



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КЕМЕРОВСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

Учебное пособие

Для студентов вузов

Кемерово 2011

УДК 614.841.11/.12(075)

ББК 24.54я7

Т 34

Рецензенты:

Л.А. Шевченко, д-р техн. наук, профессор, академик АГН,
заведующий кафедрой аэрологии, охраны труда и природы КузГТУ;
Ли Хи Ун, д-р техн. наук, профессор, академик АГН, МАНЭБ,
ученый секретарь НЦ ВостНИИ

*Рекомендовано редакционно-издательским советом
Кемеровского технологического института
пищевой промышленности*

Т34 Теория горения и взрыва : учебное пособие / А.С. Голик, Ю.И. Иванов, В.А. Зубарева, О.С. Токарев; под ред. А.С. Голика; Кемеровский технологический институт пищевой промышленности. – Кемерово, 2011. – 121 с.

ISBN 978-5-89289-681-8

В учебном пособии изложена физика и химия горения, закономерности протекания химических реакций. Даны понятия пламени горения, типа пламени, приведены условия, определяющие возможность распространения пламени. Предлагаются определения взрыва, специальных и случайных взрывов, энергии физических и химических взрывов. Рассматриваются понятия воздушной, водной и сейсмозрывной волн. Изложены основные свойства пыли, показана классификация, действие на организм человека, пожаровзрывоопасность.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям подготовки 280705 «Пожарная безопасность» и 280700 «Техносферная безопасность».

УДК 614.841.11/.12(075)

ББК 24.54я7

ISBN 978-5-89289-681-8

*Охраняется законом об авторском
праве, не может быть использовано
любым незаконным способом
без письменного договора*

© КемТИПП, 2011

ВВЕДЕНИЕ

Обычно принято считать горением всякую быстро протекающую химическую реакцию, сопровождающуюся выделением тепла и света. С этой точки зрения вещества могут гореть не только в кислороде. Например, многие металлы горят в хлоре, окиси натрия и бария, углекислом газе, порох горит без участия газовой среды и т. д. В узком смысле слова горение представляет собой реакцию соединения вещества с кислородом. В большей или меньшей степени почти все вещества подвержены горению. Медленное окисление также иногда называют медленным горением.

Процесс горения принадлежит к числу тех немногих явлений природы, открытие которых относится к самому раннему периоду истории человечества. Использование огня положило начало овладению силами природы и во всем дальнейшем развитии цивилизации играло особую роль в ходе технического прогресса.

По этому поводу Ф. Энгельс в свое время писал: «...только научившись добывать огонь с помощью трения, люди впервые заставили служить себе некоторую неорганическую силу природы. Какое глубокое впечатление произвело на человечество это гигантское, почти неизмеримое по своему значению открытие, показывают еще теперешние народные суеверия».

Горение, огонь дали толчок развитию первоначального рационального мышления человека. Значение огня стало особенно велико, когда, наряду с его использованием, главным образом, в бытовых и чисто технологических производственных целях, горение (огонь) стало средством производства механической работы. С этого момента, как говорит Энгельс, «люди заставили служить себе некоторую неорганическую силу природы», и эта сила вооружала людей сначала единицами и сотнями, а затем сотнями тысяч и миллионами механических сил. Все это привело к той высокой степени энерговооруженности, которая характеризует современное состояние техники.

1. ОСНОВОПОЛОЖНИКИ РАЗВИТИЯ ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ

В средние века вопрос о процессах горения особенно привлекал к себе внимание химиков. В начале XVIII века была сделана первая попытка объединить все химические факты на основе одной гипотезы, привести их в систему при помощи теории флогистона. Согласно этой теории, все вещества, способные гореть или изменяться от действия огня, содержат особое «вещество огня» – флогистон. Эта теория, которую поддерживали все химики того времени, господствовала в течение целого столетия.

М. В. Ломоносов впервые правильно истолковал горение как соединение горящего вещества с «тяжелыми частицами воздуха» (состав воздуха тогда еще не был известен). Опытами по нагреванию металлов в запаянных ретортах, проводимыми М. В. Ломоносовым в 1753–1760 гг., была установлена роль воздуха при горении и ложность теории флогистона. После опытов, связанных с процессом горения, им в 1760 г. окончательно был сформулирован важнейший закон сохранения вещества, который стал основой современной химии.

В 1773 г. А. Лавуазье повторил опыты по прокаливанию металлов и пришел к объяснению горения как соединения вещества с кислородом, т. е. заложил основу современных взглядов на явление горения.

Начиная с этого времени наши знания о горении продвинулись очень далеко, а в области практики послужили основой для создания различных способов осуществления технических и технологических процессов сжигания в разнообразных целях, главным образом, для производства энергии.

Хорошо известно, что в топках электростанций сжигается твердое, жидкое и газообразное топливо, причем современные топочные устройства достигли больших мощностей и достаточно высокой степени совершенства в отношении обеспечения максимальной полноты сгорания.

Двигатели внутреннего сгорания, получившие быстрое развитие в последние 50 лет, используют процесс горения газоздушных, паровоздушных или жидких горючих веществ и составляют энергетическую основу авиационного и автомобильного транспорта.

Эффективность возникших в самое последнее время и быстро завоевывающих себе место реактивных аппаратов, пожалуй, в еще большей степени зависит от применяемых в этих двигателях методов сжигания топлива. По существу, вся «военная энергетика» (артиллерия и другие средства разрушения), имеющая дело с обычными взрывчатыми веществами, основывается на использовании явления сгорания.

Широко применяется процесс горения и в различных производственных целях – для организации тех или иных химических, металлургических и других процессов, нуждающихся в соответствующих температурных условиях.

Основателями современной теории нормального горения газов являются французские ученые Малляр и Ле-Шателье и русский физик профессор В.А. Михельсон. Михельсон еще в 1890 г. дал глубокий анализ этого процесса в трубах и теории пламени на горелке Бунзена и теоретически обосновал

широко известный сейчас метод измерения нормальных скоростей пламени с помощью горелки. Он является основоположником современной общепринятой тепловой модели горения.

Не менее важные взгляды были высказаны Михельсоном и по поводу механизма распространения детонации. Спустя несколько лет изложение гидродинамической теории детонации было сделано Чепменом. В работе последнего остался нерешенным важнейший вопрос обоснования того единственного режима, который соответствует наблюдаемому в опыте. Основы к решению этого вопроса содержались, однако, еще в работе Михельсона, и лишь сравнительно недавно они послужили исходным пунктом к решению этой задачи Я.Б. Зельдовичем. В 1931 г. в Ленинграде академиком Н.Н. Семеновым был создан научно-исследовательский институт химической физики, который вскоре перешел в систему Академии наук СССР и сделался ведущим институтом Советского Союза и сосредоточием крупного коллектива ученых. Этим коллективом в течение сравнительно небольшого периода времени (10–15 лет) были проведены весьма важные работы в области изучения процессов воспламенения и горения газов и заложены основы теории значимых явлений горения: основы кинетики цепных реакций, теории теплового самовоспламенения, теории распространения нормального горения и др. Одним из создателей советской школы в науке о горении конденсированных систем является П.Ф. Похил. Его глубокие исследования механизма горения получили широкое признание в мировой науке и легли в основу многих работ по теории горения конденсированных систем. Большой вклад в изучение механизма и закономерностей горения конденсированных систем внесли А.Ф. Беляев, К.К. Андреев, О.И. Лейпунский и др. Широко известны работы академика В.Н. Кондратьева в области спектроскопического исследования газовых химических реакций и работы члена-корреспондента АН СССР Я.Б. Зельдовича по теории распространения пламени. Систематические работы по исследованию нормального горения и явлений воспламенения были начаты в этот же период и развивались кафедрой молекулярных и тепловых явлений физического факультета МГУ, руководимой членом-корреспондентом АН СССР А.С. Предводителевым. Значительный вклад в мировую науку по основным разделам газового горения был сделан учеными СССР, а созданная академиком Н.Н. Семеновым теория цепных реакций получила мировое признание и высокую оценку в виде присуждения ее автору Нобелевской премии.

Значительное развитие получила в Советском Союзе разработка физико-химических основ горения твердых горючих веществ, в том числе угля как основы общей теории гетерогенного горения.

Работы по изучению процесса горения угля (углерода) с точки зрения выяснения роли физических факторов были начаты в СССР в тридцатых годах минувшего столетия во Всесоюзном теплотехническом институте по инициативе и под руководством А.С. Предводителева и получили затем широкое развитие в ряде других институтов, главным образом, в Энергетическом институте Академии наук СССР, где, наряду с крупным коллективом А.С. Предводителе-

ва, плодотворную работу по изучению механизма горения углерода проводил также коллектив члена-корреспондента АН СССР З.Ф. Чуханова.

В настоящее время можно считать построенным не только общий, но и детальный физико-химический механизм горения углерода, включая такие сложные процессы, как процесс горения угля в слое и в виде аэрозвеси (облако), процессы вторичного реагирования горения окиси углерода и восстановления углекислоты, процессы воспламенения твердого топлива и др.

Самостоятельное и важное значение имели работы по горению твердого топлива, проводившиеся в Центральном котлотурбинном институте в Ленинграде коллективом ученых под руководством профессора Г.Ф. Кнорре.

Этот коллектив занял ведущее положение в области исследования сжигания топлива на решетках при так называемом верхнем зажигании. Им разработаны методы исследования последовательных стадий процесса горения различных отечественных топлив. Коллективом Г.Ф. Кнорре был выполнен также ряд работ по исследованию механизма горения углерода, созданию диффузионной теории этого процесса и методов расчета на основе теории подобия.

Прогрессивно и быстро, особенно в период после второй мировой войны, за границей получили развитие исследования в области горения. В наибольшей степени это заметно на примере США, где над вопросами горения в настоящее время работают многочисленные научно-исследовательские центры, учебные институты и университеты с большим числом занятых в них квалифицированных физиков, химиков и техников. Весьма примечательно, что ряд крупных ученых, ранее занимавшихся другими вопросами, начали плодотворно работать в области горения. Примером этому является крупнейший специалист в области гидродинамики профессор Т. Карман.

Важным событием для решения вопросов горения во всех странах явилась организация в США систематических симпозиумов по горению. С 1948 г. эти симпозиумы приобрели международный характер и сейчас привлекают все большее количество участников из разных стран. Созываются симпозиумы каждые два года. Инициатива в деле организации этих симпозиумов принадлежит доктору Бернарду Льюису, имя которого как крупного исследователя в области горения известно далеко за пределами своей страны. Б. Льюис вместе с профессором Хоттелем возглавляет в настоящее время недавно созданный Институт горения. Институт представляет собой организацию типа научного общества, объединяющую специалистов различных стран в области горения. В задачи Института входит организация симпозиумов, издание специального журнала по горению и т. д.

Во многих организациях Англии и Франции также ведутся исследования по горению. В Англии, например, довольно крупные лаборатории по горению имеются во многих университетах страны – в Лондоне, Кембридже, Оксфорде, Лидсе, Ньюкасле и др. Значительно увеличился в последнее время объем исследований в Японии, где, в частности, развиваются работы и в области горения твердого топлива. Продолжают развиваться работы в Германии.

Систематически ведется за границей работа и в отношении обобщающих монографических работ по горению. Известен целый ряд крупных монографий, появившихся на протяжении последних лет. После первой крупной монографии У. Бона «Пламя и горение в газах» (1927), сыгравшей в свое время значительную роль в развитии исследований горения газов, вышли монографии Б. Льюиса и Г. Эльбе «Горение, пламя и взрывы в газах» (1938) и В. Иоста «Взрывы и горение в газах» (1939), систематизирующие и анализирующие под определенным углом зрения основные из накопленных к тому времени экспериментальных фактов. Обе эти монографии, переведенные в свое время на русский язык, достаточно хорошо известны российскому читателю. В 1951 г. появилась новая монография Льюиса и Эльбе под тем же названием, но капитальным образом переработанная и расширенная, освещающая ряд явлений горения, которые до тех пор теоретически были раскрыты мало. Весьма интересной и оригинальной представляется также монография А.Г. Гейдона «Спектроскопия и теория горений» (1948) и работа и Х. Г. Вольфхарта, появившаяся в 1953 г. под очень кратким названием «Пламя». В ней рассматриваются вопросы действия механизма распространения пламени, диффузионные и неустойчивые пламена, излучение, температура и ионизация пламен, а также вопрос образования твердого углерода в пламенах.

2. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ О ГОРЕНИИ

2.1. Виды горения

Под термином «горение» (СТ СЭВ 383-87) понимается экзотермическая реакция окисления вещества, сопровождающаяся одним из трех факторов, а именно: пламенем, свечением, выделением дыма. Из данного определения вытекает физико-химическое понятие горения как любой реакции окисления вещества, приводящей к выделению тепла и сопровождающейся или пламенем, или свечением, или дымом. Горение – сложный физико-химический процесс превращения исходных горючих веществ и материалов в продукты сгорания, сопровождающийся выделением тепла, дыма и световым излучением факела пламени.

Физико-химические основы горения заключаются в термическом разложении вещества и материала до углеводородных паров и газов, которые под воздействием высоких температур вступают в химическое взаимодействие с окислителем (обычно кислородом воздуха), превращаясь в процессе горения в диоксид углерода (углекислый газ), оксид углерода (угарный газ), углерод (сажа) и воду, и при этом выделяется тепло и световое излучение. Классическим примером горения, например, является горение каменного угля, нефти, дров и т. п. Возникновение горения возможно при наличии горючего вещества, окислителя и источника зажигания, инициирующего реакцию между горючим веществом и окислителем.

Горючим называется всякое твердое, жидкое или газообразное вещество, способное самостоятельно гореть после удаления источника зажигания.

Окислителем является кислород воздуха. Однако окислителем для ряда горючих веществ может быть хлор, сера, азотная кислота, марганцовокислый калий, селитры, перхлораты, нитросоединения и другие вещества.

Совокупность горючих веществ (материалов) с окислителем представляет собой горючую среду. Горючее и окислитель в горючей среде должны находиться в определенном соотношении друг с другом.

