$$\alpha = 1 + \frac{\varphi_O V_{\text{ПГ}}^O}{V_{\text{ПГ}}^O (\varphi_O^0 - \varphi_O)} \quad (5.14)$$

и соответственно формулу (5.13) в виде

$$\alpha = \frac{\varphi_{\text{O}}^0}{(\varphi_{\text{O}}^0 - \varphi_{\text{O}})}, \quad (5.15)$$

где φ_{O}^0 – исходное содержание кислорода в окислительной среде, % об.;

$V_{\text{III}}^{\text{O}}$ – теоретический объем окислительной среды.

Помимо определения количества кислорода в пожарно-технических расчетах часто требуется определить массу воздуха, необходимого для горения. Для этого достаточно воспользоваться формулой

$$m_{\text{B}} = V_{\text{B}} \times \rho_{\text{B}}, \quad (5.16)$$

где ρ_{B} – плотность воздуха, кг/м³.

Очевидно, что, зная состав воздуха (табл. 31) и уравнение идеального газа, можно легко определить:

$$\rho_{\text{B}} = \frac{\varphi_{\text{N}} M_{\text{N}} + \varphi_{\text{O}} M_{\text{O}}}{V_0} \frac{PT_0}{P_0 T}. \quad (5.17)$$

После подстановки постоянных значений в формулу (5.15) получим

$$\rho_{\text{B}} = 3,47 \cdot 10^{-3} \frac{P}{T}, \quad (5.18)$$

где P – атмосферное давление, Па; T – температура воздуха, К.

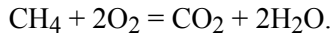
5.3. Расчет количества и состава продуктов горения

Данный расчет необходим потому, что, зная количество и состав продуктов горения, можно определить важнейшие характеристики процесса горения: температуру горения, температуру взрыва и давление при взрыве. Порядок расчета выбирается в зависимости от состава горючего вещества

Расчет количества и состава продуктов горения простых химических соединений

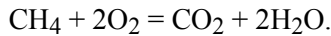
Если горючее вещество любого агрегатного состояния представляет собой определенный химический элемент или соединение, то для него можно составить уравнение химической реакции горения и опре-

делить состав и содержание продуктов полного сгорания. Например, уравнение горения метана имеет вид



Следовательно, при полном сгорании метана образуется углекислый газ CO_2 и пары воды H_2O . Если подставить в это уравнение значения молекулярных масс входящих в него элементов, можно определить массу продуктов сгорания, образующихся при полном сгорании 1 кг исходного вещества. Например,

$$16 + 64 = 44 + 36;$$



Разделив молекулярную массу продуктов сгорания на молекулярную массу исходного продукта, в данном случае метана, получаем, что при полном сгорании каждого килограмма метана образуется следующее количество каждого продукта сгорания:

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{44}{16} = 2,75 \text{ кг};$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{36}{16} = 2,25 \text{ кг}.$$

Далее по известной плотности углекислого газа и паров воды определяется и объем продуктов сгорания 1 кг метана:

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{\rho_{\text{CO}_2}} = \frac{2,75}{1,977} = 1,39 \text{ м}^3;$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2,25}{0,804} = 2,8 \text{ м}^3.$$

Таким образом, при полном сгорании 1 кг метана при нормальных физических условиях образуется $1,39 \text{ м}^3$ углекислого газа и $2,8 \text{ м}^3$ водяного пара.

Расчет количества и состава продуктов горения смеси газов

Состав и количество продуктов полного сгорания смеси газов также определяется с помощью уравнений реакции горения входящих в смесь компонентов.

Так, например, колошниковый газ состоит из смеси газов, состав и процентное содержание которых приведены в табл. 35.

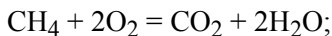
Т а б л и ц а 35

Состав колошникового газа

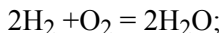
Газ	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	N ₂	O ₂
Содержание, объем, %	12	25	1	2	60	1

В реакции горения участвуют только угарный газ CO, метан CH₄ и водород H. Уравнения реакции горения входящих в смесь газов имеют вид:

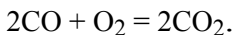
– для горения метана



– для горения водорода



– для горения угарного газа



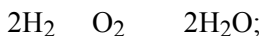
Подставив в уравнения значения молярных масс входящих в них элементов, можно рассчитать массу продуктов сгорания 1 кг каждого компонента смеси. Так уравнение для горения метана примет вид

$$16 \text{ кг} + 64 \text{ кг} = 44 \text{ кг} + 36 \text{ кг};$$



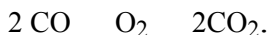
– для горения водорода

$$4 \text{ кг} + 32 \text{ кг} = 36 \text{ кг},$$



– для горения угарного газа

$$56 \text{ кг} + 32 \text{ кг} = 88 \text{ кг},$$



Тогда масса продуктов полного сгорания 1 кг каждого компонента смеси составит:

– для горения метана

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{44}{16} = 2,75 \text{ кг};$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{36}{16} = 2,25 \text{ кг};$$

– для горения водорода

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{36}{4} = 9 \text{ кг};$$

– для горения угарного газа

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{88}{56} = 1,57 \text{ кг}.$$

По известной плотности каждого компонента газовой смеси определяется объем продуктов сгорания 1 кг данного компонента:

– для горения метана

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{\rho_{\text{CO}_2}} = \frac{2,75}{1,977} = 1,39 \text{ м}^3;$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2,25}{0,804} = 2,8 \text{ м}^3;$$

– для горения водорода

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{9}{0,804} = 11,2 \text{ м}^3;$$

– для горения угарного газа

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{\rho_{\text{CO}_2}} = \frac{1,57}{1,977} = 0,794 \text{ м}^3.$$

Объем продуктов сгорания 1 м^3 каждого из компонентов также определяется по известным значениям их плотности при нормальных физических условиях:

– для горения метана ($\rho = 0,717 \text{ кг/м}^3$):

$$V_{\text{CO}_2} = 1,391 \cdot 0,717 = 1 \text{ м}^3;$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 2,8 \cdot 0,717 = 2 \text{ м}^3;$$

– для горения водорода ($\rho = 0,09 \text{ кг/м}^3$):

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 11,2 \cdot 0,09 = 1 \text{ м}^3$$

– для горения угарного газа ($\rho = 1,25 \text{ кг/м}^3$):

$$V_{\text{CO}_2} = 0,794 \cdot 1,25 = 1 \text{ м}^3.$$

Суммируя полученные объемы продуктов полного сгорания угарного газа, метана и водорода с учетом их процентного содержания в смеси, определяется общий объем продуктов сгорания:

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{1}{100}(12 + 25 \cdot 1 + 1 \cdot 1) = 0,38 \text{ м}^3;$$

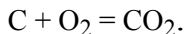
$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{100}(1 \cdot 2 + 2 \cdot 1) = 0,04 \text{ м}^3.$$

Следовательно, суммарный объем продуктов полного сгорания, включая $0,12 \text{ м}^3 \text{ CO}_2$ и $0,6 \text{ м}^3 \text{ N}_2$, содержащихся в исходном продукте, составит

$$V = V_{\text{CO}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{N}_2} = 1,02 \text{ м}^3.$$

Расчет количества и состава продуктов горения смеси сложных химических веществ [9]

Состав и количество газообразных продуктов при полном сгорании 1 кг вещества определяется по его эквивалентной формуле. Для этого необходимо записать уравнения реакции горения основных горючих компонентов вещества, таких как водород, углерод, сера. Например, реакция горения углерода имеет вид.



Подставив в уравнение молекулярные массы элементов, получаем

$$12 \text{ кг} + 32 \text{ кг} = 44 \text{ кг},$$



Далее определяются масса и объем углекислого газа, образующегося при полном сгорании 1 кг углерода:

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{ПГ}}}{m_{\text{C}}} = \frac{44}{12} = 3,667 \text{ м}^3;$$

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{\rho_{\text{CO}_2}} = \frac{3,667}{1,997} = 1,85 \text{ м}^3.$$

Аналогично определяются масса и объем газообразных продуктов полного сгорания водорода и серы. Если в состав исходного вещества входят зола A , влага W или азот N_2 , то данные элементы в процессе горения не участвуют, так как они при реакции переходят в газообразное состояние и смешиваются с остальными продуктами.

В табл. 36 приведены состав и объем газообразных продуктов, образующихся при полном сгорании 1 кг основных компонентов горючего вещества.