Для начала процесса горения необходимо, чтобы горючей смеси (или ее части) был сообщен тепловой импульс (источник зажигания), обладающий зарядом энергии и периодом индукции, достаточными и для возникновения горения. Под воздействием источника зажигания (тепловой энергии) горючие вещества и материалы разлагаются с образованием газопаровоздушной горючей смеси.

При отсутствии хотя бы одного из приведенных выше условий горение не возникает. Исключение одного из условий прекращает горение. На этом основано предупреждение горения и его ликвидация.

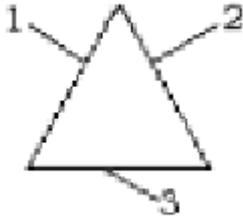


Рис. 1. Треугольник горения:

1 – источник зажигания;

2 – окислитель;

3 – горючее вещество

Символический треугольник горения (рис. 1) наглядно иллюстрирует факторы, необходимые для горения, и дает представление о профилактических мероприятиях, направленных на предотвращение горения:

- если одна из сторон треугольника отсутствует, то горение не возникает;
- если одну из сторон треугольника исключить, то горение прекратится.

Общая схема возникновения горения представлена на рис. 2 (ГОСТ 12.1.004).

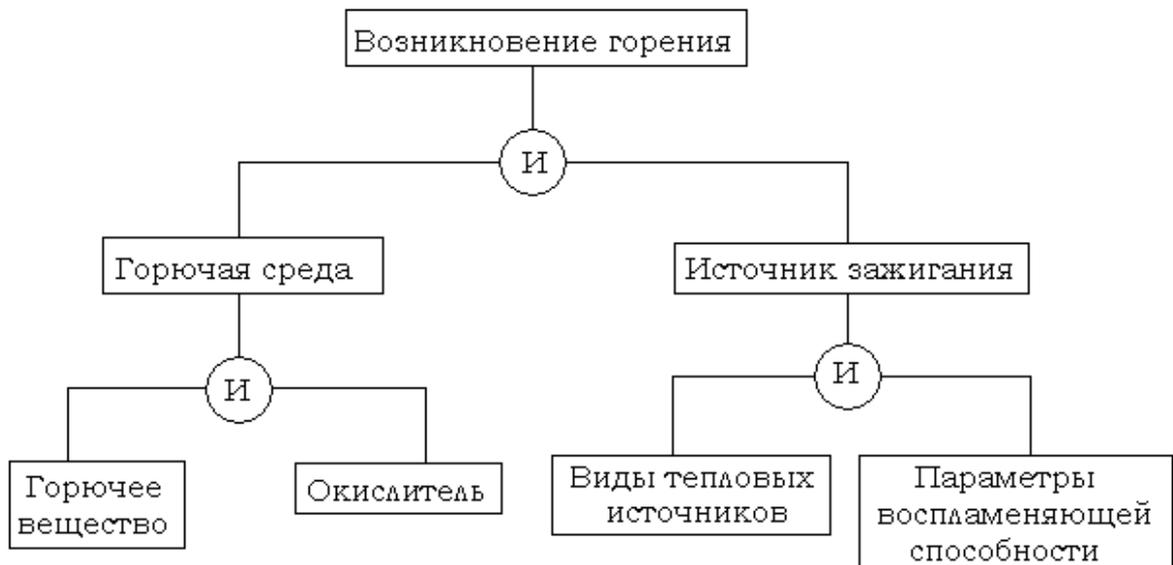


Рис. 2. Общая схема возникновения процесса горения

Горение отличается многообразием видов и особенностей, обусловливаемых процессами теплообмена, газодинамическими эффектами, кинетикой химических превращений, а также обратной связью между внешними условиями и характером развития горения.

К внешним проявлениям горения относится пламя, которое характеризуется свечением и выделением теплоты. При горении конденсированных систем (систем, состоящих только из твердых или жидких фаз или их смесей) пламя может и не возникнуть. Такое горение называют беспламенным горением или тлением.

2.2. Гомогенное и гетерогенное горение

В зависимости от агрегатного состояния исходного вещества и продуктов горения выделяют гомогенное и гетерогенное горение, а также горение взрывчатых веществ.

При гомогенном горении исходные вещества находятся в одинаковом агрегатном состоянии. К этому типу относится горение газовых смесей, например, природного газа, водорода с кислородом воздуха, горение негазифицирующихся конденсированных веществ, например, термитов – смесей алюминия с оксидами различных металлов.

При гетерогенном горении исходные вещества находятся в разных агрегатных состояниях, например, твердое или жидкое горючее вещество и газообразный окислитель. Процесс гетерогенного горения обычно очень сложен. При гетерогенном горении большое значение приобретают процессы, ведущие к изменению фазового состояния, а именно – химические процессы. Химическое превращение сопровождается дроблением горючего вещества и переходом его в газовую фазу в виде капель и частиц, образованием оксидных пленок на частицах металла, турбулизацией смеси и т. д. Для поддержания гетерогенного горения важную роль играет также интенсивность потока образуемых из конденсированных веществ горючих паров.

Горение взрывчатых веществ связано с переходом вещества из конденсированного состояния в газообразное. При этом на поверхности раздела фаз происходит сложный физико-химический процесс, при котором в результате химической реакции выделяются теплота и горючие газы, догорающие в зоне горения на некотором расстоянии от поверхности. Процесс горения усложняется явлением диспергирования, переходом части конденсированного взрывчатого вещества в газовую фазу в виде небольших частичек или капель пыли.

Горение различается также по скорости распространения пламени. В зависимости от этого фактора оно может быть дефлаграционным (нормальным), взрывным и детонационным. При первом нормальная скорость горения, представляющая скорость движения пламени на границе между сгоревшей и несгоревшей частями смеси изменяется от нескольких сантиметров до нескольких метров в секунду (1–5 м/с). Дефлаграционное горение подразделяют на ламинарное и турбулентное. Для ламинарного горения характерна нормальная скорость распространения пламени.

Нормальный режим горения наблюдается при спокойном гетерогенном двухфазном горении. Скорость горения будет определяться скоростью диффузии кислорода к горючему веществу в зону горения (рис. 3). Распространение пламени происходит от каждой точки фронта пламени по нормали к его поверхности. Такое горение и скорость распространения пламени по неподвижной смеси вдоль нормали к его поверхности называют нормальным (ламинарным). Нормальные скорости горения невелики. В этом случае повышения давления и образования ударной волны не происходит. Наиболее характерным примером диффузионного пламени является горящая свеча.

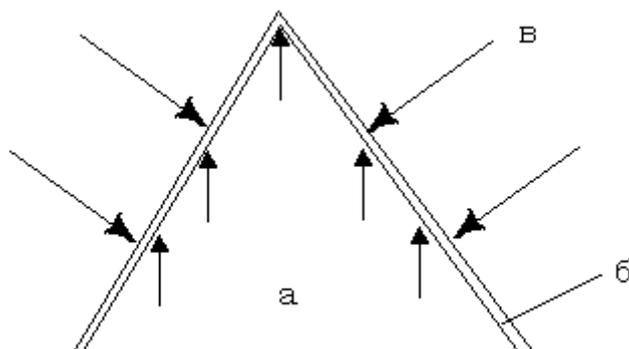


Рис. 3. Схема диффузионного ламинарного пламени:
а – зона горючих паров; б – зона горения; в – окружающая среда (воздух)

Турбулентное пламя образуется при увеличении скорости распространения пламени, т. е. при нарушении режима ламинарности. Завихрение газовых струй в турбулентном пламени улучшает условия перемешивания реагирующих газов, что ведет к увеличению поверхности, через которую осуществляется молекулярная диффузия и скорость выгорания.

Медленное равномерное распространение горения устойчиво лишь в том случае, если оно не сопровождается повышением давления. Если оно происходит в замкнутом пространстве или когда выход газа затруднен, продукты реакции не только нагревают прилегающий к фронту пламени слой несгоревшего газа путем теплопроводности, но и, расширяясь за счет высокой температуры, приводят несгоревший газ в движение. Неупорядоченное движение объемов газа в горячей смеси вызывает значительное увеличение поверхности фронта пламени, рост скорости горения. При достижении скоростей распространения пламени до десятков и сотен метров в секунду, но не превышающих скорости звука в данной среде (300–320 м/с), происходит взрывное (дефлаграционное) горение.

2.3. Взрывное горение

Взрывное горение (согласно ГОСТ 12.1.010-76) – это быстрое химическое превращение вещества, сопровождающееся выделением большого количества энергии и образованием сжатых газов, способных производить работу. В зависимости от скорости горения при оценке последствий аварий устанавливаются режимы взрывного превращения парогазовых и дисперсных сред.

При взрывном горении продукты горения нагреваются до 1,5–3,0 тысяч °С, а давление в закрытых системах увеличивается до 0,6–0,9 МПа.

Продолжительность реакции горения взрывного режима составляет для газов ~0,1с, паров ~0,2–0,3 с, пыли ~0,5 с. Применительно к случайным промышленным взрывам под дефлаграцией обычно понимают горение облака с видимой скоростью порядка 100–300 м/с, при которой генерируются ударные волны с максимальным давлением 20–100 кПа.

Обычное воспламенение переходит в обычный взрыв (взрывное горение) постепенно, скорость и давление нарастают плавно.

В определенных условиях взрывное горение газовых смесей может перейти в детонационный процесс, при котором скорость распространения пламени превышает скорость распространения звука и достигает 1–5 км/с, а давление ударной волны – 1–5 МПа. Это происходит при сильной турбулизации материальных потоков, вызывающей значительное искривление фронта пламени, большое увеличение его поверхности. При этом возникает ударная волна, во фронте которой резко повышается плотность, давление, температура смеси.

Для гетерогенных систем характерна малоскоростная детонация, обусловленная спецификой реакции газ – твердое вещество.

2.4. Детонация

Детонация есть процесс химического превращения системы окислитель-восстановитель, представляющий собой совокупность ударной волны, распространяющейся с постоянной скоростью и превышающей скорость звука, и следующей за фронтом зоны химических превращений исходных веществ. Химическая энергия, выделяющаяся в детонационной волне, подпитывает ударную волну, не давая ей затухать. При этом скорость распространения детонационной волны и давление в ней не зависят от скорости реакции в пламени, а определяются ее тепловым эффектом и теплоемкостью продуктов сгорания:

$$V = \sqrt{2Q(k^2 - 1)}, \quad (1)$$

где Q – тепловой эффект реакции, Дж/кг;
 k – показатель адиабаты.

Максимум избыточного давления во фронте детонационной волны (химический взрыв) равен:

$$\Delta P = 4(k - 1)Q \times \rho_{\text{стх}} - P_0, \quad (2)$$

где $\rho_{\text{стх}}$ – плотность стехиометрического состава, кг/м³;
 P_0 – атмосферное давление, Па.

Давление детонации в основном проявляется в трубах. Это связано с тем, что для возникновения детонации необходимо наличие так называемого преддетонационного расстояния, т. е. расстояния от места воспламенения до места возникновения детонации. Это расстояние в каждом конкретном случае зависит от диаметра труб, их шероховатости, места поджога – у открытого или закрытого конца трубы. Чрезвычайную опасность представляет переход детонационной волны из трубопровода в закрытую систему (автоклавы, ресиверы) или полуоткрытую систему (производственные помещения, вентиляционные камеры, горные выработки), содержащую системы, склонные к детонации. В этих случаях преддетонационный период мал или вообще отсутствует и дето-

нирует практически мгновенно весь объем смеси. Переходу к детонации способствуют также различные препятствия (строения, предметы, пересеченная местность) на пути распространения пламени, вызывающие турбулизацию.

Из вышесказанного следует, что взрывное горение переходит в детонацию скачкообразно (рис. 4), толчками, которые вызывают разгон фронта пламени до сверхзвуковой скорости. Каждый толчок вызывается ростом давления перед фронтом пламени и соответствующим повышением температуры, что, в свою очередь, вызывает рост скорости фронта воспламенения в газовой среде.

Скорость распространения фронта детонации после его разгона остается для данных условий постоянной и зависит, главным образом, от состава горючей смеси и, в меньшей степени, от исходных давлений (P_0) и температуры (T_0).

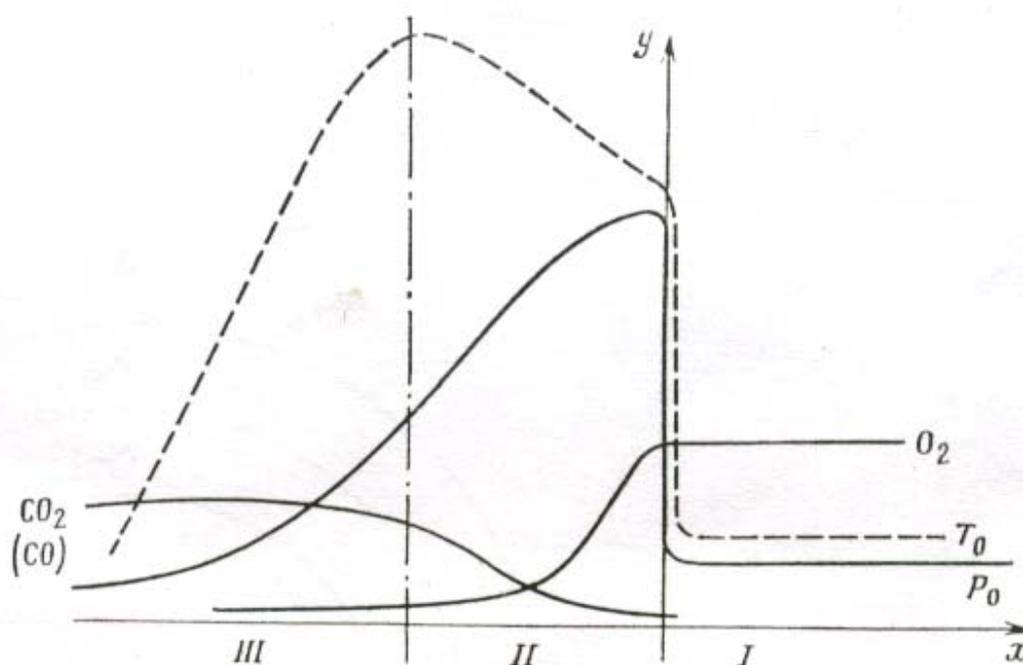


Рис. 4. Схема перехода взрывного горения в детонацию:

I – исходные условия; II – зона химических превращений; III – конечные условия;
 O_2 , T_0 , P_0 – исходные соответственно концентрация кислорода, температура и давление

При детонационном режиме горения облака горючего газа большая часть энергии взрыва переходит в воздушную ударную волну. При дефлаграционном горении со скоростью распространения пламени примерно 200 м/с переход энергии в волну составляет примерно 30 %, тогда как максимальный КПД энергии взрыва парогазовых сред составляет примерно 40 %.

Всем памятна катастрофа, произошедшая в ночь с 3 на 4 июня 1989 г. на перегоне между станциями Казаяк и Улу-Теляк под Уфой (Башкирия). На месте катастрофы под насыпью, на которой уложено железнодорожное полотно проходил магистральный продуктопровод, предназначенный для перекачки под рабочим давлением 3,5–3,8 МПа углеводородной смеси (метан, этан, пропан, изобутан, гексан и др.)

Разрыв продуктопровода произошел в 900 м от полотна железной дороги. Выброс сжиженного газа сопровождался неограниченным разливом жидкости по поверхности земли, что способствовало скоротечному парообразованию при интенсивной теплопередаче от твердой поверхности к разлитой жидкости. Через 10 минут с момента полного разрыва трубопровода масса парового облака составляла 1 020–1 360 т, облако имело дискообразную форму с условным диаметром 2 700 м и высотой 5–8 м, и в условиях безветренной погоды оно заполнило низменную лесистую ложину, где проходило полотно железной дороги.

Идущие навстречу друг другу поезда вызвали турбулизацию газозооной смеси, ее воспламенение, прогремел взрыв чудовищной силы, пламя взметнулось на огромную высоту.

В зоне взрыва оказалось два пассажирских поезда, в которых находилась 1 284 человека. При катастрофе погибли или получили ранение разной степени тяжести 1 224 человека, на месте аварии обнаружено 258 трупов (из них 86 – в степени обугливания). Воздушной ударной волной было оторвано от поездов и сброшено с пути 11 вагонов, из которых 7 были полностью разрушены, а остальные обгорели снаружи и полностью выгорели внутри. В районе взрыва образовалась зона сплошного завала леса на площади 2,5 км². Были разрушены 350 м железнодорожного пути, электроконтактная сеть, воздушные линии электропередачи и связи, железобетонные опоры. В радиусе 15 км от места взрыва в населенных пунктах выбиты стекла в домах, полностью или частично разрушены рамы и шиферные кровли.

3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГОРЕНИЯ

Горение – это химическая реакция окисления, сопровождающаяся выделением большого количества тепла и света. В зависимости от скорости протекания процесса горение может происходить в форме собственно горения и взрыва. Взрыв – это частный случай горения, протекающий мгновенно с кратковременным выделением значительного количества энергии и образованием сжатых газов, способных производить работу.

Для процесса горения необходимы:

- наличие горючей среды, состоящей из горючего вещества и окислителя;
- источник воспламенения.

Чтобы возник процесс горения, горючая среда должна быть нагрета до определенной температуры при помощи источника воспламенения (пламя, искра электрического или механического происхождения, накаливаемые тела, тепловое проявление химической, электрической или механической энергий). После возникновения горения постоянным источником воспламенения является зона горения. Возникновение и продолжение горения возможны при определенном количественном соотношении горючего вещества и кислорода, а также при определенных температурах и запасе тепловой энергии источника воспламенения.

Наибольшая скорость стационарного горения наблюдается в чистом кислороде, наименьшая – при содержании в воздухе 14–15 % кислорода. При меньшем содержании кислорода в воздухе горение большей части веществ прекращается.

Различают следующие виды горения:

- полное – горение при достаточном количестве или избытке кислорода;
- неполное – горение при недостатке кислорода.

При полном горении продуктами сгорания являются двуокись углерода (CO_2), вода (H_2O), азот (N), сернистый ангидрид (SO_2), фосфорный ангидрид и другие продукты, не способные к дальнейшему горению. При неполном горении обычно образуются едкие, ядовитые горючие и взрывоопасные продукты: окись углерода, спирты, кислоты, альдегиды.

Горение веществ может протекать не только в среде кислорода, но также в среде некоторых веществ, не содержащих кислорода, хлора, паров брома, серы и т. д. Однако, как бы ни проходил процесс горения, в его основе всегда лежит химическое взаимодействие между горючим веществом и окислителем.

Горючие вещества могут быть в трех агрегатных состояниях: жидком, твердом, газообразном. Отдельные твердые вещества при нагревании плавятся и испаряются, другие – разлагаются и выделяют газообразные продукты и твердый остаток в виде угля и шлака, третьи не разлагаются и не плавятся.

В зависимости от агрегатного состояния горючих веществ горение может быть гомогенным и гетерогенным. При гомогенном горении исходные вещества (компоненты горючей смеси) находятся в одинаковом агрегатном состоянии. К данному типу относится горение газовых смесей с окислителем, негазифицирующихся конденсированных веществ, например, термитов – смесей алюминия с оксидами различных металлов, а также изотермическое горение.

Горение, при котором исходные вещества находятся в различных состояниях (например, твердое или жидкое горючее и окислитель), является гетерогенным.

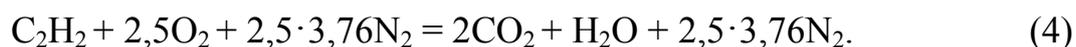
Различают бедные и богатые горючие смеси. К бедным смесям относятся смеси, содержащие в избытке, по сравнению со стехиометрическим соотношением компонентов, окислитель, а к богатым – содержащие в избытке горючее. Смесями стехиометрического состава называются горючие смеси, которые по своему составу (соотношение компонентов горючего и окислителя) отвечают уравнению химической реакции, а при их сгорании ни один из исходных компонентов не остается в избытке в продуктах реакции.

Известно, что чаще всего горение происходит в атмосфере воздуха, содержащего по объему 21 % кислорода, 78 % азота и 0,9 аргона. Так как аргон и азот в процессе горения органических веществ не принимают участия, то состав воздуха для простоты расчетов принимают 21 % кислорода и 79 % азота, т. е. на один объем кислорода в воздухе приходится $79/21 = 3,76$ объема азота или на каждую молекулу кислорода приходится 3,76 молекулы азота. Например, уравнение реакции горения метана в воздухе будет иметь вид:

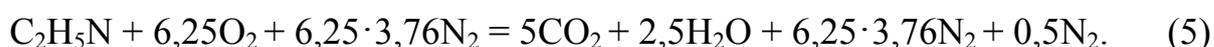


При оценке конечных продуктов реакции необходимо ориентироваться на состав горючего вещества. Нужно помнить, что углерод горючего при полном сгорании всегда превращается в диоксид углерода (CO_2), водород – в воду (H_2O), а суммарная масса веществ, вступивших в реакцию, должна быть равна массе тех веществ, получившихся в результате реакции. Это возможно в том случае, когда число атомов одного и того же элемента в обеих частях уравнения одинаково, независимо от того, в состав какого вещества этот элемент входит. Последовательность действий такова: вначале уравнивают число атомов углерода, затем водорода, потом кислорода. Множитель перед коэффициентом (3,76), поставленный у молекулы азота, всегда будет равен коэффициенту перед кислородом.

Учитывая, что расчет обычно ведут на 1 моль или м^3 горючего вещества, в уравнении реакции коэффициент перед горючим веществом не ставят. Поэтому в некоторых уравнениях реакций горения могут появиться перед кислородом или другим веществом дробные коэффициенты:



Если в состав горючего вещества, кроме углерода и водорода, входит азот, то он выделяется при горении в свободном виде N_2 , например, при горении пиридина:



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



Сера, входящая в состав горючего вещества, выделяется в виде SO_2 .

Сгорание веществ может происходить также за счет кислорода, находящегося в составе других веществ, способных легко его отдавать. К таким веществам относятся азотная кислота HNO_3 , бертолетова соль KClO_3 , селитра KNO_3 , NaNO_3 , NH_4NO_3 , перманганат калия KMnO_4 , пероксид бария и т. д.

Согласно уравнению (3), стехиометрическое содержание метана составит:

$$C_{CT} = \frac{1 \cdot 100}{1 + 2 + 7,52} = 9,5 \% \text{ об.} \quad (7)$$

Стехиометрическая концентрация горючего при сгорании в воздухе средней влажности и в сухом воздухе определяется соответственно по формулам:

$$C_{CT} = 100 / (1 + 4,8445\beta), \quad (8)$$

$$C_{CT} = 100 / (1 + 4,7742\beta), \quad (9)$$

где β – стехиометрический коэффициент кислорода в реакции сгорания, равный числу молей кислорода, приходящихся на 1 моль горючего вещества.

$$\beta = n_c + \frac{n_n - n_x}{4} - \frac{n_o}{2}, \quad (10)$$

где n_c , n_n , n_o , n_x – число атомов С, Н, О и галоидов в молекуле горючего.

Горение дифференцируется также по скорости распространения пламени. В зависимости от этого фактора оно может быть дефлаграционным (скорость в пределах нескольких м/с), взрывным (скорость порядка десятка и сотен м/с) и детонационным (скорость порядка тысяч м/с). Гетерогенные системы имеют низкую скорость детонации, а гомогенные (газообразные) – порядка $(1-3) \cdot 10^3$ м/с. Реальным пожарам свойственно дефлаграционное горение.

Дефлаграционный или нормальный режим горения наблюдается при спокойном гетерогенном двухфазном диффузионном горении. Скорость горения будет определяться скоростью диффузии кислорода к горючему веществу в зону горения.

3.1. Расход воздуха на горение

Минимальное количество воздуха, необходимого для полного сгорания единицы массы (кг) или объема (м^3) горючего вещества, называется теоретически необходимым и обозначается V_B^0 . В табл. 1 приведены значения V_B^0 для различных горючих веществ при нормальных условиях ($0\text{ }^\circ\text{C}$ и $101,3\text{ кПа}$).

Таблица 1

Теоретически необходимое количество воздуха 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
Древесина ($W = 7\%$)	5,4	4,18	Водяной газ	2,84	2,2
Керосин	14,85	11,5	Метан	12,3	9,52
Нефть	13,9	10,8	Оксид углерода	3,08	2,38
Толуол	12,9	10,0	Пропан	30,6	23,8
Торф (воздушно-сухой)	7,5	5,8	Природный газ	6,45	5,0

Значения величин, приведенных для древесины, торфа, бензина, керосина, нефти и водяного газа, являются средними, так как состав этих горючих материалов непостоянен. Расчет теоретически необходимого количества воздуха для полного сгорания веществ зависит от состава горючего вещества и определяется по тем или иным выражениям.

Горючее вещество – индивидуальные горючие вещества, состоящие из атомов С, Н, О, N, Cl, Br, J, F. Для таких горючих веществ независимо от их агрегатного состояния теоретически необходимое количество воздуха определяется из уравнений реакции горения, из которых видно, что на m кмоль горючего вещества приходится n кмоль кислорода и азота.

Теоретически необходимый объем воздуха для сгорания 1 кг вещества может быть определен по формуле:

$$V_B^0 = \frac{22,4 \cdot n}{m \cdot M}, \text{ м}^3, \quad (11)$$

где 22,4 – объем 1 кмоль газов (при температуре $0\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении $101\,325\text{ Па}$), м^3 ;

M – молекулярная масса, кг/моль.

При необходимости приведения объема воздуха, полученного по формуле (11), к иным условиям используют формулу:

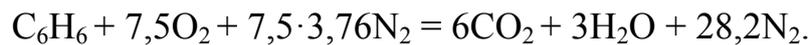
$$V_{\text{в}} = \frac{V_{\text{в}}^0 \cdot T \cdot 101325}{273 \cdot P}, \text{ м}^3, \quad (12)$$

где T – заданная температура газов, К;
 P – заданное давление, Па.

Теоретически необходимый объем воздуха для сгорания 1 м³ горючих газов определяется по формуле:

$$V_{\text{в}}^0 = n/m. \quad (13)$$

Пример 1. Определить объем воздуха, необходимый для сгорания 1 кг бензола при температуре 20 °С и давлении 99 992 Па. Составляем уравнение реакции горения бензола в воздухе:



Согласно уравнению реакции, на горение 1 кмоль бензола требуется $n = 7,5 + 7,5 \cdot 3,76 = 35,7$ кмоль воздуха.

Молекулярная масса бензола 78.

По уравнению (11) определяем теоретически необходимый объем воздуха для сгорания 1 кмоль бензола при нормальных условиях:

$$V_{\text{в}}^0 = \frac{35,7 \cdot 22,4}{78} = 10,25 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

При заданных условиях этот объем будет равен (12):

$$V_{\text{в}} = \frac{10,25 \cdot 293 \cdot 101325}{273 \cdot 99992} = 11,14 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

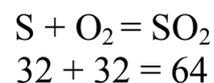
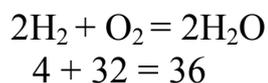
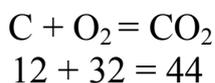
Пример 2. Определить объем воздуха, необходимый для сгорания 4 м³ ацетилен. Составляем уравнение реакции горения ацетилена в воздухе:



Согласно уравнению реакции, на горение 1 кмоль ацетилена необходимо $2,5 + 2,5 \cdot 3,76 = 11,9$ кмоль воздуха. Определяем объем воздуха, необходимый для горения 4 м³ ацетилена:

$$V_{\text{в}} = \frac{11,9 \cdot 4}{1} = 47,6 \text{ м}^3.$$

Горючее вещество – сложная смесь химических соединений. Такими веществами являются древесина, торф, каменный уголь и др. Для определения теоретически необходимого объема воздуха нужно знать элементный состав горючего вещества, выраженный в массовых процентах, т. е. содержание С, Н, О, S, N, золы (А), влаги (W). Элементный состав вещества определяют в аналитической лаборатории. Чтобы рассчитать V_v^0 , запишем уравнение реакции горения углерода, водорода и серы и массовое соотношение реагирующих веществ:



Если для сгорания 12 кг углерода требуется 32 кг кислорода, то для 0,01 кг углерода, т. е. 1 % (масс.) его потребуется кислорода $0,01 \cdot 32/12 = 0,01 \cdot 8/3$ кг, для водорода соответственно потребуется $0,01 \cdot 32/4 = 0,01 \cdot 8$ кг и для серы $0,01 \cdot 32/32 = 0,01 \cdot 1$ кг кислорода.