Таблица 36

Количество газообразных продуктов, образующихся при полном сгорании 1 кг основных компонентов горючего вещества [9]

Исходный компонент	Продукт сгорания	Объем продуктов сгорания, м ³
Углерод	CO ₂	1,85
Водород	H ₂ O	11,2
Сера	SO ₂	0,7
Азот	N	0,8
Вода	H ₂ O	1,24

Пользуясь данными табл. 36, можно определить количество продуктов горения любого топлива. Для этого необходимо знать только элементарный состав горючего вещества. Например, сухая древесина состоит из следующих элементов:

- углерод 49,5 %;
- кислород 42 %;

- водород 6,3 %;
- сера 2 %;
- азот 0,2 %.

Следовательно, объем газообразных продуктов полного сгорания 1 кг древесины составит

$$V_{\text{CO}_2} = 0,495 \cdot 1,85 = 0,915 \text{ м}^3;$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 0,44 \cdot 11,2 = 4,928 \text{ м}^3;$$

$$V_{\text{SO}_2} = 0,02 \cdot 0,7 = 0,014 \text{ м}^3;$$

$$V_{\text{N}_2} = 0,002 \cdot 0,8 = 0,0016 \text{ м}^3.$$

ГЛАВА 6

ТЕПЛОВОЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ

В основе процессов горения лежит не только закон сохранения массы вещества, но и еще один основополагающий закон – закон сохранения энергии.

Закон сохранения энергии гласит, что в замкнутой системе сумма энергии всех видов постоянна. Энергия не может исчезнуть бесследно, не может она и возникнуть из ничего. Энергия одного вида может только переходить в строго эквивалентное количество другого вида энергии. Теплота является одним из видов энергии, поэтому закон сохранения энергии можно сформулировать следующим образом: приход теплоты в определенном цикле должен быть точно равен ее расходу в этом же цикле. При этом учитывается теплосодержание каждого компонента, участвующего в процессе, а также теплообмен с окружающей средой [32].

Тепловой баланс процесса горения составляется и рассчитывается для того, чтобы определить температуру горения.

6.1. Теплота сгорания

Основой процесса горения является экзотермическая химическая реакция, связанная с выделением тепла. *Теплотой сгорания* называется то количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании одного моля вещества и превращении горючего вещества в продукты полного сгорания.

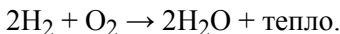
В зависимости от горючего вещества теплоту сгорания различают молярную, массовую и объемную. Массовую теплоту определяют при полном сгорании массовой единицы вещества, что характерно для

твердых и жидких веществ. Объемную теплоту сгорания определяют при сгорании единицы объема газообразных веществ, и, соответственно, молярная теплота определяется при сгорании одного моля вещества.

При горении в веществе начинают происходить физические процессы, такие как перенос тепла, перенос реагирующих веществ и т. д. Так, например, если в результате реакции окисления углерод соединяется с кислородом, то образуется углекислый газ CO_2 и выделяется некоторое количества тепла:

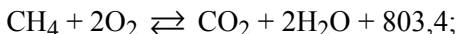
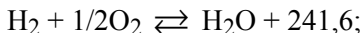
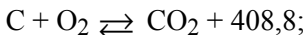


Точно так же водород, вступая в реакцию с кислородом, образует водяные пары, и при этом выделяется тепло:



Выделение тепла происходит непосредственно в зоне горения, которая обычно локализована в небольшом пространстве. Применительно к углеводородам, углероду и водороду теоретически выделяются следующие химические реакции, протекающие с выделением или поглощением тепла в кДж/моль [6]:

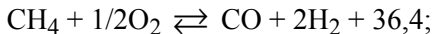
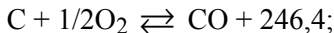
– первичные экзотермические химические реакции полного горения:



– первичные эндотермические химические реакции полного горения:



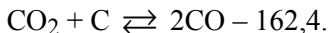
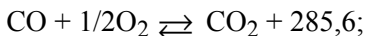
– первичные экзотермические реакции неполного горения:



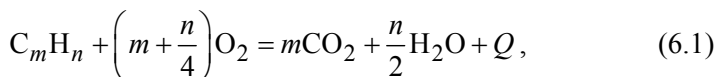
– первичные эндотермические реакции неполного горения:



– вторичные реакции полного и неполного горения:



Реакция горения описывается стехиометрическими уравнениями, характеризующими вещества, вступающие в реакцию горения, и вещества, образовавшиеся в ее результате. Например, общее уравнение реакции горения вещества с углеродом имеет вид [3]



где m , n – число атомов углерода и водорода в молекуле;

Q – тепловой эффект реакции или теплота сгорания вещества, Дж.

Балансные уравнения реакции горения некоторых газов приведены в табл. 37 [32].

Таблица 37

Реакции горения некоторых газов [3]

Газ	Реакция горения
Водород	$\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$
Оксид углерода	$\text{CO} + 0,5\text{O}_2 = \text{CO}_2$
Метан	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Этан	$\text{C}_2\text{H}_6 + 3,5\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
Пропан	$\text{C}_3\text{H}_8 + 6\text{O}_2 = 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
н-Бутан	$\text{C}_4\text{H}_{10} + 6,5\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$
Изобутан	$\text{C}_4\text{H}_{10} + 6,5\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$
н-Пентан	$\text{C}_5\text{H}_{12} + 8\text{O}_2 = 5\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
Этилен	$\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Пропилен	$\text{C}_3\text{H}_6 + 4,5\text{O}_2 = 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
Бутилен	$\text{C}_4\text{H}_8 + 6\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

Высшая и низшая теплота сгорания вещества

В теории горения различают высшую и низшую теплоту сгорания вещества. Высшая теплота сгорания, как уже говорилось в главе 1, соответствует тем условиям, когда образующиеся при реакции горения водяные пары охлаждаются до жидкого состояния. На практике же водяные пары не конденсируются, а выделяются при горении в атмосферу в виде пара. Именно поэтому для приближения к реальным условиям горения и было введено понятие низшей теплоты сгорания.

Наиболее общей формулой, позволяющей определить как высшую, так и низшую теплоту сгорания сложных горючих газов, является [10]

$$Q_{B(H)} = \frac{r_1 Q_1 + r_2 Q_2 + \dots + r_n Q_n}{100}, \quad (6.2)$$

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

Q_1, Q_2, \dots, Q_n – соответственно высшая или низшая теплота сгорания 1 м³ каждого компонента газа при нулевой температуре и нормальном давлении.

Величина низшей теплоты сгорания Q_H рассчитывается по закону Гесса. Данный закон гласит, что тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплоты образования продуктов реакции $\left(\sum \Delta H_{fi}^0\right)_{\text{прод}}$ и теплоты образования исходных веществ

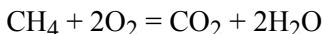
$\left(\sum \Delta H_{fi}^0\right)_{\text{исх}}$ [5]:

$$Q_H = \left(\sum \Delta H_{fi}^0 \cdot n_i\right)_{\text{прод}} - \left(\sum \Delta H_{fi}^0 \cdot n_i\right)_{\text{исх}}, \quad (6.3)$$

где ΔH_{fi}^0 – теплота образования i -го вещества;

n_i – количество молей i -го вещества.

Так, например, при сгорании метана реакция горения имеет вид



Следовательно, низшую теплоту сгорания по закону Гесса можно рассчитать по формуле

$$Q_H = \Delta H_{f\text{CO}_2}^0 n_{\text{CO}_2} + \Delta H_{f\text{H}_2\text{O}}^0 n_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta H_{f\text{CH}_4}^0 n_{\text{CH}_4} - \Delta H_{f\text{O}_2}^0 n_{\text{O}_2}. \quad (6.4)$$

А так как теплота образования простых веществ, молекулы которых состоят из атомов только одного элемента, принимается равной нулю, т. е. $\Delta H_{fO_2}^0 = 0$, то низшая теплота сгорания метана Q_H рассчитывается как

$$Q_H = \Delta H_{fCO_2}^0 n_{CO_2} + \Delta H_{fH_2O}^0 n_{H_2O} - \Delta H_{fCH_4}^0 n_{CH_4}. \quad (6.5)$$

На практике довольно трудно определить теплоту горючих компонентов вещества в твердом и жидком агрегатных состояниях. Поэтому обычно теплоту сгорания твердых и жидких горючих веществ определяют экспериментально с помощью калориметра.