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

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

где [C], [H], [S], [O] – содержание углерода, водорода, серы и кислорода в горючем веществе, % (масс.).

На вычисленное количество кислорода в воздухе приходится в 77/23 раз больше азота, так как по массе атмосферный воздух составляет 23 % кислорода и 77 % азота и инертных газов. Сумма азота и кислорода составляет массу воздуха L_v^0 (в кг), необходимую для горения 1 кг вещества:

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

После преобразования получим:

$$L_v^0 = 0,3478 \left(\frac{[C]}{3} + [H] + \frac{[S]}{8} - \frac{[O]}{8} \right). \quad (14)$$

Чтобы выразить количество воздуха в объемных единицах, нужно правую часть выражения (14) разделить на массу 1 м³ воздуха при нормальных условиях, т. е. на 1,293 кг/м³. В результате получим:

$$V_v^0 = 0,269 \left(\frac{[C]}{3} + [H] + \frac{[S]}{8} - \frac{[O]}{8} \right). \quad (15)$$

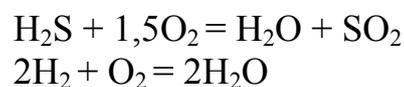
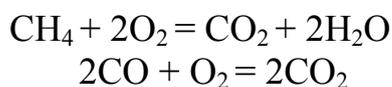
Пример 3. Определить объем воздуха, необходимый для сгорания 5 кг торфа, состоящего из 40,0 % С, 4,0 % Н, 13,0 % О и 20,0 % N; А = 10 %; W =

= 13,0 %. Азот, зола и влага горючего вещества при определении количества воздуха не учитываются, так как они не принимают участия в реакции. Объем воздуха, необходимый для сгорания 1 кг торфа, определяем по формуле (15):

$$V_{\text{в}}^0 = 0,269 \frac{40,0}{3} + 4,0 - \frac{13}{8} = 4,3 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

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

Горючее вещество – смесь газов. К этой группе веществ относятся горючие газы, например, природный, доменный, коксовый и др. Все они в том или ином количестве содержат CO, CH₄, H₂, H₂S, C₂H₄ и др. Состав горючих газов обычно выражают в объемных процентах. Для вывода формулы расчета $V_{\text{в}}^0$ напишем уравнения реакции горения наиболее распространенных газов:



Если для сгорания 1 м³ метана требуется 2 м³ кислорода, как это видно из уравнения, то для сгорания 0,01 м³ метана, т. е. 1 % (об.) потребуется 0,01 · 2 м³ кислорода. Для сгорания 1 м³ оксида углерода потребуется 0,01/2 м³ кислорода, такое же количество кислорода потребуется для сгорания 1 м³ водорода, а для сгорания сероводорода необходимо 0,01 · 1,5 м³ кислорода.

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

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

где [CH₄], [H₂], [CO], [H₂S] и [O₂] – содержание метана, водорода, оксида углерода, сероводорода и кислорода, 5 (об.).

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

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

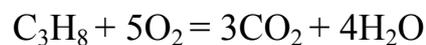
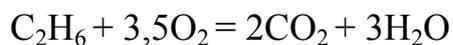
После преобразования получим:

$$V_{\text{в}}^0 = \frac{2[\text{CH}_4] + 0,5[\text{H}_2] + 0,5[\text{CO}] + 1,5[\text{H}_2\text{S}] - [\text{O}_2]}{21}. \quad (16)$$

Как видно из уравнения (16), числа в его числителе есть коэффициенты при кислороде в уравнениях реакций горения. Поэтому, если в составе газа бу-

дуг другие горючие компоненты, они могут быть поставлены в уравнение (16) с коэффициентами, взятыми из уравнений горения.

Пример 4. Определить объем воздуха при температуре 15 °С и давлении 101 325 Па, необходимый для сгорания 1 м³ природного газа, содержащего 86,5 % СН₄; 3 % С₂Н₆; 1 % С₃Н₈; 7,3 % СО₂ и 2,2 % N₂. Определяем коэффициенты для этана и пропана:



Объем воздуха определяем по уравнению (16):

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

Приводим объем к заданной температуре (уравнение 12):

$$V_e^0 = \frac{8,97 \cdot 288 \cdot 101325}{273 \cdot 101325} = 9,46 \text{ м}^3.$$

Практически при горении во время пожара расходуется воздуха значительно больше теоретически необходимого. Разность между количеством воздуха, практически расходуемым на горение, и количеством воздуха, теоретически необходимым, называется избытком воздуха. Отношение же количества воздуха, практически расходуемого на горение, к количеству воздуха, теоретически необходимому, называется коэффициентом избытка воздуха и обозначается:

$$\alpha = V_{e, \text{np}} / V_e^0. \quad (17)$$

Таким образом, в условиях пожара, когда горение протекает с естественным притоком воздуха, коэффициент избытка воздуха преимущественно больше единицы и колеблется в широких пределах (2–20 и выше). Коэффициент избытка воздуха можно определить по составу продуктов сгорания, если произвести их газовый анализ. Учитывая, что концентрация кислорода в воздухе составляет 21 % (об.), а процентное содержание свободного кислорода в продуктах сгорания определится из анализа, можно легко найти коэффициент избытка воздуха:

$$\alpha = \frac{21}{21 - [\text{O}_2]}. \quad (18)$$

4. ПЛАМЯ

4.1. Формы и особенности диффузионных пламен

Горение часто сопровождается свечением продуктов сгорания и образованием пламени. Под пламенем понимают газообразную среду, в ряде случаев включающую диспергированные конденсированные продукты, в которой происходят физико-химические превращения реагентов. Пламена могут быть пламенами газообразных, жидких или твердых реагентов; светящимися (содержащими конденсированные продукты) или прозрачными; предварительно перемешанными или диффузионными; ламинарными или турбулентными.

Горючие пары и газы, поступая в воздух, смешиваются с ним и только в виде смеси способны воспламеняться и гореть. Образование горючих смесей может происходить либо до начала нагревания вещества, либо в процессе подготовки его к горению. Это оказывает существенное влияние на скорость реакции, а последняя определяет область, в которой будет происходить горение. Область горения, в которой время горения зависит только от времени, необходимого для возникновения физического контакта кислорода с горючим, т. е. от времени диффузии кислорода к зоне горения, называется диффузионной.

Во время пожара горение газов, жидкостей и твердых веществ происходит в основном в диффузионной области. Взрывы смеси паров и газов с воздухом, а также тление, т. е. горение в кинетической области, встречаются значительно реже.

Таким образом, горение веществ в условиях пожара в большинстве случаев является гомогенным и протекает в диффузионной области, поэтому установившееся пламя и называется диффузионным.

Строение диффузионного пламени во многом повторяет естественное распределение концентраций кислорода в воздухе, только содержание некоторых областей резко изменяется.

Характерными для диффузионного пламени зонами являются зона паров и газов и зона горения. Упрощенная схема диффузионного ламинарного пламени приведена на рис. 3.

Зона горючих паров и газов занимает почти весь объем пламени. Горение в ней отсутствует, так как почти весь кислород воздуха, диффундирующий в пламя, вступает в реакцию в зоне горения.

Молекулы горючего диффундируют из зоны паров и газов к зоне горения, где они встречаются с молекулами кислорода, диффундирующими из окружающего воздуха. Молекулы горючего и кислорода фактически не проникают через зону горения. Продукты сгорания, образующиеся в зоне горения, диффундируют и вовнутрь и наружу пламени. Азот, диффундируя сквозь смесь продуктов сгорания совместно с кислородом, проникает через зону горения вовнутрь пламени (рис. 5).

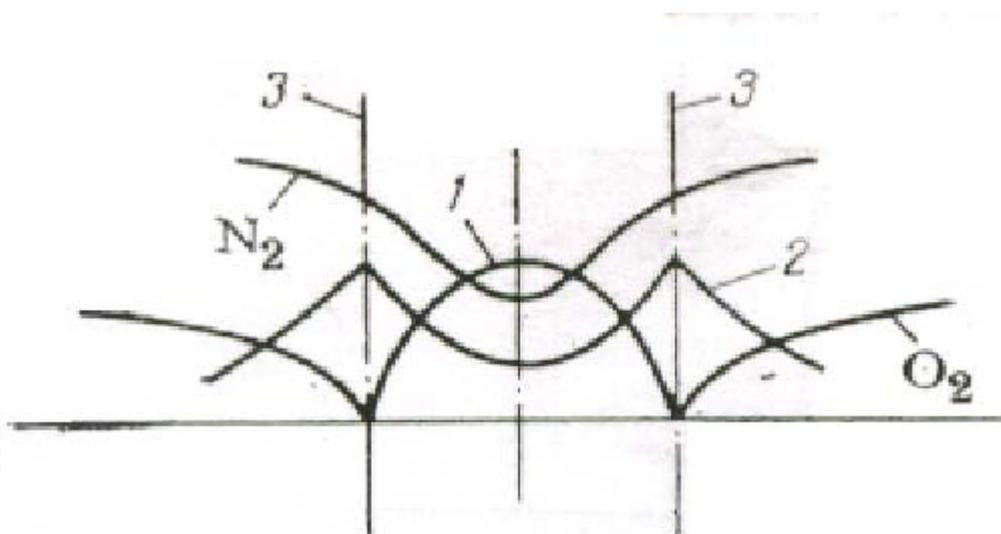


Рис. 5. Схема распределения концентраций в ламинарном диффузионном пламени:
1 – горючий газ; 2 – продукты сгорания; 3 – фронт (поверхность) пламени

Поверхность пламени 3 отделяет область, где имеется кислород, от области, в которой нет кислорода. Зона взаимодействия горючего 1 с кислородом окружающей среды представляет собой тонкий реакционный слой на поверхности пламени. Кислород из окружающей среды диффундирует в реакционный слой на поверхности пламени через расширяющийся слой продуктов сгорания 2, вследствие чего фронт пламени (в момент формирования) искривляется и приобретает конусообразную (колоколообразную) форму.

Таким образом, в зоне горючих паров и газов при небольшом поперечном сечении пламени находятся не только горючие пары и газы, но и продукты сгорания (CO_2 , H_2O), а также азот воздуха. При большом поперечном сечении пламени продукты сгорания и азот воздуха находятся внутри пламени только в слоях, прилегающих к зоне горения. В связи с отсутствием горения температура внутри пламени значительно ниже температуры горения вещества. При горении жидкостей температура паров около ее поверхности равна температуре кипения. Только при приближении к зоне горения температура паров поднимается за счет диффундирующих сюда нагретых продуктов сгорания и азота. В связи с этим горючие пары и газы, проходя через внутренний объем пламени, не подвергаются химическому превращению, только подходя к зоне горения, нагреваются до высокой температуры и разлагаются на более мелкие молекулы, атомы и радикалы. В таком виде они поступают в зону горения.

Образующаяся в зоне горения смесь является стехиометрической, т. е. содержит количество кислорода, теоретически необходимое для горения находящегося в смеси горючего вещества. Такое положение объясняется неустойчивостью зоны горения в смесях другого состава. Предположим, что процесс горения установился в смеси с избытком горючего. Тогда через зону горения должна пройти часть горючего, которая не может принять участие в реакции. Пройдя через зону горения, горючее смешивается с кислородом, воспламеняет-

ся за счет тепловой энергии и сгорает. Это ведет к уменьшению количества кислорода, поступающего в зону горения, поэтому она перемещается к месту полного сгорания горючего, т. е. в сторону стехиометрической смеси. Если предположить, что процесс горения установился в смеси там, где избыток кислорода, тогда подобным рассуждением можно показать, что зона горения должна переместиться в более богатую горючим смесь, т. е. в сторону стехиометрической смеси. Следовательно, зона горения в диффузионном пламени устойчива только в том месте, где находится стехиометрическая смесь. Это не значит, что в любом месте зоны горения смесь имеет одинаковый состав. Состав ее по высоте зоны горения меняется, хоть смесь остается стехиометрической.

Изменение состава смеси объясняется тем, что продукты сгорания из зоны горения диффундируют как в зону горючих паров и газов, так и в воздух. Смешиваясь с воздухом, они образуют движущийся вверх поток, увеличивающийся по сечению от основания пламени к его вершине. В нижней части пламени, где воздух и горючее, поступающие в зону горения, не содержат продуктов сгорания, образуется нормальная для данного горючего стехиометрическая смесь. Чем выше от основания пламени, тем больше забалластированы горючее и воздух продуктами сгорания и, следовательно, тем меньше в образующейся стехиометрической смеси горючего и кислорода.

Таким образом, состав, а вместе с ним и теплотворная способность стехиометрической смеси меняются по высоте пламени. Это обстоятельство ведет к тому, что и температура в различных местах зоны горения неодинакова. В нижней части пламени, хотя и образуется стехиометрическая смесь, обладающая наибольшей теплотворной способностью, температура зоны горения не является максимальной. Вступающие в зону горения кислород и азот имеют низкую температуру, и на их нагрев затрачивается значительное количество тепла. По мере удаления от основания пламени температура зоны горения повышается, хотя теплотворная способность образующейся смеси уменьшается. Здесь снижение теплотворной способности смеси компенсируется теплом, вносимым кислородом и азотом, поступающими в зону горения нагретыми.

Нагрев кислорода и азота происходит за счет тепла продуктов сгорания, через которые они диффундируют в зону горения. Такое повышение температуры в зоне горения по мере удаления ее от основания пламени происходит до того места, где тепло, вносимое кислородом и азотом в зону сгорания, не может компенсировать понижение теплотворной способности смеси. Выше этого участка температура зоны горения начинает понижаться, и наиболее низкая отмечается в вершине пламени. В связи с этим у веществ, богатых углеродом, в верхней части пламени наблюдается неполное сгорание (недожог) и образование большого количества сажи.

По свечению различают светящееся и несветящееся пламя.

Светящееся пламя образуется при горении дерева, бумаги, керосина, бензина и других веществ, содержащих значительное количество углерода. Несветящееся пламя образуется при горении водорода, окиси углерода, циана, серы, метилового спирта и других веществ, бедных углеродом. Пламя их имеет слабую синюю окраску и при дневном свете незаметно.

Природа излучения светящегося и несветящегося пламени различна.

Свечению всех тел предшествует возбуждение в них атомов или молекул. Возбуждение атома происходит при воздействии энергии, подводимой к нему извне.

Если возбуждение атома происходит за счет тепловой энергии, то его излучение называется термическим. Излучение атома, возбужденного в результате действия другого вида энергии, называется люминесценцией.

Интенсивность термического излучения различных тел зависит от их способности поглощать свет. Тела, которые совершенно не поглощают свет, не способны к термическому излучению.

Твердыми частицами в пламени органических веществ является углерод, образующийся в результате термического разложения горючего вещества. Углерод (твердое тело черного цвета) способен поглощать все световые лучи, и термическое излучение его наиболее интенсивно. Свечение пламени при горении древесины, керосина, стеариновой свечи, светильного газа – это свет, излучаемый частицами накаливаемого углерода.

Цвет пламени органических веществ при горении их на воздухе зависит от их химического состава и, главным образом, от содержания в них кислорода и углерода. Кислород, находящийся в горючем веществе, расходуется в процессе горения на окисление простых веществ – продуктов разложения горючего вещества. Чем больше кислорода в веществе, тем меньше свободного углерода образуется в зоне горения пламени и, следовательно, тем слабее свечение. При значительном содержании кислорода в горючем веществе свободного углерода в пламени не образуется, и оно получается несветящимся. Малое содержание кислорода ведет к тому, что углерод не успевает сгореть и выделяется в виде копоти.

Несветящееся пламя образуется в том случае, если в веществе содержится значительное количество связанного кислорода (около 50 % и более). При меньшем содержании кислорода углерод, выделяющийся в результате разложения горючего вещества, некоторое время находится в свободном состоянии, образуя светящееся пламя. При содержании в горящем веществе значительного количества углерода (около 60 % и более) образуется светящееся пламя, содержащее большое количество копоти.

Изменяя условия горения, можно изменить характер пламени. Светящееся пламя становится несветящимся, если вовнутрь его вводить кислород или воздух. Коптящее пламя при этом переходит в яркосветящееся без образования копоти. Например, бензол на воздухе горит темно-красным, сильно коптящим пламенем, а в смеси с кислородом – ярко-белым пламенем без копоти.

Цвет пламени органических веществ определяется присутствием в нем твердых частиц углерода. Если вместо углерода вводить в пламя частицы других твердых веществ, оно приобретает свойственный им цвет. Так, если в несветящееся пламя метилового спирта ввести соль стронция, то пламя окрасится в красный цвет, при введении соли меди – в синий или зеленый. Вводимая в пламя соль диссоциирует, и образующиеся молекулы твердых тел или атомов металлов излучают характерные для них лучи.

Высота диффузионного пламени зависит от многих причин и прежде всего от скорости движения горючих паров и газов. Когда скорость движения потока горючих газов ниже критической, т. е. находится в ламинарной области, высота пламени прямо пропорциональна скорости потока. Однако такое пламя образуется только при очень малой площади горения и малых поперечных сечениях потока газов. Это бывает у таких очагов горения, как газовая горелка, свеча и другие. Например, средняя скорость поступления воздуха в пламя свечи не превышает величины 0,5 м/с, что соответствует значениям критерия Рейнольдса 200–300. Эти величины значительно меньше критических значений, и, следовательно, горение свечи лежит в ламинарной области. В этой области смешение горючих паров и газов с воздухом осуществляется молекулярной диффузией, поэтому высота пламени зависит также от коэффициента диффузии газов. Чем больше коэффициент диффузии, тем меньше высота пламени. При увеличении скорости движения паров и газов высота пламени увеличивается, пока не будет достигнута критическая скорость. Вершина пламени при этом становится неустойчивой и начинает пульсировать. При дальнейшем возрастании скорости ламинарное течение нарушается и образуется турбулентное.

Теоретическая кривая формы диффузионного пламени приведена на рис. 6.

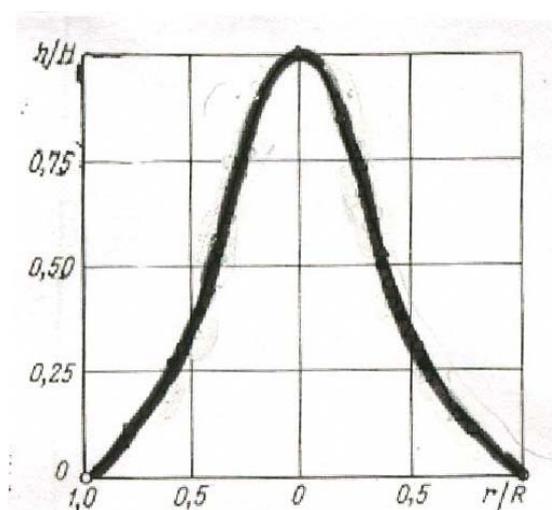


Рис. 6. Форма диффузионного пламени этанола

Необходимо отметить, что для пламен, из которых происходит выделение значительного количества несгоревших частиц в виде дыма, понятие «высота пламени» теряет свою определенность (так как трудно определить границу сгорания газообразных продуктов в вершине пламени), а форма пламени не соответствует теоретической кривой.

Форма и особенности открытых воздушных диффузионных пламен твердого и жидкого горючего исследованы с помощью фотографирования и киносъемки. Фотоснимки ламинарных диффузионных пламен представлены на рис. 7.

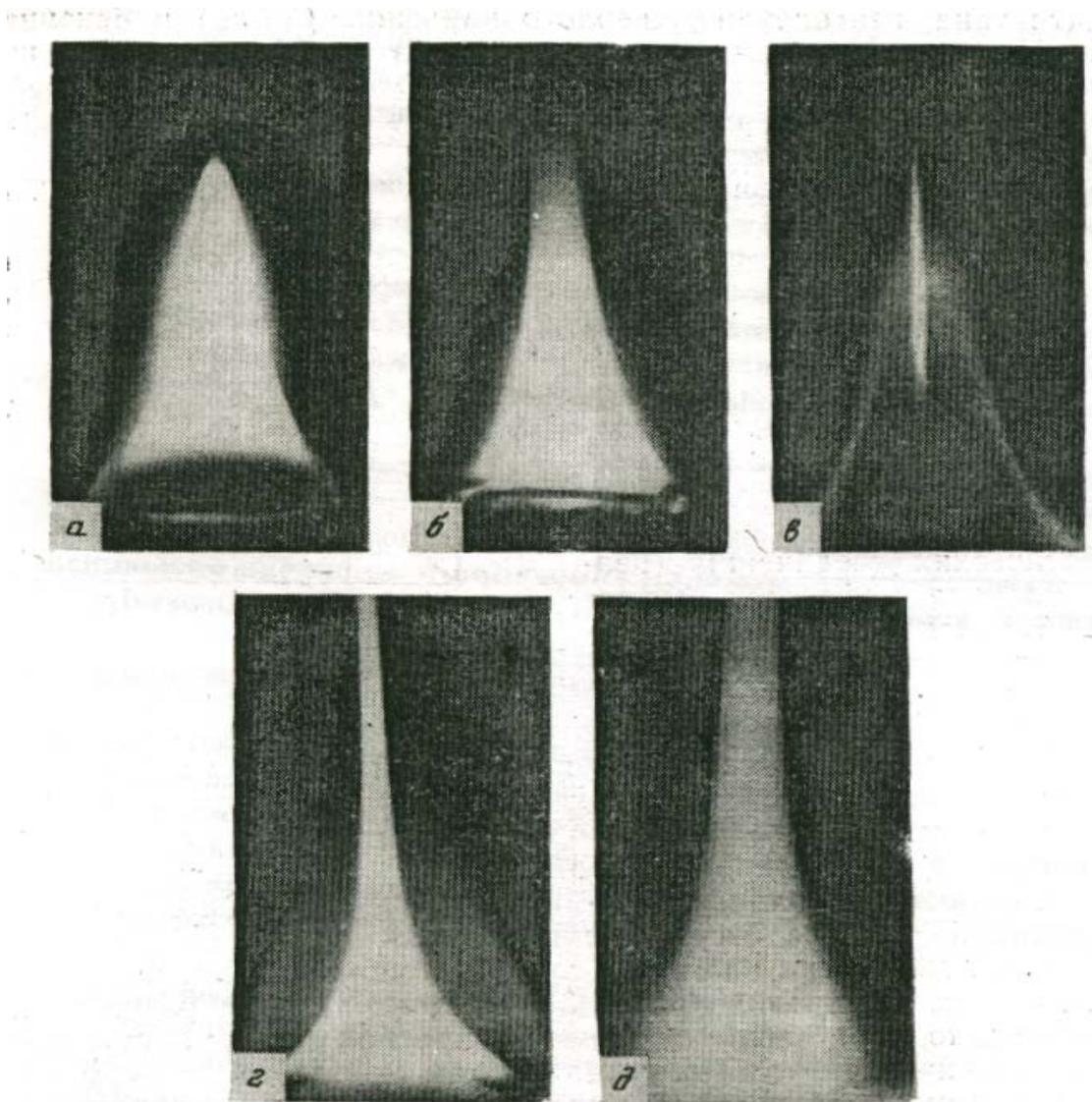


Рис. 7. Пламена алифатических соединений (гептана, пентадекана, парафина) (а); ароматических соединений (бензола, толуола, нафталина, антрацена, флуорена, стильбена, толана, динитротолуола) (б); уротропина, гексадекалина, полиформальдегида, этанола (в); борорганических соединений (г) и магния (д)

Пламена алифатических соединений (гептана, пентадекана, твердого парафина $C_{26}H_{54}$) и бензина (бензина в первоначальный момент горения) имеют колоколообразную форму, которая соответствует теоретической кривой (рис. 6). Визуально отчетливо наблюдается темная внутренняя «зона» (в нижней части пламени), светящаяся зона внутри пламени, светящийся реакционный слой на поверхности пламени и ореол вокруг пламени. При дальнейшем горении бензина форма пламени изменяется и приобретает коническую форму или форму усеченного конуса, что, очевидно, связано с началом выгорания ароматических соединений. Из устья ламинарных пламен исследованных ароматических соединений (бензола, толуола, нафталина, антрацена, флуорена, стильбена, толана, динитротолуола) (рис. 7) выделяется значительное количество дыма. Как и при горении алифатических соединений, наблюдается темная зона в нижней части пламени, светящаяся зона внутри пламени и реакционный слой

на поверхности. Пламя имеет форму усеченного конуса, не соответствующую форме теоретической кривой.

Пламена исследованных азот- и кислородсодержащих соединений (рис. 8) из-за отсутствия в пламени углеродистых конденсированных частиц являются слабосветящимися. Пламена борорганических соединений состоят из двух резко отличающихся по цвету зон – внутренней красной и наружной зеленой. С увеличением углеводородной части в борорганическом соединении размеры внутренней зоны увеличиваются, а наружной – уменьшаются. Пламя медьорганического соединения состоит из двух основных зон: внутренней красной и наружной голубой. В устье пламени ферроцена часто наблюдается интенсивное искрение и выделение конденсированных частиц. При горении магния образуется интенсивно светящееся диффузионное пламя формы усеченного конуса, из вершины которого происходит выделение конденсированных частиц.

С увеличением диаметра образца в пламени исследованных соединений, которое остается коническим, происходят продольные пульсации, и высота пламени периодически меняется. При дальнейшем увеличении диаметра образца пульсации не прекращаются, пламя приобретает причудливую форму и возникают беспорядочные турбулентные движения. Высота пламени растет с увеличением диаметра образца, а отношение высоты пламени к диаметру образца почти не меняется. В свободновосходящей конвективной струе продуктов сгорания критерий Рейнольдса Re возрастает с увеличением расстояния от поверхности образца, и на некоторой высоте происходит срыв ламинарного потока и переход его в турбулентный. Критическое значение Re составляет 150 и примерно в 10 раз меньше обычно принятого критического значения. Переход от ламинарного к турбулентному режиму в свободновосходящей струе газа, поднимающейся от пламени, был теоретически рассмотрен Я.Б. Зельдовичем в 1937 г.

Изменение формы и размеров пламени при увеличении его диаметра (распространение по поверхности образца) представлено на рис. 8. Нарушение ламинарной структуры (появление искривлений, пульсаций) пламени парафина $C_{26}H_{54}$, ферроцена наблюдается при диаметре пламени 22–23 мм.

При турбулизации потока возникающая пульсационная скорость начинает изменять ровную поверхность пламени, и оно как бы разбивается на отдельные объемы. Чем больше скорость потока газов и паров, тем ближе к поверхности горючего начинается турбулизация. Такое изменение формы пламени ведет к увеличению суммарной поверхности его и, следовательно, к увеличению скорости горения. Увеличение же скорости горения сказывается на уменьшении высоты пламени. На пожарах горение осуществляется в турбулентном потоке.