При отсутствии опытных данных можно воспользоваться формулой Менделеева, позволяющей приблизительно определить нижнюю теплоту сгорания вещества Q_H^P в кДж/кг [31]:

$$Q_H^P = 339C^P + 1029,95H^P - 108,86(O^P - S_L^P) - 25,12W^P \quad (6.6)$$

или в ккал/кг:

$$Q_H^P = 81C^P + 246H^P - 26(O^P - S_L^P) - 6W^P, \quad (6.7)$$

где: C^P , H^P , O^P , S_L^P , W^P – содержание в рабочей массе топлива углерода, водорода, кислорода, летучей серы и влаги в % (по массе).

Коэффициенты в данных формулах определены экспериментально и несколько отличаются от коэффициентов, использующихся для определения теплоты сгорания некоторых отдельных горючих веществ. Например, нижнюю теплоту сгорания природного газа определяют в кДж/нм³ исходя из процентного содержания компонентов по формуле

$$Q_H^P = 358,18 CH_4 + 637,48 C_2H_6 + 912,3 C_3H_8 + \\ + 1186,46 C_4H_{10} + 1460,77 C_5H_{12}$$

или в ккал/нм³:

$$Q_H^P = 85,55CH_4 + 152,26 C_2H_6 + 217,9 C_3H_8 + \\ + 283,38 C_4H_{10} + 348,9 C_5H_{12}.$$

А формула для определения низшей теплоты сгорания генераторного, доменного, коксового газов имеет следующий вид:

$$Q_H^P = 126,44CO + 107,6H_2 + 358,18CH_4 + \\ + 586,99C_2H_4 + 231,11H_2S \text{ (кДж/нм}^3\text{)}$$

или

$$Q_H^P = 30,2CO + 25,7H_2 + 85,55CH_4 + \\ + 140,2C_2H_4 + 55,2H_2S \text{ (ккал/нм}^3\text{)}.$$

Высшую теплоту сгорания Q_B^P рассчитывают исходя из условия, что вся влага, содержащаяся в исходном горючем веществе, при сгорании конденсируется в жидкость и охлаждается до первоначальной температуры. В общем виде высшую теплоту сгорания можно определить по формуле [32]

$$Q_B^P = Q_H^P + 25,2(9H + W). \quad (6.8)$$

При этом количество тепла, вносимого влажным воздухом ($Q_{\text{воз}}$), можно определить по следующему уравнению [32]:

$$Q_{\text{воз}} = \alpha \cdot G_{\text{теор}}(1,02 + 1,95W)t_{\text{воз}}, \quad (6.9)$$

где α – коэффициент избытка воздуха при горении, принимаемый равным от 1,3 до 1,7 в зависимости от вида топлива;

$Q_{\text{воз}}$ – теоретический расход воздуха, идущий на сжигание 1 кг горючего вещества, кг;

W – количество влаги в 1 килограмме воздуха, кг;

$t_{\text{воз}}$ – температура воздуха, поступающего в зону горения, К.

Коэффициенты 1,02 и 1,95 являются удельной теплоемкостью воздуха и водяных паров соответственно.

Связь между высшей и низшей теплотой сгорания выражается формулами:

– для твердых и жидких горючих веществ:

(кДж/кг)

$$Q_B^P = Q_H^P + 25,2(W^P + 37,68H^P); \quad (6.10)$$

(ккал/кг)

$$Q_B^P = Q_H^P + 6W^P + 9 \%H^P ; \quad (6.11)$$

– для газообразных веществ:

(кДж/кг)

$$Q_B^P = Q_H^P + 2512,1W_k ; \quad (6.12)$$

(ккал/нм³)

$$Q_B^P = Q_H^P + 600W_k . \quad (6.13)$$

Значения теплоты сгорания некоторых газов приведены в табл. 38.

Т а б л и ц а 38

Теплота сгорания некоторых газов [2]

Газ	Теплота сгорания					
	Молярная, кДж/кмоль		Массовая, кДж/кг		Объемная, кДж/м ³	
	высшая	низшая	высшая	низшая	высшая	низшая
Водород	286,06	242,90	141900	120080	12750	107980
Оксид углерода	283,17	283,17	10090	10090	12640	12640
Метан	880,90	800,90	55546	49933	39820	35880
Этан	1560,9	1452,70	52019	47415	70310	64360
Пропан	2221,4	2041,4	50385	46302	101210	93180
н-Бутан	2880,4	2655,0	51344	47327	133800	123570
Изобутан	2873,5	2648,3	51222	41208	132960	122780
н-Пентан	3539,1	3274,4	49052	45383	169270	156630
Этилен	1412,0	1333,5	50341	47540	63039	59532
Пропилен	2059,5	1973,4	48944	46042	91945	88493
Бутилен	2720,0	2549,0	48487	45450	121434	113830

6.2. Принцип составления теплового баланса

Тепловой баланс представляется в виде уравнения, связывающего приход и расход тепла в процессе горения. В общем виде уравнение теплового баланса имеет вид [32]

$$\sum Q_{\text{пр}} = \sum Q_{\text{расх}} \quad (6.14)$$

или

$$\sum Q_{\text{пр}} - \sum Q_{\text{расх}} = 0. \quad (6.15)$$

Рассчитывается тепловой баланс по данным материального баланса с учетом экзотермических и эндотермических тепловых эффектов, а также с учетом физических превращений, таких как, например, испарение или конденсация. Для расчетов используется следующая формула [32]:

$$\begin{aligned} Q_{\text{T}} + Q_{\text{ж}} + Q_{\text{Г}} + Q_{\text{ф}} + Q_{\text{р}} + Q_{\text{п}} = \\ = Q'_{\text{T}} + Q'_{\text{ж}} + Q'_{\text{Г}} + Q'_{\text{ф}} + Q'_{\text{р}} + Q'_{\text{п}}, \end{aligned} \quad (6.16)$$

где Q_{T} , $Q_{\text{ж}}$ и $Q_{\text{Г}}$ – количество теплоты, вносимое твердыми, жидкими и газовыми компонентами соответственно;

Q'_{T} , $Q'_{\text{ж}}$ и $Q'_{\text{Г}}$ – количество теплоты, уносимое выходящими продуктами реакции и непрореагировавшими исходными твердыми, жидкими и газовыми компонентами соответственно;

$Q_{\text{ф}}$ и $Q'_{\text{ф}}$ – теплота физических процессов, происходящих с выделением теплоты ($Q_{\text{ф}}$) и с ее поглощением ($Q'_{\text{ф}}$);

$Q_{\text{р}}$ и $Q'_{\text{р}}$ – теплота, выделяющаяся в результате экзотермической ($Q_{\text{р}}$) и эндотермической реакции ($Q'_{\text{р}}$);

$Q_{\text{п}}$ – теплота, подводимая к зоне горения извне;

$Q'_{\text{п}}$ – потери тепла за счет отвода в окружающую среду.

Величины Q_{T} , $Q_{\text{ж}}$, $Q_{\text{Г}}$, Q'_{T} , $Q'_{\text{ж}}$ и $Q'_{\text{Г}}$ рассчитываются отдельно для каждого горючего вещества по формуле

$$Q = Gct, \quad (6.17)$$

где G – количество горючего вещества;

c – средняя теплоемкость данного горючего вещества, кДж/(м³ · К);

t – температура, обычно отсчитанная от 0 °С.

Средняя теплоемкость вещества зависит от температуры и рассчитывается по интерполяционному уравнению, которое имеет вид для простых и для неорганических веществ:

$$c = a + bt + ct^2; \quad (6.18)$$

для органических:

$$c = a + bt + ct^2 + dt^3, \quad (6.19)$$

где a , b , c , d – эмпирические температурные коэффициенты для каждого вещества в определенном диапазоне температур (коэффициент d при расчетах обычно опускается). Значения температурных коэффициентов для некоторых веществ приведены в табл. 39.

Т а б л и ц а 39

Значение температурных коэффициентов некоторых горючих газов[33]

Вещество	Для простых и неорганических веществ			Температурный интервал, К
	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
CO	28,41	4,1	-0,46	298...2500
H ₂	27,28	3,26	0,5	298...3000
H ₂ S	29,37	15,4	-	298...1800
Для органических веществ				
	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	
CH ₄	14,2	74,66	-17,43	298...1500
C ₂ H ₄	11,32	122,01	-37,9	298...1500
C ₂ H ₆	5,75	175,11	-57,85	298...1500
C ₃ H ₈	1,72	270,75	-94,48	298...1500
C ₄ H ₁₀	18,23	303,56	-92,65	298...1500
C ₅ H ₁₀	-42,43	475,30	-182,51	298...1000

Значения средней удельной теплоемкости горючих газов, рассчитанные по формулам (6.18) и (6.19) с использованием температурных коэффициентов по данным табл. 39, приведены в табл. 40.

Если горючее вещество представляет собой смесь газов, то теплоемкость данной смеси определяется по формуле [10]

$$c_{см} = \sum_i r_i c_i = \frac{1}{p} \sum_i c_i p_i, \quad (6.20)$$

где r_i – объемная доля i -го компонента газовой смеси;

c_i – средняя теплоемкость i -го компонента газовой смеси;

p – суммарное давление газовой смеси;

p_i – парциальное давление i -го компонента газовой смеси.

В этом случае в уравнение (6.17) подставляется значение теплоемкости смеси.

**Средняя объемная теплоемкость горючих газов
при постоянном давлении в интервале температур от 0 до 1000 °С [32]**

Температура, °С	CO	H ₂	H ₂ S	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₀
0	1,299	1,277	1,513	1,544	1,792	2,227	3,039	4,128	5,129
100	1,302	1,292	1,543	1,653	2,031	2,525	3,450	4,517	5,837
200	1,307	1,297	1,574	1,765	2,257	2,809	3,860	5,255	6,515
300	1,317	1,300	1,608	1,890	2,466	3,077	4,271	5,774	7,135
400	1,329	1,302	1,644	2,019	2,658	3,333	4,681	6,268	7,742
500	1,343	1,305	1,682	2,144	2,839	3,571	5,095	6,691	8,257
600	1,357	1,308	1,719	2,264	3,006	3,793	5,431	7,114	8,784
700	1,372	1,312	1,756	2,381	3,157	4,003	5,724	7,486	9,232
800	1,386	1,317	1,793	2,490	3,291	4,199	5,987	7,808	9,626
900	1,399	1,323	1,827	2,591	3,412	4,379	6,230	8,114	9,990
1000	1,413	1,329	1,861	2,690	3,517	4,543	6,461	8,403	10,35

Суммарная теплота физических процессов Q_{ϕ} , происходящих при горении, например, для смеси из трех компонентов, рассчитывается по уравнению

$$Q_{\phi} = \Delta H_{\text{фп1}}^0 r_1 + \Delta H_{\text{фп2}}^0 r_2 + \Delta H_{\text{фп3}}^0 r_3, \quad (6.21)$$

где $\Delta H_{\text{фп1}}^0$, $\Delta H_{\text{фп2}}^0$, $\Delta H_{\text{фп3}}^0$ – теплота фазовых переходов;

r_1 , r_2 , r_3 – объемная доля каждого компонента газовой смеси.

Под теплотой фазового перехода понимается то количество теплоты, которое необходимо сообщить в равновесном процессе веществу для его перехода из одной фазы в другую. В соответствии с физическим процессом при фазовом превращении могут образовываться теплота испарения, теплота плавления, сублимации и т. д. Подобные фазовые превращения всегда проходят со скачкообразным изменением энтропии и происходят с выделением или поглощением тепла, несмотря на постоянство общей температуры вещества. Например, если жидкая вода в системе находится в равновесии со льдом, то энергия, передаваемая в данную систему, расходуется на плавление льда, но температура всей системы остается постоянной до тех пор, пока лед полностью не превратится в воду. Значения стандартной теплоты фазовых переходов некоторых веществ приведены в табл. 41.

Стандартные теплоты фазовых переходов

Вещество	$\Delta H_{\text{фп}}^0$, кДж/моль	Вещество	$\Delta H_{\text{фп}}^0$, кДж/моль
Парообразование		Сублимация	
Ag	251 при $T = 2440$ К	BiCl_3	-116
AsF_3	35	I_2	-62
Br_2	31 при $T = 331$ К	I	-181
H_2O	40,9 при $T = 373$ К		
Плавление		Кристаллизация	
AlBr_2	11 при $T = 370,6$ К	B_2O_3	-25
BF_3	2,0 при $T = 145$ К	Sb	-11
SO_3	23	Te	-11

Тепловые эффекты химических реакций Q_p и Q'_p , являющиеся основными источниками тепла любого процесса горения, рассчитываются на основе закона Гесса, т. е. определяются как разница между теплотами образования исходных веществ и теплотами образования продуктов сгорания (формула (6.3)).

Тепло, подводимое в зону горения извне, $Q_{\text{п}}$, например, в виде горячего воздуха, дымовых газов и т. п., рассчитывается в зависимости от того, каким образом дополнительное тепло поступает в зону горения. Так, если подвод дополнительного тепла осуществляется за счет воды как греющего теплоносителя, то $Q_{\text{п}}$ рассчитывается по формуле (32)

$$Q_{\text{п}} = G_{\text{в}} c_{\text{в}} (t_{\text{нач}} - t_{\text{кон}}), \quad (6.22)$$

где $G_{\text{в}}$ – количество воды;

$c_{\text{в}}$ – средняя теплоемкость воды, кДж/(м³ · К);

$t_{\text{нач}}$, $t_{\text{кон}}$ – начальная и конечная температура воды.

Если в качестве греющего теплоносителя используется пар, то тепло, подаваемое в зону горения, рассчитывается по формуле [32]:

$$Q_{\text{п}} = G_{\text{п}} r, \quad (6.23)$$

где $G_{\text{п}}$ – количество пара;

r – теплота испарения.

Потери тепла за счет отвода в окружающую среду $Q'_п$ осуществляются за счет дымовых газов, через тепловое излучение, за счет тепла, израсходованного на испарение влаги и т. п. Так количество тепла, уносимое с дымовыми газами и которое может составлять от 5 до 25 % от общего количества тепла, выделяемого при горении, можно рассчитать по формуле [34]:

$$Q_{\text{дым}} = V_{\text{д.г}} c_{\text{д.г}} t_{\text{д.г}}, \quad (6.24)$$

где $Q_{\text{дым}}$ – потери тепла с отходящими продуктами горения, кВт;

$V_{\text{д.г}}$ – объем дымовых газов при нормальных условиях, $\text{м}^3/\text{с}$;

$c_{\text{д.г}}$ – объемная теплоемкость газов при их действительной температуре, $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C})$;

$t_{\text{д.г}}$ – температура, с которой дымовые газы покидают зону горения, $^\circ\text{C}$.

Объем дымовых газов $V_{\text{д.г}}$ зависит от количества сжигаемого топлива и удельного объема дымовых газов, образующихся при сжигании этого топлива, и рассчитывается по формуле [34]

$$V_{\text{д.г}} = BV_a, \quad (6.25)$$

где B – количество сжигаемого топлива, $\text{кг}/\text{с}$;

V_a – удельный объем дымовых газов, измеряемый в $\text{м}^3/\text{кг}$ для жидких и твердых топлив, и в $\text{м}^3/\text{м}^3$ для газообразного топлива. Расчет удельного объема дымовых газов проводится в соответствии с методикой расчета количества и состава продуктов горения, приведенной в главе 5.

Расчет расхода тепла на испарение влаги из горящего материала (кВт) проводится по формуле [34]

$$Q_{\text{исп}} = n(r - c_{\text{вл}} t_{\text{нач}} + c_{\text{пар}} t_{\text{пар}}), \quad (6.26)$$

где n – количество испаряемой влаги, $\text{кг}/\text{с}$;

r – скрытая теплота парообразования, принимаемая равной $2500 \text{ кДж}/\text{кг}$ при температуре $0 \text{ }^\circ\text{C}$;

$c_{\text{вл}}$, $c_{\text{пар}}$ – удельная теплоемкость воды и пара соответственно, $\text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{град})$;

$t_{\text{нач}}$, $t_{\text{пар}}$ – начальная температура процесса и температура пара соответственно, °С.

Количество тепла, теряемого на излучение $Q_{\text{изл}}$ (кВт), может достигать 40 % от общей теплоты горения. Рассчитывается $Q_{\text{изл}}$ на основе закона Стефана–Больцмана по сокращенной формуле [34]

$$Q_{\text{исп}} = 5,67 \left[\left(\frac{T_1}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_2}{100} \right)^4 \right] F 10^{-3}, \quad (6.27)$$

где T_1 и T_2 – температуры излучающей и воспринимающей излучение среды, К;

F – площадь излучения, равная для открытого огня площади поверхности полусферы или площади отверстия, если горение происходит, например, в печи, м².

Составив уравнение теплового баланса (6.16), и рассчитав все его составляющие, а также определив низшую и высшую теплоту сгорания вещества, определяют температуру горения.