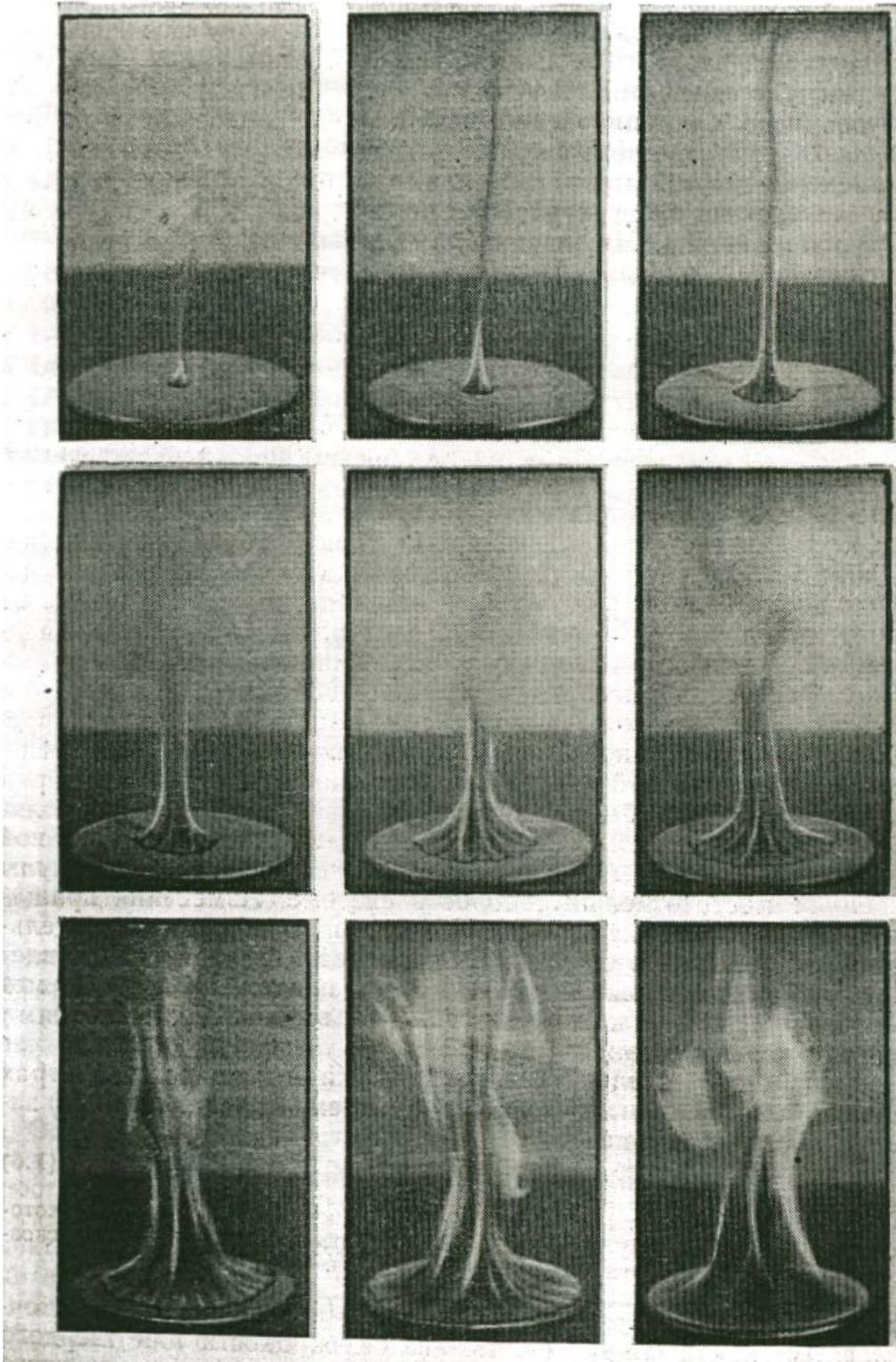


Рис. 8. Изменение формы и размеров пламени (ферроцен, диаметр образца 136 мм)

5. ФИЗИКА, ХИМИЯ ГОРЕНИЯ

Процесс горения является сложным и состоит из многих связанных между собой отдельных процессов, как физических, так и химических. Физика горения сводится к процессам тепломассообмена и переноса в реагирующей системе. Химия горения заключается в протекании окислительно-восстановительных реакций, состоящих обычно из целого ряда элементарных актов и связанных с переходом электронов от одних веществ к другим – от восстановителя к окислителю. Например, горение простейшего горючего – водорода – протекает в более чем двадцать элементарных стадий.

Необходимо помнить, что всякий процесс горения или разложения вещества является, прежде всего, химическим процессом, поскольку он сопровождается превращением вещества, изменением его качества. Исследование законов соединений и превращений и отыскание необходимых для этого условий составляют содержание химической науки. Средствами химии являются правила валентности, теория строения и химическая термодинамика. Они указывают, в каком направлении и как глубоко пройдет та или иная реакция. Однако этот раздел химии ничего не дает для суждения о скоростях превращений. Для этого необходимо знание некоторых новых свойств горючего вещества – его динамических свойств, проявляющихся только в процессе превращения. При рассмотрении этого вопроса оказывается, что во многих случаях, имеющих наибольшее практическое значение, наблюдаемые и используемые нами процессы горения подчиняются, в первую очередь, чисто физическим закономерностям. Такое положение оказывается следствием того, что химическое превращение как таковое при известных условиях, например, при высокой температуре, может протекать с очень большими скоростями. Развитие химического превращения не происходит обособленно и независимо от реальной физической обстановки и сопровождается различными физическими явлениями, которые развиваются по свойственным им законам. Вследствие этого химический процесс при своем развитии сплошь и рядом оказывается подчиненным таким физическим процессам, как перенос тепла, диффузия и другие, и ими регулируется. Иначе говоря, это означает, что то или иное химическое превращение, обладая очень большими потенциальными возможностями в смысле быстроты его протекания, в действительности характеризуется довольно ограниченной скоростью и, кроме того, подчиняется закономерностям того или иного из лимитирующих физических явлений, а не следует чисто химическим кинетическим законам. Примером может служить хотя бы случай горения угольной частицы при достаточно высокой температуре, когда реакционная способность углерода очень велика. В этом случае скорость горения будет определяться не тем, с какой скоростью мог бы реагировать углерод, а тем, с какой скоростью к угольной частице будет поступать кислород из окружающего пространства. Подача кислорода, например, в покоящемся воздухе, может осуществляться только посредством диффузии. Этот чисто физический процесс обладает сравнительно небольшими скоростями, и именно эти скорости и будут в основном определять скорость сгорания угольной частицы при высокой температуре.

В случае горения газовых смесей также можно найти подобные примеры. При зажигании заранее перемешанной и, следовательно, максимально реакционноспособной холодной газовой смеси посредством, например, искры, вблизи нее создается небольшой очаг газового пламени. Чтобы это пламя распространилось дальше по всему объему холодной смеси, необходимо, очевидно, чтобы из области очага определенное количество тепла передалось в соседние слои газа и нагрело их до определенной температуры. В нормальных условиях передача тепла осуществляется путем теплопроводности, и в этом случае, естественно, скорость сгорания смеси будет характеризоваться величиной, типичной для скорости чисто физического процесса распространения тепла.

Подобных примеров можно привести много, и они ясно указывают на возможно большую роль физических процессов, сопровождающих явление горения.

Например, скорость горения всегда определяется как условиями тепло- и массопередачи, так и скоростью протекания химических превращений.

В некоторых случаях, например при гетерогенном горении на поверхности твердого вещества, скорость горения целиком определяется скоростью физических процессов испарения и диффузии.

При разлинии горючих жидкостей их испарение зависит от свойств летучести, температуры внешней среды и скорости ветра. На рис. 9 приведена ориентировочная зависимость скорости испарения $v_{исп}$ разлиния горючих жидкостей от скорости ветра.

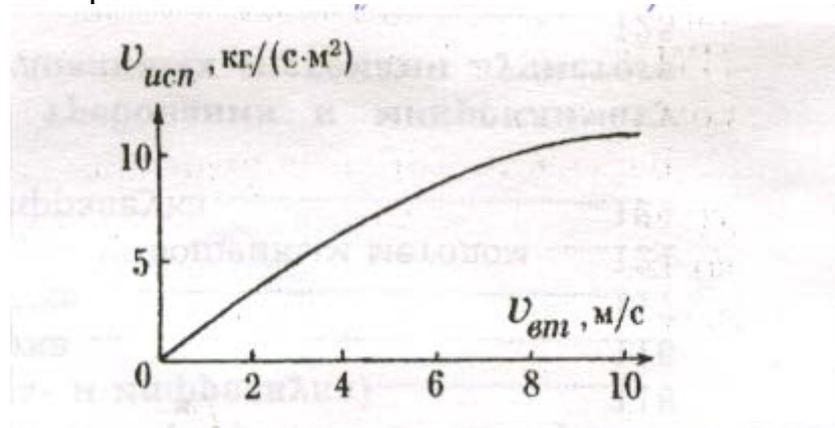


Рис. 9. Зависимость скорости испарения разлиния горючих жидкостей от скорости ветра

Все вышесказанное по этому поводу можно кратко сформулировать следующим образом.

Основой процесса горения является химическое превращение (реакция), связанное с тепловыделением.

Химическое превращение в процессе своего развития влечет зачастую появление различных химических процессов: переноса тепла, переноса реагирующих веществ и т. д.

При прогрессивном развитии и ускорении реакции эти процессы на известной стадии из зависимых и второстепенных становятся ведущими и определяют условия протекания и интенсивность химического превращения, по-

служившего причиной их возникновения. В результате горение по своим закономерностям из качественно чисто химического процесса переходит в процесс в основном качественно чисто физический, при этом большей частью такой переход происходит довольно резко, скачкообразно. Это обстоятельство следует всегда иметь в виду при анализе явлений горения; примеров этого мы найдем в дальнейшем достаточное количество.

Все это означает, что процесс горения в общем случае необходимо рассматривать как сложный физико-химический процесс, скорость которого определяется интенсивностью физических и химических явлений и особенностями их взаимодействия.

При химическом превращении происходит разрыв молекулярных связей, удерживающих атомы в одних молекулах, и образование новых связей в молекулах других, возникающих в ходе реакции веществ. Число атомов при химической реакции не изменяется, происходит лишь их перегруппировка, которая связана с определенными энергетическими затратами или выделением энергии.

Сохранение элементарного состава записывается в виде равенства числа атомов для каждого элемента:

$$\sum v_{ik} N_i = B_k, \quad (19)$$

где v_{ik} – число атомов k -го элемента в i -й молекуле; N_i – число молекул в системе; B_k – полное число атомов данного элемента в смеси. Число равенств (19) соответствует количеству элементов, присутствующих в системе.

Равенства (19) выполняются при любом состоянии реагирующей смеси: до начала реакции – в неравновесном состоянии, когда избыточный запас энергии накоплен в химических связях; по ее завершении – по достижении полного химического равновесия и в любой промежуточный момент реагирования. Числа B_k одинаковы для всех состояний реагирующей смеси.

В процессе горения обязательны два этапа – создание молекулярного контакта между реагентами и взаимодействие молекул с образованием продуктов реакции. Скорость превращения исходных продуктов в конечные зависит от скорости смешивания реагентов путем молекулярной и турбулентной диффузии и от скорости химических реакций, которая определяется числом молекул реагирующих веществ в рассматриваемом объеме.

Однако концентрация молекул в реагирующих газовых смесях (горение, как правило, происходит в газовой фазе) может изменяться не только из-за протекания химической реакции, но и из-за теплового расширения газа, происхождения волны сжатия или разрежения или других физических и газодинамических причин.

Скорость реакции чрезвычайно сильно зависит от температуры (например, увеличение температуры в два раза для некоторых веществ увеличивает скорость реакции в миллиард раз). Зависимость скорости реакции является

фундаментальной характеристикой химических процессов при неизотермических условиях их проведения, что и имеет место при взрывах и горении.

Однако далеко не каждое столкновение реакционноспособных молекул приводит к образованию новой молекулы, т. е. к химической реакции. Чтобы прошла реакция, сталкивающиеся молекулы должны обладать достаточно большим запасом энергии, необходимым для того, чтобы преодолеть определенный потенциальный барьер – разрушить или изменить устойчивые химические связи и электронную структуру реагирующих веществ. Этот потенциальный барьер характеризуется энергией активации E , а температурная зависимость K , обусловленная существованием энергии активации, описывается соотношением Аррениуса:

$$K = k_0 \exp(-E / RT), \quad (20)$$

где k_0 – предэкспонента (постоянная величина); R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Чтобы твердое горючее вещество воспламенилось, его поверхность необходимо нагреть до такой температуры, чтобы оно (или часть его) перешло в парогазообразное состояние и скорость выделения летучих веществ была достаточной для поддержания горения. Если при этом пары и газы смешиваются с окислителем в количестве, достаточном для образования горючих концентраций, и имеется источник зажигания, то происходит их воспламенение, образование факела пламени и вещество начинает гореть.

Некоторые твердые горючие вещества (парафин, сера, каучук, полиэтилен, канифоль и др.) при нагревании плавятся, испаряются и разлагаются, другие (древесина, бумага, хлопок, торф, целлулоид, вискозное волокно и т. п.) от воздействия источника тепла только разлагаются с образованием летучих веществ и твердого углеродистого остатка.

Вещества, способные при нагревании плавиться, образуют в процессе горения на своей поверхности жидкий слой, толщина которого зависит от расположения поверхности горения. Так, на наклонных и вертикальных поверхностях горения жидкий слой удерживаться не может, он стекает, разливаясь по полу и распространяя горение на негорящие вещества. Например, при пожарах на складах каучука жидкий горящий слой, растекаясь по полу помещений, выходил даже за пределы зданий складов.

При нагревании вещества способны либо разлагаться полностью и превращаться в пары и газы (целлулоид, полиэтилен и т. д.), либо образовывать твердый углеродистый остаток. К последним относятся целлюлозные материалы (древесина, бумага, хлопок и др.), которые широко распространены и являются основными горючими веществами.

Различные по химическому составу вещества и материалы горят неодинаково. Простые материалы (кокс, древесный уголь, сажа), представляющие собой химически чистый углерод, накаляются или тлеют без образования искр, пламени и дыма, ввиду того что они не нуждаются в разложении перед вступлением во взаимодействие с кислородом воздуха.

Молекулы жидкостей связаны между собой менее прочно, чем молекулы твердых веществ, поэтому с поверхности жидкости происходит выделение паров (испарение) в широком диапазоне температур. При нагревании жидкостей скорость испарения возрастает.