6.3. Температура горения

Температурой горения ($T_{\text{Г}}$) называется температура, до которой нагреваются продукты горения. $T_{\text{Г}}$ для одного и того же вещества не является величиной постоянной. Значение температуры горения зависит от множества факторов, например, таких, как условия горения, условия теплоотдачи, от полноты сгорания горючего вещества и др.

В теории горения различают жаропроизводительность, калориметрическую, теоретическую, действительную и адиабатическую температуру.

Жаропроизводительность

Максимальная температура, которая может развиваться при полном сгорании газа, называется ***жаропроизводительностью***. Значение жаропроизводительности определяется при условии, что количество воздуха, участвующего в горении, точно соответствует теоретически необходимому, а начальная температура газа и воздуха равна 0 °С. Данный термин был впервые введен еще Д.И. Менделеевым для характеристики качества топлива и показывает его возможности для осу-

ществления высокотемпературных процессов. Чем выше жаропроизводительность, тем большее количество энергии выделяется при сжигании вещества и тем эффективнее топливо.

Определяется жаропроизводительность как температура продуктов полного сгорания газов в адиабатических условиях по формуле [10]

$$t_{\text{ж}} = \frac{Q_{\text{н}}}{\sum V c_p} \quad (6.28)$$

или в развернутом виде

$$t_{\text{ж}} = \frac{Q_{\text{н}}}{V_{\text{CO}_2} C_{P_{\text{CO}_2}} + V_{\text{H}_2\text{O}} C_{P_{\text{H}_2\text{O}}} + V_{\text{N}_2} C_{P_{\text{N}_2}}}, \quad (6.29)$$

где $Q_{\text{н}}$ – низшая теплота сгорания газа, ккал/нм³;

V_{CO_2} , $V_{\text{H}_2\text{O}}$, V_{N_2} – количество двуокиси углерода, водяных паров и азота, образующихся при сгорании 1 мл³ газа, нм³/нм³;

$C_{P_{\text{CO}_2}}$, $C_{P_{\text{H}_2\text{O}}}$, $C_{P_{\text{N}_2}}$ – средние теплоемкости двуокиси углерода, водяных паров и азота при постоянном давлении в пределах температур от 0 до $t_{\text{ж}}$ °С, ккал/град.

Так как теплоемкость газов непостоянна и зависит от температуры, жаропроизводительность определяется методом последовательных приближений. Для этого предварительно задается величина жаропроизводительности, например, равная 2000 °С для природных газов, затем определяются объемы компонентов продуктов сгорания, устанавливаются их средние теплоемкости и подсчитывается жаропроизводительность данного топлива. Если же в результате расчетов ее значение оказывается выше или ниже общепринятого, то задается другая температура и расчеты повторяются. Значения жаропроизводительности некоторых наиболее распространенных газов приведены в табл. 42 [10].

Калориметрическая температура

Калориметрическая температура отличается от жаропроизводительности только тем, что значения коэффициента избытка воздуха, а также температура газа и воздуха, принимаются при их действительных значениях. При расчетах калориметрической температуры исходят из того, что теплотери в окружающую среду отсутствуют и, следовательно, низшая теплота горения горючего вещества равна теплосохранению продуктов горения.

Жаропродуцируемость некоторых газов в сухом воздухе

Газы	$t_{ж}$	Газы	$t_{ж}$
Водород	2235	Природный газ газовых месторождений	2040
Оксид углерода	2370	Природный газ нефтяных месторождений	2080
Метан	2043	Газ коксовый	2120
Этан	2097	Газ высокотемпературной перегонки сланцев	1980
Пропан	2110	Газ парокислородного дутья под давлением	2050
Бутан	2118	Генераторный газ из жирных углей	1750
Пентан	2119	Генераторный газ из тощих топлив	1670
Этилен	2284	Газ из жирных каменных углей	2050
Пропилен	2224	Сжиженный газ	2115
Бутилен	2203	Водяной газ	2210
Пентилен	2189	Доменный газ из кокса	1470

При нулевой температуре горючего вещества и окружающего воздуха калориметрическую температуру горения t_k можно рассчитать по формуле [10]

$$t_k = \frac{Q_H}{V_{п.с}^0 c_p}, \quad (6.30)$$

где Q_H – низшая теплота сгорания вещества, кДж/кг

$V_{п.с}^0$ – объем продуктов полного сгорания, м³/кг;

c_p – средняя теплоемкость продуктов сгорания, кДж/(м³ · град).

Если же осуществляется подогрев воздуха или топлива, то t_k определяется с учетом этого тепла:

$$t_k = \frac{Q_H + Q_{\phi}}{V_{п.с}^0 c_p}, \quad (6.31)$$

где Q_{ϕ} – тепло, подаваемое на нагрев горючей смеси.

или в развернутом виде:

$$t_k = \frac{Q_H + V_B C_{P_B} t_B + C_{P_{\Gamma}} t_{\Gamma}}{V_{CO_2} C_{P_{CO_2}} + V_{H_2O} C_{P_{H_2O}} + V_{N_2} C_{P_{N_2}} + V_{O_2} C_{P_{O_2}}}, \quad (6.32)$$

где Q_H – низшая теплота сгорания газа, ккал/нм³;

Q_F – энтальпия воздуха и газа, отсчитываемая от 0 °С, ккал/нм³;

$V_B, V_{CO_2}, V_{H_2O}, V_{N_2}, V_{O_2}$ – объем воздуха, двуокиси углерода, водяных паров, азота и кислорода соответственно, нм³/нм³;

$C_{PB}, C_{PT}, C_{PCO_2}, C_{PH_2O}, C_{PO_2}$ – средняя теплоемкость воздуха, газа, двуокиси углерода, водяных паров, азота и кислорода соответственно, ккал/(нм³·град);

t_B, t_T – температура воздуха и газа, °С.

Для примера в табл. 43 приведены значения калориметрической температуры горения природного газа в зависимости от коэффициента избытка воздуха α .

Таблица 43

Калориметрическая температура горения природного газа в воздухе с $t = 0$ °С в зависимости от коэффициента избытка воздуха

Коэффициент избытка воздуха	$t_K, ^\circ\text{C}$	Коэффициент избытка воздуха	$t_K, ^\circ\text{C}$
1,0	2010	1,28	1670
1,02	1990	1,33	1620
1,05	1940	1,36	1600
1,08	1900	1,40	1570
1,10	1880	1,46	1510
1,14	1820	1,50	1470
1,16	1800	1,53	1440
1,20	1760	1,61	1380
1,22	1730	1,71	1320
1,25	1700	1,87	1230

Теоретическая температура

Для определения теоретической температуры горения (t_T) ее расчет проводится при следующих условиях:

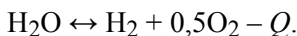
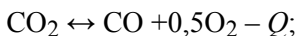
– горючее и окислитель вступают в реакцию горения при нулевой температуре, т. е. $T = 0$ °С;

– количество воздуха, участвующего в реакции горения, равно теоретически необходимому количеству, т. е. коэффициент избытка воздуха равен 0;

– горение от воспламенения до полного окисления продуктов горения происходит мгновенно, при этом не образуются продукты неполного сгорания;

– вся выделившаяся в ходе реакции горения теплота расходуется только на нагревание продуктов горения.

От calorиметрической температуры теоретическая отличается только тем, что при ее определении обязательно вносится поправка на эндотермические реакции диссоциации двуокиси углерода и водяного пара, происходящие с увеличением объема:



С ростом температуры горения диссоциация происходит более глубоко, при этом образуются атомарные водород, кислород и, в особенности, гидроксил. Необходимо учитывать и то, что при сжигании газа с избытком воздуха всегда образуются и окиси азота. Все эти реакции эндотермичны, т. е. снижают температуру горения. Для определения температуры горения используют следующую формулу [10]:

$$t_T = \frac{Q_H + q_\Phi - q_D}{\sum V' C'_P}, \quad (6.33)$$

где Q_H – низшая теплота сгорания газа, ккал/нм³;

q_Φ – энтальпия газа и воздуха, ккал/нм³;

q_D – суммарные затраты на диссоциацию, ккал/нм³;

$\sum V' C'_P$ – сумма произведений объемов и средних теплоемкостей продуктов сгорания с учетом диссоциации на 1 нм³ газа.