Легковоспламеняющиеся жидкости (ЛВЖ) и горючие жидкости (ГЖ) хранят обычно в закрытых сосудах (резервуарах, бочках, емкостях). Горючие концентрации паров в этих сосудах могут образовываться при условии наличия в них паровоздушного пространства и при рабочей температуре жидкости T_p между нижним $T_{н.п.в.}$ и верхним $T_{в.п.в.}$ температурными пределами воспламенения:

$$T_{н.п.в.} \leq T_p \leq T_{в.п.в.} \quad (21)$$

При использовании ЛВЖ и ГЖ в технологических процессах (содержание их в открытых сосудах, нанесение на различные поверхности и т. п.) горючие концентрации смеси паров с воздухом над такими поверхностями могут образоваться, если температура жидкости равна или выше температуры вспышки ее паров:

$$T_p \geq T_{всп.} \quad (22)$$

Если условие (22) выполняется, то над поверхностью ЛВЖ и ГЖ горючая концентрация может образовываться при испарении жидкости в количестве, достаточном для образования горючей концентрации на нижнем пределе воспламенения.

Горючие вещества в газообразном виде уже находятся в требуемом для горения состоянии. Для протекания процесса горения необходимо, чтобы они были перемешаны с окислителем в соответствующих пропорциях и чтобы присутствовал источник зажигания.

Несмотря на давность открытия явления горения и большой практический опыт использования его в разнообразных отраслях техники, до сих пор вряд ли можно говорить о физике горения как о вполне сложившемся и цельном научном учении, объединяющем в логическом изложении всю совокупность разнообразных экспериментальных фактов из области горения жидких, твердых и газообразных веществ. Это замечание подразумевает не только явную разобщенность упомянутых выше трех групп процессов горения, но и в равной степени касается содержания каждого из разделов в отдельности.

Основная причина этого заключается в сложности самой природы процессов горения, сочетающих в себе различные химические и физические явления в их взаимодействии.

Горючие вещества могут различаться по составу, агрегатному состоянию и другим свойствам. Однако воспламенение и самовоспламенение их происходят аналогично. На рис. 10 показана последовательность процессов, предшествующих самовоспламенению горючих веществ и заканчивающихся горением последних.

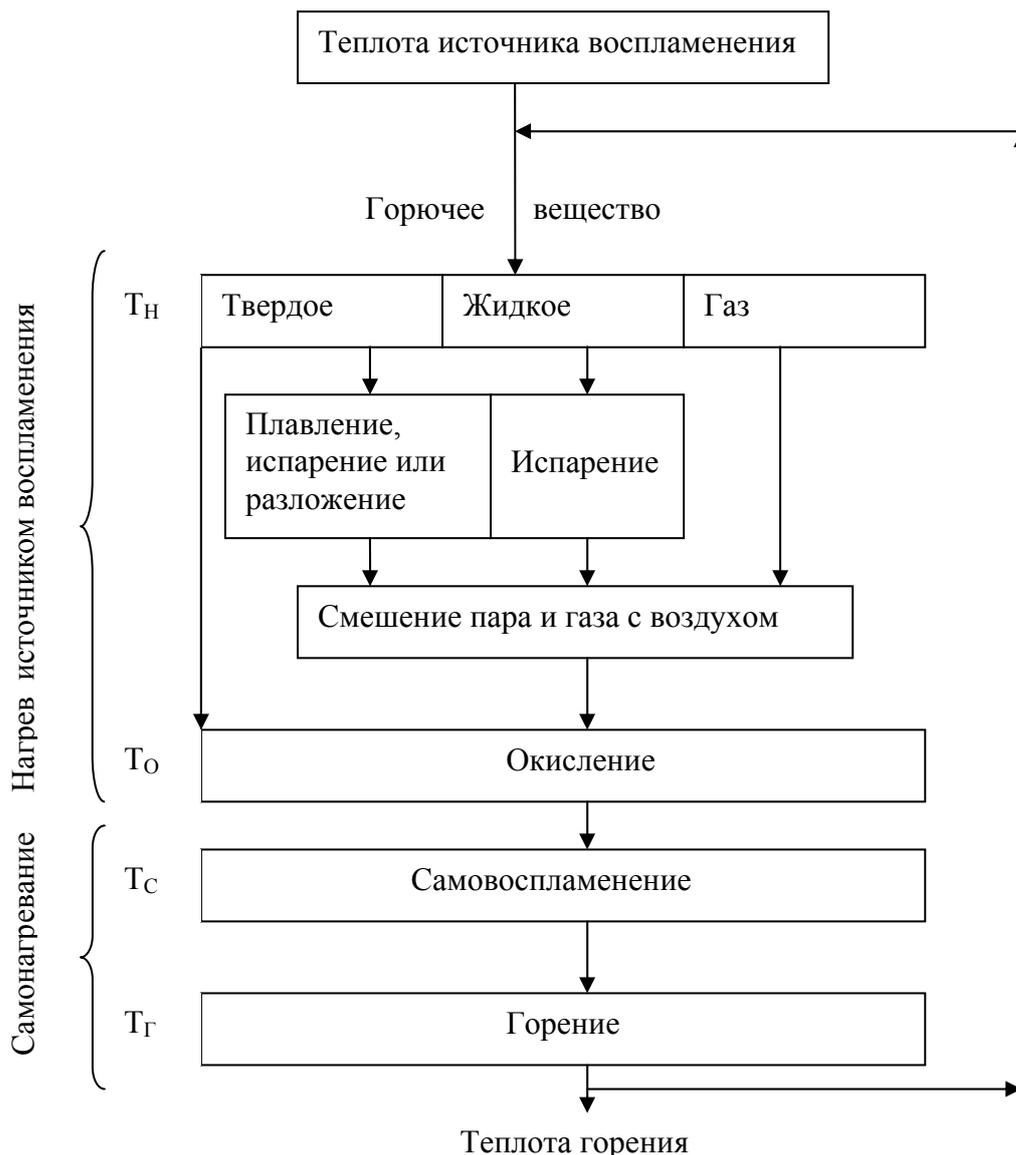


Рис. 10. Схема процессов, протекающих при горении

5.1. Агрегатное состояние веществ

В зависимости от давления P и температуры T вещество может находиться в различных агрегатных состояниях (рис. 11). Для сжижения газов их охлаждают и сжимают до параметров, соответствующих жидкой фазе, которые в общем случае отличаются от давления и температуры окружающей среды. Участок кривой АВ представляет собой условия равновесия двух фаз – жидкости и пара (линия насыщенного пара). Тройная точка А фиксирует одновременно равновесие трех фаз. В критической точке В пропадает граница между жидкостью и паром. При $T \geq T_{кр}$ вещество находится в газообразном состоянии независимо от давления. Резкой границы между паром и газом нет. Оба эти состояния для краткости обозначены как газопаровоздушные смеси (ГПВС).

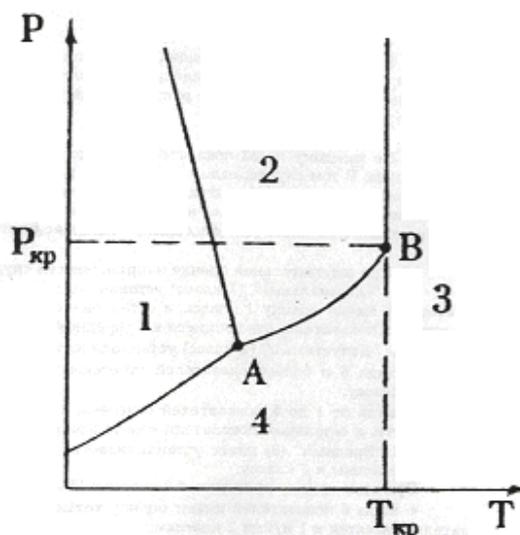


Рис. 11. Диаграмма состояния вещества:

A – тройная точка; B – критическая точка; 1 – твердая фаза; 2 – жидкость; 3 – газ; 4 – пар

Сжиженные углеводородные газы, хлор, аммиак, фреоны, находящиеся под сверхатмосферным давлением при температуре окружающей среды в сосудах, резервуарах и другом технологическом оборудовании, являются перегретыми жидкостями.

В теплоизолированных («изотермических») сосудах и резервуарах хранят сжиженные газы (метан, азот, кислород), которые называют криогенными веществами. Критическая температура таких веществ значительно ниже, чем температура окружающей атмосферы.

Вещества другой характерной группы (пропан, бутан, аммиак, хлор) хранят в жидком состоянии под давлением в однослойных сосудах и резервуарах при температуре окружающей среды.

В. Маршал классифицировал вещества по признаку их расположения в зонах диаграммы состояния. К 1-й категории отнесены вещества с критической температурой ниже температуры среды (криогенные вещества – сжиженный природный газ (СПГ), содержащий в основном метан, азот, кислород).

Ко 2-й категории отнесены вещества с критической температурой выше, а точкой кипения ниже, чем в окружающей среде (сжиженный нефтяной газ (СНГ), пропан, бутан, аммиак, хлор). Их особенностью является мгновенное (очень быстрое) испарение части жидкости при разгерметизации и охлаждение оставшейся доли до точки кипения при атмосферном давлении.

3-ю категорию составляют жидкости, у которых критическое давление выше атмосферного и точка кипения выше температуры окружающей среды (вещества, находящиеся в обычных условиях в жидком состоянии). Сюда попадают также некоторые вещества предыдущей категории, например, бутан – в холодную погоду и этиленоксид – в жаркую.

4-я категория – вещества, содержащиеся при повышенных температурах (водяной пар в котлах, циклогексан и другие жидкости под давлением и при температуре, превышающей их точку кипения при атмосферном давлении).

Критические параметры некоторых веществ приведены в табл. 2.

Значения критических параметров и плотности $\rho_{сж}$
в сжиженном состоянии некоторых веществ

Вещество	T °С кипения при давлении 0,1 МПа	T _{кр} , °С	P _{кр} , МПа	$\rho_{сж}$, кг/м ³
Водород Н ₂	-252,0	-240,0	1,28	70
Азот N ₂	-196,0	-147,0	3,40	808
Кислород O ₂	-183,0	-118,0	5,05	1 141
Метан CH ₄	-164,0	-82,0	4,65	
Этилен C ₂ H ₂	-103,0	9,5	5,02	567
Этан C ₂ H ₆	-88,6	32,1	4,83	546
Пропилен C ₃ H ₆	-47,7	91,4	4,55	608
Пропан C ₃ H ₈	-42,17	96,8	4,21	582
Хлор Cl	-34,5	144,0	7,70	1 553
Аммиак NH ₃	-33,35	132,4	11,30	682
Бутан C ₄ H ₁₀	-0,6	153,0	3,70	601

5.2. Источники зажигания

Необходимым условием воспламенения горючей смеси являются источники зажигания.

Источником зажигания называют всякое горящее или накалившее тело, а также экзотермическую реакцию или электрический разряд, обладающие запасом энергии (выше минимальной энергии зажигания вещества) и периодом индукции, достаточными для возникновения горения других веществ. Источники зажигания могут быть открытыми (пламя, искры, накалившие предметы, световое излучение) и скрытыми (теплота трения, химических реакций, микробиологических процессов и т. п.).

Характерные параметры источников зажигания принимаются по ГОСТ 12.1.004–91 «ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования» или иным справочным данным. Например, температура канала молнии – 30 000 °С при силе тока 200 000 А и времени действия около 100 мкс.

Энергия искрового разряда вторичного воздействия молнии превышает 250 мДж и достаточна для воспламенения горючих материалов с минимальной энергией зажигания до 0,25 Дж. Энергия искровых зарядов при заносе высокого потенциала в здание по металлическим коммуникациям достигает значения 100 Дж и более, что достаточно для воспламенения всех горючих материалов.

Поливинилхлоридная изоляция электрического кабеля (провода) воспламеняется при кратности тока короткого замыкания более 2,5.

Температура сварочных частиц ламп накаливания достигает 2 100 °С. Температура капель при резке металла составляет 1 500 °С, а температура дуги при сварке и резке достигает 4 000 °С.

Зона разлета частиц при коротком замыкании при высоте расположения провода 10 м колеблется от 5 (вероятность попадания 92 %) до 9 м (вероятность попадания 6 %); при расположении провода на высоте 3 м – от 4 (96 %) до 8 м (1 %); при расположении на высоте 1 м – от 3 (99 %) до 6 м (6 %).

Максимальная температура, °С, на колбе электрической лампочки накаливания зависит от ее мощности: 25 Вт – 100 °С, 40 Вт – 150 °С, 75 Вт – 250 °С, 100 Вт – 300 °С, 150 Вт – 340 °С, 200 Вт – 320 °С. Температура пламени (тление), °С, и время горения (тления), мин, некоторых источников тепла: тлеющая папироса – 320–410 (2–2,5); тлеющая сигарета – 420–460 (26–30); горящая спичка – 620–640 (0,33).

Для искр печных труб, котельных, труб паровозов и тепловозов, а также других машин, костров установлено, что искра диаметром 2 мм пожароопасна, если имеет температуру около 1 000 °С, диаметром 3 мм – 800 °С, диаметром 5 мм – 600 °С.

Смесь метана с воздухом при температуре 600 °С воспламеняется через 10 с, при температуре 1 000 °С – через доли секунды, а при температуре 1 300 °С – взрывается. Метановоздушная смесь наиболее легко воспламеняется при объемной доле метана 0,06 (6 %), а при объемной доле 9,5 % происходит взрыв наибольшей силы (табл. 3).

Таблица 3

Воспламенение метана в зависимости от объемной его доли, периода индукции и тепловой энергии

Объемная доля метана, %	Длительность индукционного периода, с, при температуре, °С			
	775	875	975	1 075
6	1,08	0,35	0,12	0,039
8	1,25	0,37	0,14	0,042
10	1,4	0,41	0,15	0,049
12	1,64	0,44	0,16	0,055

Из табл. 3 видно, что с изменением мощности источника зажигания изменяется и область воспламенения. Особенно это характерно для диэлектрических разрядов. Увеличение мощности искры приводит к расширению пределов воспламенения горючей смеси, причем наиболее сильно увеличивается верхний концентрационный предел распространения пламени. Однако расширение области воспламенения происходит небесконечно, а именно: выше определенной мощности искры эта область не изменяется. Искры, которые не вызывают дальнейшего расширения области воспламенения, называются насыщенными. Для каждой горючей смеси существует некоторая минимальная мощность искры, начиная с которой смесь воспламеняется.

На минимальную энергию зажигания существенное влияние оказывает температура, давление, расстояние между электродами, концентрация горючей смеси.