Но так как расчет затрат тепла на диссоциацию и синтез окиси азота всегда сложен, то расчет теоретической температуры обычно проводится по упрощенной методике, в основе которой лежит близость значений энтальпий недиссоциированных и частично диссоциированных газов. В этом случае значение теоретической температуры можно найти по расширенной формуле [10]

$$t_T = \frac{Q_H + V_B C_{PB} t_B + C_{PT} t_T - (25,8V_{\text{H}_2\text{O}a} + 30,2V_{\text{CO}_2b})}{V_{\text{CO}_2} C_{P_{\text{CO}_2}} + V_{\text{H}_2\text{O}} C_{P_{\text{H}_2\text{O}}} + V_{\text{N}_2} C_{P_{\text{N}_2}} + V_{\text{O}_2} C_{P_{\text{O}_2}}}, \quad (6.34)$$

где a и b – степень диссоциации водяного пара и двуокиси углерода (процент от исходного количества), которая возрастает с повышением температуры и снижением их парциального давления в смеси. Значения степени диссоциации водяного пара и двуокиси углерода приведены в табл. П2 и П3 приложения [10].

Данные таблиц показывают, что до температуры 1500 °С степень диссоциации очень мала. Следовательно, при низких температурах теоретическая температура равна калориметрической, а при температурах более 1500 °С диссоциация существенно снижает значение t_T , и чем выше температура горения, тем больше разница между калориметрической и теоретической температурами (табл. 44) [10].

Т а б л и ц а 44

Калориметрическая и теоретическая температуры горения природного газа

Калориметрическая температура, °С	Теоретическая температура, °С
1760	1750
1780	1760
1800	1770
1820	1790
1850	1820
1880	1840
1900	1850
1920	1860
1940	1870
1970	1880
1990	1900
2010	1920

Действительная температура

Действительная температура горения, как уже упоминалось в главе 1, всегда несколько ниже, чем теоретическая температура горения. Зависит такое уменьшение температуры от величины теплопотерь в окружающую среду, от того, как тепло из зоны горения передается излучением и т. д. Поэтому для определения действительной температуры введен пирометрический коэффициент теплопотерь η . Данный коэффициент устанавливается экспериментально в зависимости от места горения. Например, для качественных термических и нагревательных печей с теплоизоляцией η он находится в пределах от 0,75 до 0,85,

для герметических печей без теплоизоляции от 0,65 до 0,75, для экранированных топок котлов 0,50...0,65. Таким образом, для того чтобы определить действительную температуру горения, необходимо рассчитать теоретическую или калориметрическую температуру, а затем определить искомую действительную температуру по формуле (10)

$$t_d = t_T \eta. \quad (6.35)$$

Помимо формулы (6.35) действительную температуру можно рассчитать и по тепловому балансу. В общем случае для расчета действительной температуры горения t_d используется следующая зависимость [35]:

$$Q_{\text{пр}} = V_{\text{пр}} c t_d, \quad (6.36)$$

где $Q_{\text{пр}}$ – теплота продуктов горения, кДж/кг;

c – средняя объемная теплоемкость смеси продуктов горения в интервале температур от t_0 до t_d , кДж/(м³ · К);

t_d – действительная температура горения, К.

Адиабатическая температура

Адиабатической температурой горения называется температура, до которой нагреваются продукты полного сгорания при протекании реакции в установившемся термодинамическом равновесии, т. е. при постоянном давлении или объеме и без учета теплообмена с окружающей средой.

Алгоритм расчета температуры горения

Из всего сказанного выше следует, что, для того чтобы определить ту или иную температуру горения, необходимо учитывать потери теплоты из зоны горения для искомой температуры, но все расчеты любой температуры горения имеют общий алгоритм [34].

1. Расчет температуры начинается с составления уравнения реакции горения и определения суммарного объема продуктов горения, а также каждого компонента из этого объема в отдельности по методикам, приведенным в 5 главе.

2. Рассчитывается низшая теплота сгорания вещества Q_H . Для этого при наличии табличных значений энтальпий образования расчет выполняется по закону Гесса, а при отсутствии необходимых данных для веществ с известным элементным составом – по формуле Менделеева.

3. Если при горении имеются теплотери, то рассчитывается количество тепла, израсходованного на нагрев продуктов горения $Q_{\text{пг}}$ (кДж/кг или кДж/м³):

$$Q_{\text{пг}} = Q_{\text{н}}(1 - \eta), \quad (6.37)$$

где $Q_{\text{н}}$ – низшая теплота сгорания вещества, кДж;

η – пирометрический коэффициент теплотери.

4. Определяется среднее теплосодержание продуктов горения $Q_{\text{ср}}$. Для этого в случае отсутствия теплотери используем формулу

$$Q_{\text{ср}} = \frac{Q_{\text{н}}}{V_{\text{пг}}}, \quad (6.38)$$

где $V_{\text{пг}}$ – объем продуктов горения, м³.

При наличии теплотери расчет проводится по формуле

$$Q_{\text{ср}} = \frac{Q_{\text{н}}}{V_{\text{пг}}}. \quad (6.39)$$

5. По рассчитанному значению $Q_{\text{ср}}$, используя в зависимости от необходимых единиц измерения данные табл. 45 и 46, приблизительно определяется температура горения T_1 . При этом учитываем, что продукты горения в основном состоят из азота, поэтому подбор температуры горения должен быть ориентирован именно на N. но не следует забывать, что пары воды и углекислого газа снижают температуру горения примерно на 100...200 °С из-за своего более высокого теплосодержания, чем у азота.

6. Рассчитывается теплосодержание продуктов горения при выбранной температуре T_1 по следующему выражению:

$$Q_{\text{пг}}^1 = Q^1(\text{CO}_2)V(\text{CO}_2) + Q^1(\text{H}_2\text{O})V(\text{H}_2\text{O}) + \\ + Q^1(\text{N}_2)V(\text{N}_2) + Q^1(\text{SO}_2)V(\text{SO}_2) + Q^1(\text{возд})\Delta V(\text{возд}), \quad (6.40)$$

где $Q^1(\text{CO}_2)$, $Q^1(\text{H}_2\text{O})$, $Q^1(\text{N}_2)$, $Q^1(\text{SO}_2)$, $Q^1(\text{возд})$ – табличные значения теплосодержания газов по данным табл. 45 и 46.

Теплосодержание газов при постоянном давлении [35]

Температура, t °С	Теплосодержание, кДж/кмоль					
	O ₂	N ₂	Воздух	CO ₂	H ₂ O	SO ₂
100	2956,0	2917,0	2917,5	3814,1	1281,7	4081,1
200	5991,0	5849,3	5866,0	8019,6	6829,7	8505,7
300	9125,8	8819,9	8861,8	12536,5	10378,6	13223,6
400	12360,5	11849,3	11924,7	17313,1	14044,9	18167,8
500	15678,9	14945,7	15058,8	22303,4	17828,4	23275,4
600	19072,9	18104,9	18255,8	27473,8	21733,5	28533,9
700	22521,2	21331,3	21524,0	32795,1	25772,7	33876,1
800	26019,9	24616,2	24842,5	38237,9	29937,5	39285,5
900	29564,6	28211,3	28211,3	43785,5	34232,3	44799,5
1000	33142,9	31621,9	31621,9	49442,0	38648,5	50321,9
1100	36750,5	35074,5	35074,5	55140,4	43198,9	55907,2
1200	40391,6	38560,6	38560,6	60922,6	47807,9	61492,4
1300	44036,9	41719,8	42067,6	66788,6	52584,5	67161,5
1400	47724,1	45252,0	45629,1	72654,6	57403,0	72797,1
1500	51453,2	48771,6	49190,6	78562,5	62347,2	78436,8
1600	55182,3	52375,0	52794,0	84554,2	67333,3	84135,2
1700	58953,3	55936,5	56397,4	90545,9	72445,1	89821,0
1800	62766,2	59539,9	60000,8	96579,5	77598,8	95557,1
1900	66579,1	63143,3	63646,1	102613,1	82794,4	101184,3
2000	70392,0	66788,6	67333,3	108646,7	88073,8	107012,6
2100	74246,8	70433,9	71020,5	114722,2	93395,1	112715,2
2200	78101,6	74121,1	74121,1	120839,6	98758,3	118451,3
2300	81998,3	77766,4	78394,9	126915,1	104163,4	124220,9
2400	85936,9	81453,6	82124,0	133032,5	109631,3	130024,1
2500	89875,5	85140,8	85853,1	139149,9	115141,1	135756,0
2600	94015,2	89003,9	89330,8	145325,9	119398,2	141513,0
2700	97857,5	92653,5	93105,9	151481,1	124782,4	147295,2
2800	101833,7	96437,0	96789,0	157560,7	130342,5	152985,3
2900	106124,2	100488,7	100488,7	163795,5	135848,2	158813,6
3000	110113,2	103828,2	104205,3	169946,4	141161,1	164667,0

Теплосодержание газов при постоянном давлении [35]

Температура, t °С	Теплосодержание, кДж/м ³					
	O ₂	N ₂	Воздух	CO ₂	H ₂ O	SO ₂
100	131,8	130,1	130,1	170,1	150,6	181,4
200	267,2	260,9	261,6	357,7	304,7	377,9
300	407,1	393,6	395,4	559,7	463,0	587,0
400	551,4	528,7	532,1	772,6	626,8	824,6
500	669,3	666,6	672,0	925,1	786,2	1034,9
600	850,6	807,8	814,5	1225,6	969,5	1269,6
700	1004,7	951,9	960,3	1463,1	1149,7	1507,5
800	1160,6	1098,2	1108,2	1706,2	1335,3	1746,4
900	1319,0	1246,9	1258,7	1953,8	1527,2	1994,8
1000	1478,6	1398,2	1410,7	2205,2	1724,2	2237,4
1100	1639,5	1551,1	1564,9	2460,4	1926,5	2488,8
1200	1802,1	1705,3	1720,4	2718,5	2133,9	2735,2
1300	1965,1	1861,2	1877,5	2979,1	2345,5	2979,5
1400	2129,8	2010,0	2035,5	3241,4	2560,9	3238,0
1500	2295,7	2176,7	2194,7	3505,7	2781,3	3488,2
1600	2462,4	2335,5	2355,2	3771,4	3004,2	3747,5
1700	2630,5	2495,9	2515,7	4039,6	3231,7	4003,1
1800	2799,7	2656,4	2678,2	4307,3	3461,3	4261,2
1900	2969,4	2818,2	2840,4	4579,7	3693,5	4529,8
2000	3140,8	2979,9	3004,2	4847,8	3928,5	4667,6
2100	3311,7	3142,9	3167,6	5118,2	4166,1	5059,4
2200	3497,8	3306,3	3332,3	5392,5	4405,8	5337,2
2300	3659,1	3469,3	3497,4	5660,7	4667,1	5608,7
2400	3834,3	3633,1	3663,3	5933,0	4890,9	5892,8
2500	4009,8	3797,4	3828,8	6209,6	5136,5	6169,8
2600	4184,9	3953,9	3988,4	6487,4	5387,1	6460,1
2700	4368,9	4135,9	4156,5	6761,8	5639,3	6753,8
2800	4546,1	4304,4	4320,7	7033,3	5897,8	7050,9
2900	4729,2	4469,0	4484,9	7311,1	6159,3	7351,3
3000	4914,9	4634,5	4652,1	7589,7	6425,8	7655,1

7. Значения теплосодержания продуктов горения при выбранной температуре T_1 сравниваются с низшей теплотой горения Q_H или с количеством тепла, израсходованного на нагрев продуктов горения $Q_{\text{пг}}$. Если $Q_{\text{пг}}^1$ меньше, чем Q_H или $Q_{\text{пг}}$, то выбираем температуру T_2 , которая будет больше, чем T_1 на 100 °С. Если же $Q_{\text{пг}}^1$ будет больше, чем Q_H или $Q_{\text{пг}}$, то T_2 должно быть меньше, чем T_1 также на 100 °С.

8. Повторяется расчет теплосодержания продуктов горения при новой выбранной температуре T_2 по выражению

$$Q_{\text{пг}}^2 = Q^2(\text{CO}_2)V(\text{CO}_2) + Q^2(\text{H}_2\text{O})V(\text{H}_2\text{O}) + \\ + Q^2(\text{N}_2)V(\text{N}_2) + Q^2(\text{SO}_2)V(\text{SO}_2) + Q^2(\text{возд})\Delta V(\text{возд}). \quad (6.41)$$

9. Расчет теплосодержания по пунктам 6, 7 и 8 проводится до тех пор, пока не получим неравенство

$$Q_{\text{пг}}^1 < Q_H(Q_{\text{пг}}) < Q_{\text{пг}}^2. \quad (6.42)$$

10. С помощью интерполяции определяется температура горения T_G . В случае если $T_1 < T_2$, расчет проводится по формуле

$$T_G = T_1 + \frac{Q_{\text{пг}} - Q_{\text{пг}}^1}{Q_{\text{пг}}^2 - Q_{\text{пг}}^1}(T_2 - T_1). \quad (6.43)$$

Если же $T_1 > T_2$, то для расчетов температуры горения используется формула

$$T_G = T_2 + \frac{Q_{\text{пг}} - Q_{\text{пг}}^2}{Q_{\text{пг}}^1 - Q_{\text{пг}}^2}(T_1 - T_2). \quad (6.44)$$

Рассчитанная температура в зависимости от потерь тепла будет равна адиабатической, если потери тепла не учитывались, и равна действительной температуре при учете потерь тепла.

Таким образом, для того чтобы определить температуру горения, следует составить уравнение теплового баланса реакции горения данного вещества, определить теплотери, происходящие во время горения, и рассчитать значение необходимой температуры.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Баринов А.В., Батырев В.В., Укке О.В., Тугушов К.В.* Теория горения и взрыва: учеб. пособие. – Книга 1. Теория горения. – Новогорск: Академия гражданской защиты МЧС России, 2006.
2. ГОСТ 12.1.004 91. Пожарная безопасность.
3. ГОСТ 12.1.044-89 ССБТ.
4. Федеральный закон от 22. 07. 2008 № 123-ФЗ. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности.
5. Poinsoot, Theoretical and Numerical Combustion, 2012.
6. *Демидов П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П.* Горение и свойство горючих веществ: учеб. пособие для пожарно-технических училищ. – М., 1981.
7. *Горбонос М.Г.* Методические указания по практическим занятиям и выполнению самостоятельных работ по дисциплине «Технология и безопасность взрывных работ». – Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2011.
8. *Рындин Д.* Основы конденсационной техники // СОК. – № 7. – Киев, 2006.
9. *Пригожин И., Кондепуди Д.* Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. – М.: Мир, 2002.
10. *Катин В.Д.* Теория горения и взрыва: сб. лекций. – В 2 ч. Ч. 1. – Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2013.
11. Диффузионное и кинетическое горение // Электронная библиотека. – Режим доступа: <http://libraryno.ru/1-1-diffuzionnoe-i-kineticheskoe-gorenie-teogorandbaх>.
12. *Зеленкин В.Г., Боровик С.И., Бабкин М.Ю.* Теория горения и взрыва. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2011.
13. Воздействие объектов нефтегазового комплекса на атмосферу [Электронный ресурс] // Интуит. – Режим доступа: <http://www.intuit.ru/studies/courses/3475/717/lecture/21335?р>.
14. *Витер В.Н.* Всегда ли взрываются взрывчатые вещества? // Химия и химика. – 2015. – № 4.
15. ГОСТ 12.1.044-89 ССБТ.
16. *Витер В.Н.* Демонстрация каталитического горения на оксиде хрома // Химия и химика. – 2009. – № 6.

17. *Архипов В.А., Синогина Е.С.* Горение и взрывы. Опасность и анализ последствий: учеб. пособие. – Томск: Изд-во ТГПУ, 2007.
18. *Леенсон И.А.* Химия пламени // Наука и жизнь. – 2011. – № 2.
19. *Храмов Г.Н.* Горение и взрыв: монография. – СПб.: СПбГПУ, 2007.
20. *Семенов Е.С., Соколик А.С.* Термическая и химическая ионизация пламени // Физика горения и взрыва. – 1970. – № 1.
21. *Степанов К.М.* Ионизация в пламени и электрическое поле // Изд-во «Металлургия», 1968.
22. *Мазо А.Б.* Основы теории и методы расчета теплопередачи: учеб. пособие. – Казань: Казан. ун-т, 2013.
23. *Иванов Е.Н.* Пожарная защита открытых технологических установок. – М.: Химия, 1975.
24. *Мануйлов А.В., Родионов В.И.* Основы химии: интернет-учебник. – Новосибирск: НГУ, 2015.
25. *Краснов К. С., Воробьев Н. К., Годнев И. Н. и др.* Физическая химия. – В 2 кн. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: учеб. для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1995.
26. *Семенов Н.Н.* Тепловая теория горения и взрывов // УФН, 1940. – № 3.
27. ГОСТ ISO 2719–2013 Нефтепродукты. Методы определения температуры вспышки в закрытом тигле Пенски-Мартенса.
28. *Сивухин Д.В.* Общий курс физики. Т. II. Термодинамика и молекулярная физика. – М.: Наука, 1990.
29. *Воднев П.П.* Теория горения и взрыва // УВАУ ГА, Ульяновск – 2010.
30. *Сафонов С.К.* Методы расчета показателей пожарной опасности газов и жидкостей. – Ульяновск: УВАУ ГУ, 2005.
31. *Хзмалян Д.М., Каган Я.Ф.* Теория горения и топочные устройства. – М.: Изд-во «Энергия», 1976.
32. *Грошева Л.П.* Принципы составления энергетического (теплового) баланса и тепловые расчеты химико-технологических процессов»: учеб. пособие. – Новгород: Новгородский государственный университет, 2006.
33. *Брусенцева Л.Ю., Кудряшова А.А.* Краткий справочник физико-химических величин некоторых неорганических и органических соединений. – Самара: НОУ ВПО СМИ «РЕАВИЗ», 2011.
34. *Гурина В.Н., Ревва И.Б.* Теплотехнические расчеты. Методические указания. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010.
35. *Портола В.А.* Расчет процессов горения и взрыва: учебное пособие / В.А. Портола, Н.Ю. Луговцова, Е.С. Торосян; Юргинский технологический институт. – Томск: Изд-во ТПУ, 2012.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1

Коэффициент теплопроводности газов, [Вт/(м·К)] · 10⁻⁸

Газ	P, МПа	Температура, °С								
		0	100	200	300	400	500	600	800	1000
Водород	0,1	169	214	256	290	332	368	403	477	557
	50,0	210	246	282	313	345	380	413	486	567
Оксид углерода	0,1	23,3	30,1	36,5	42,6	48,5	54,1	59,7	70,1	80,6
Метан	0,1	30,4	45,0	62,0	80,1	99,2	–	–	–	–
	5,0	35,4	48,2	64,5	82,1	–	–	–	–	–
	10,0	43,8	52,0	67,1	84,0	–	–	–	–	–
Этан	0,1	18,8	31,7	47,7	65,9	85,5	108	133	–	–
Пропан	0,1	15,2	27,4	41,7	57,9	76,0	95,8	–	–	–
Бутан	0,1	13,3	23,5	36,5	51,9	69,8	90,2	113	–	–
Пропилен	0,1	14,0	25,6	38,9	53,7	–	–	–	–	–
Диоксид углерода	0,1	14,7	22,2	30,2	38,5	46,1	53,3	60,0	72,7	84,6
Кислород	0,1	24,4	29,8	38,6	45,6	51,3	57,4	63,4	74,5	85,7
	10,0	31,6	36,3	42,2	47,8	53,7	59,7	64,9	75,2	86,5
	30,0	41,9	48,3	51,3	55,1	59,3	64,1	69,1	78,4	88,6
Азот	0,1	23,9	30,9	37,2	43,0	48,4	53,5	54,8	68,6	79,6
	20,0	34,0	39,4	43,3	48,1	52,4	56,6	61,6	70,7	81,5
	50,0	51,3	54,5	54,7	56,2	59,1	62,9	66,9	74,5	84,3

Степень диссоциации водяного пара

t, °C	Парциальное давление H ₂ O, абс. ат															
	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,10	0,11	0,12	0,16	0,18	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40
1600	0,85	0,80	0,75	0,70	0,65	0,63	0,60	0,58	0,56	0,54	0,52	0,50	0,48	0,46	0,44	0,42
1700	1,45	1,35	1,27	1,20	1,16	1,12	1,08	1,02	0,95	0,90	0,85	0,80	0,76	0,73	0,70	0,67
1800	2,40	2,25	2,10	2,00	1,90	1,85	1,80	1,70	1,60	1,53	1,46	1,40	1,30	1,25	1,20	1,15
1900	4,05	3,80	3,60	3,40	3,25	3,10	3,00	2,85	2,70	2,65	2,50	2,40	2,20	2,10	2,00	1,90
2000	5,75	5,35	5,05	4,80	4,60	4,45	4,30	4,00	3,80	3,55	3,50	3,40	3,15	2,95	2,80	2,65
2100	8,55	7,95	7,50	7,10	6,80	6,55	6,35	6,00	5,70	5,45	5,25	5,10	4,80	4,55	4,30	4,10
2200	12,3	11,5	10,8	10,3	9,90	9,60	9,30	8,80	8,35	7,95	7,65	7,40	6,90	6,50	6,25	5,90
2300	16,0	15,4	15,0	14,3	13,7	13,3	12,9	12,2	11,6	11,1	10,7	10,4	9,60	9,10	8,70	8,40
2400	22,5	21,0	20,0	19,1	18,4	17,7	17,2	16,3	15,6	15,0	14,4	13,9	13,0	12,2	11,7	11,2
2500	28,5	26,8	25,6	24,5	23,5	22,7	22,1	20,9	20,0	19,3	18,6	18,0	16,8	15,9	15,2	14,6
2600	37,1	35,1	33,5	32,1	31,0	30,1	29,2	27,8	26,7	25,7	24,8	24,1	22,0	21,5	20,5	19,7
2700	44,7	42,6	40,7	39,2	37,9	36,9	35,9	34,2	33,0	31,8	30,8	29,9	28,2	26,8	25,7	24,8
2800	54,5	52,2	50,3	48,7	47,3	46,1	45,0	43,2	41,6	40,4	39,3	38,3	36,2	34,6	33,3	32,2
2900	62,8	60,5	58,6	56,9	55,5	54,3	53,2	51,3	49,7	48,3	47,1	46,0	43,7	41,9	40,5	39,2
3000	70,6	68,5	66,7	65,1	63,8	62,6	61,6	59,6	58,0	56,5	55,4	54,3	51,9	50,0	48,4	47,0

Таблица ПЗ

Степень диссоциации двуокиси углерода пара

t, °C	Парциальное давление CO ₂ , абс. ат														
	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,10	0,12	0,14	0,16	0,18	0,20	0,25	0,30
1500	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
1600	2,2	2,0	1,9	1,8	1,7	1,6	1,55	1,5	1,45	1,4	1,35	1,3	1,24	1,2	1,1
1700	4,1	3,8	3,5	3,3	3,1	3,0	2,9	2,8	2,6	2,5	2,4	2,3	2,2	2,0	1,9
1800	6,9	6,3	5,9	5,5	5,2	5,0	4,8	4,6	4,4	4,2	4,0	3,8	3,7	3,5	3,3
1900	11,1	10,1	9,5	8,9	8,5	8,1	7,8	7,6	7,2	6,8	6,5	6,3	6,1	5,6	5,3
2000	18,0	16,5	15,4	14,6	13,9	13,4	12,9	12,5	11,8	11,2	10,8	10,4	10,0	9,4	8,8
2100	25,9	23,9	22,2	21,3	20,3	19,6	18,9	18,3	17,3	16,5	15,9	15,3	14,9	13,9	13,1
2200	37,6	35,1	33,1	31,5	30,3	29,2	28,3	27,5	26,1	25,0	24,1	23,3	22,6	21,2	20,1
2300	47,6	44,7	42,5	40,7	39,2	37,9	36,9	35,9	34,3	32,9	31,8	30,9	30,0	28,2	26,9
2400	59,0	56,0	53,7	51,8	50,2	48,8	47,6	46,5	44,6	43,1	41,8	40,6	39,6	37,5	35,8
2500	69,0	66,3	64,1	62,2	60,6	59,3	58,0	56,9	55,0	53,4	52,0	50,7	49,7	47,4	45,4
2600	77,7	75,2	73,3	71,6	70,2	68,9	67,8	66,7	64,9	63,4	62,0	60,8	59,7	57,4	55,5
2700	84,4	82,5	81,0	79,8	78,6	77,6	76,6	75,7	74,1	72,8	71,6	70,5	69,4	67,3	65,5
2800	89,6	88,3	87,2	86,1	85,2	84,4	83,7	83,0	81,7	80,6	79,6	78,7	77,9	76,1	74,5
2900	93,2	92,2	91,4	90,6	90,0	89,4	88,8	88,3	87,4	86,5	85,8	85,1	84,5	83,0	81,8
3000	95,6	94,9	94,4	93,9	93,5	93,1	92,3	92,3	91,7	90,6	90,1	89,6	88,5	87,6	86,8