Искры статического электричества, образовавшегося при работе людей с движущимися диэлектрическими материалами, достигают величины от 2,5 до 7,5 мДж и по своей энергии могут превышать минимальную энергию зажигания горючих сред – газов, паров легковоспламеняющихся жидкостей, пыли мелкодисперсных материалов.

Минимальная энергия зажигания для различных веществ приведена в нормативно-технической литературе.

Отличительной особенностью многих веществ и материалов является самовозгорание, т. е. явление резкого увеличения скорости экзотермических реакций, приводящее к возникновению горения вещества в отсутствии источника зажигания. По природе возникновения самовозгорание бывает тепловым, микробиологическим и химическим.

Самовозгорание является результатом самонагревания вещества, т. е. самопроизвольного процесса, связанного с повышением температуры за счет внутренних экзотермических реакций при наличии благоприятных условий для накопления тепла в массе вещества и заканчивающегося тлением или пламенным горением.

Тепловое самовозгорание присуще дисперсным веществам, обладающим сильно развитой поверхностью, способной адсорбировать кислород и вступать с ним в реакцию.

Тепловому самовозгоранию подвержены полувывсыхающие растительные масла, касторовая олифа, скипидарные лаки, краски и грунтовки при температуре окружающей среды 80–100 °С, древесина и изделия из нее, древесноволокнистые плиты, опилки, буковая клепка и другие материалы – при температуре выше 100 °С. Известно, что к самовозгоранию склонны отдельные марки ископаемых углей (бурый, каменный), сульфидные руды, хранящиеся в штабелях или навалах. Склонность углей к самовозгоранию зависит от степени их метаморфизма. Причина самовозгорания – способность углей окисляться и адсорбировать пары и газы при низких температурах. Температуру 60 °С в массе угля считают критической, выше которой скорость самонагревания резко возрастает.

Микробиологическое самовозгорание связано с выделением тепловой энергии микроорганизмами в процессе жизнедеятельности в питательной для них среде. Также процессы могут возникнуть при хранении сырого, недосушенного, плохо охлажденного зерна, маслосемян, сена и некоторых других растительных материалов. Микробиологическими процессами объясняется и самовозгорание фрезерного торфа, жизнедеятельность бактерий и грибов в котором может начаться при температуре 10–18 °С. При температуре 75 °С микроорганизмы, как правило, погибают, но повышение температуры не прекращается, так как при температуре от 70 до 75 °С некоторые органические вещества способны обугливаться. Образующийся при этом пористый уголь адсорбирует газы и пары, и процесс самонагревания продолжается. При температуре 200 °С

начинает разлагаться клетчатка, что способствует дальнейшей интенсификации процесса и возникновению самовозгорания.

Химическое самовозгорание сразу приводит к пламенному горению. Для органических веществ данный вид самовозгорания происходит при контакте с кислотами (азотной, серной), растительными и техническими маслами. Масла и жиры, в свою очередь, способны к самовозгоранию в среде кислорода. К химическому самовозгоранию склонно большинство растительных масел и животных жиров при наличии большой поверхности окисления и при малой теплоотдаче в окружающую среду. Способность масла или жира к самовозгоранию может характеризоваться йодным числом (й. ч.): чем оно выше, тем больше эти вещества склонны к самовозгоранию. Так, у льняного масла й. ч. = 175–205, а температура самовоспламенения $t_{\text{свс}} = 343$ °С, а у конопляного масла й. ч. = 150–172 и температура самовоспламенения $t_{\text{свс}} = 410$ °С. В этой связи определенную опасность представляет самовозгорание подсолнечного жмыха, а также промасленных тряпок, пакли, ветоши при их открытом беспорядочном хранении. Спирты самовозгораются при контакте с перманганатом калия, а аммиачная селитра самовозгорается при контакте с суперфосфатом.

Неорганические вещества способны самовозгораться при контакте с водой. К этой группе относятся щелочные металлы, карбиды щелочных металлов, карбид кальция, негашеная известь, фосфористый кальций, сернокислый натрий, гидриды щелочных и щелочноземельных металлов и другие вещества, взаимодействие которых с водой сопровождается значительным экзотермическим эффектом. Образующейся при этом теплоты бывает достаточно для того, чтобы вызвать воспламенение выделяющихся при реакции горючих соединений (водорода, ацетилена, метана, пропана и др.).

6. ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ

В основе современных представлений о механизме процесса горения лежат теории самовоспламенения, разработанные советскими учеными Н.Н. Семёновым и Я.Б. Зельдовичем, О.Н. Тодесом, Д.А. Франк-Каменецким и др.

Эти теории построены на трех видах механизма самовоспламенения: тепловом, автокаталитически-тепловом и цепном самоускорении.

6.1. Тепловое самовоспламенение

Сущность тепловой теории самовоспламенения заключается в том, что определяющим условием возникновения процесса горения является превышение скорости выделения тепла химической реакции над скоростью отвода его в окружающую среду.

Представление о том, что ускорение реакции в газовой смеси может быть обусловлено преобладанием скорости тепловыделения над скоростью теплоотвода, было высказано Вант-Гоффом в 1840 г., а количественная теория теплового самовоспламенения разработана в 1928 г. Н.Н. Семёновым.

В общем виде тепловая теория относится не только к процессам самовоспламенения, но и к зажиганию горючих газовых смесей и ко всем видам распространения пламени. Основной идеей тепловой теории является представление о наличии обратной связи между химической реакцией и выделяемым ею теплом.

В горючей смеси, состоящей из горючего вещества и окислителя, реакция всегда протекает по определенным кинетическим законам.

Скорость этой реакции возрастает с увеличением температуры по закону Аррениуса (шведский ученый, 1889 г.):

$$\omega = k \cdot c^v \cdot e^{\frac{E}{RT}}, \quad (23)$$

где k – постоянная (const) скорости горения; C – концентрация окислителя; v – стехиометрический коэффициент; E – энергия активации, требуемая для такого ослабления внутримолекулярных связей, чтобы началась реакция; T – абсолютная температура, k ; R – газовая постоянная.

Заменяя в (23) k на A , C^v на $[r]^a$ и $[o]^b$, имеем:

$$W = A[r]^a[o]^b \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (24)$$

где A – предэкспонента; $[r]$ и $[o]$ – соответственно концентрации горючего и окислителя; a и b – стехиометрические коэффициенты участия в реакции компонентов горючей смеси.

Входящая в это уравнение энергия активации E представляет собой энергию, необходимую для внутренней перестройки молекул, вступающих в

реакцию. Для сложных химических реакций, к которым относят все химические превращения в процессах горения, зависимость скорости реакции от температуры определяется либо энергией активации самой медленно протекающей реакции, либо сочетанием значений энергии активации отдельных элементарных стадий.

В ходе протекания экзотермического превращения выделяется какое-то количество теплоты q_1 , пропорциональное скорости реакции и при этом вещество разогревается. В зависимости от интенсивности химической реакции и условий теплообмена с внешней средой возможны следующие варианты развития этого процесса.

1. Если развитие процесса идет медленно и, следовательно, скорость тепловыделений невелика, то стенки реакционного сосуда успевают выделяющееся тепло отводить в окружающую среду.

В этом случае при температуре t , не намного превышающей температуру окружающей среды, устанавливается тепловое равновесие между реагирующей системой и окружающей средой, при котором $q_1 = q_2$ (q_2 – это количество тепла, отводимое через стенки в окружающую среду).

2. Если начальная температура реагирующей системы достаточно высока и выделяющееся тепло не успевает отводиться в окружающую среду, то всегда $q_1 > q_2$. В этих условиях наблюдается процесс быстрого повышения температуры реагирующей системы, заканчивающийся появлением пламени. Такой процесс мы и воспринимаем как самовоспламенение или взрыв.

Обозначив тепловой эффект реакции через Q для скорости тепловыделения при превращении горючей смеси, получим следующее выражение:

$$q_1 = Q \cdot k \cdot c^v \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (25)$$

Тепло, выделяющееся при реакции, расходуется на нагрев смеси и на теплотери через стенки реакционного сосуда в окружающую среду и изменяется экспоненциально.

Считая, что теплопередача от реагирующей системы к стенкам сосуда осуществляется только теплопроводностью, при которой отсутствуют конвекционные потоки и турбулентный перенос, т. е. линейно, получаем выражение:

$$q_2 = \alpha \cdot S(T - T_0), \quad (26)$$

где α – коэффициент теплопередачи от реагирующей системы к стенкам сосуда, $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{С}^{-1} \cdot \text{см}^2$;

S – площадь поверхности стенок сосуда, см^2 ;

T – температура смеси, К ;

T_0 – температура стенок сосуда, К .

Графическая иллюстрация изложенных закономерностей теплового режима экзотермической реакции газовой смеси при заданном давлении приведена на рис. 12.

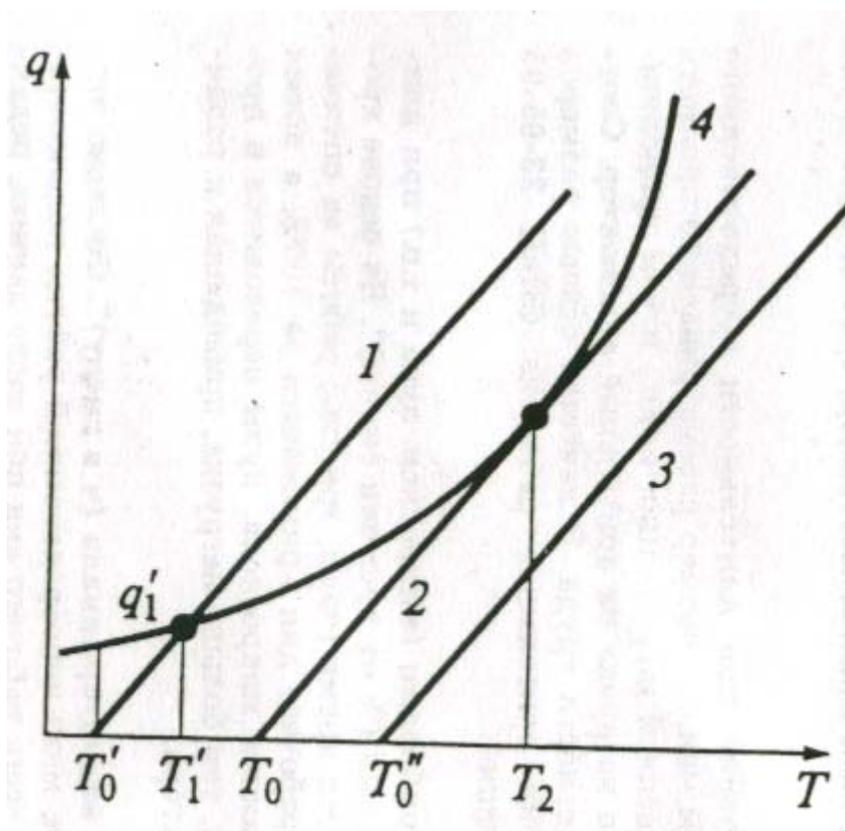


Рис. 12. Тепловой взрыв по Н.Н. Семенову:

1–3 – прямые теплоотвода; 4 – кривая тепловыделения; T_0' – температура стенки сосуда, заполненного газовой смесью; T_0 – температура газовой смеси в сосуде

Из рис. 12 видно, что при $T = T_0'$ скорость выделения теплоты небольшая, поэтому реагирующий газ начинает нагреваться. При температуре T_0' тепловыделение выше теплоотвода до $T < T_1'$, а газовая смесь нагревается до температуры T_1' . Величины q_1 и q_2 становятся равными.

Вследствие этого температура реагирующей системы становится постоянной, а состояние системы – устойчивым.

Если в результате воздействия каких-либо причин температура реагирующей системы несколько превысит температуру T_1' , то теплоотвод окажется больше тепловыделения, излишек тепла будет передан через стенки в окружающую среду и система возвратится в равновесное состояние.

Подобным же образом реагирующая система, искусственно охлажденная ниже температуры T_1' , нагреется за счет тепла протекающей реакции.

При повышении начальной температуры реакционного сосуда тепловыделение по-прежнему будет описываться кривой 1, а прямая теплоотвода переместится вправо параллельно самой себе. При начальной температуре T_0'' вся кривая тепловыделения располагается выше прямой теплоотвода 3, которая соответствует температуре T_0'' . При таких условиях температура реагирующей системы, а вместе с ней и скорость реакции будут прогрессивно увеличиваться.

Явление перехода от медленно протекающей реакции, сопровождаемой незначительным разогревом, к прогрессивно ускоряющемуся выгоранию

смеси и представляет собой тепловое самовоспламенение, или тепловой взрыв.

Начальная температура T_0 , для которой прямая теплоотвода 2, есть касательная к кривой тепловыделения (точка А на рис. 12), является предельной для перехода от режима стационарной реакции к тепловому самовоспламенению. Температура T_0 является **критической температурой самовоспламенения**.

Картина, аналогичная рассмотренной, получается в том случае, если условия теплообмена (т. е. начальная температура реагирующей системы) остаются неизменными, а скорость реакции изменяется в результате изменения соотношения исходных компонентов или начального давления. Количественные соотношения, характеризующие тепловое самовоспламенение, могут быть представлены следующим образом.

В точке касания кривых тепловыделения и теплоотвода значения q_1 и q_2 и их производные по температуре равны. Таким образом, при критическом условии будут справедливы следующие соотношения:

$$K \cdot V \cdot Q \cdot C^v \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_{cs}}\right) = \alpha \cdot S(T_{cs} - T_0), \quad (27)$$

$$K \cdot V \cdot Q \cdot C^v \left(-\frac{E}{RT_{cs}^2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_{cs}}\right) = \alpha \cdot S, \quad (28)$$

где V – объем реакционного сосуда, см³;

T_{cs} – температура самовоспламенения.

Разделив левую и правую части этих уравнений, получаем:

$$\left(-\frac{E}{RT_{cs}^2}\right) \cdot (T_{cs} - T_0) = 1, \quad (29)$$

$$T_{cs} = \left(\frac{E}{2R}\right) \cdot \left(1 \pm \sqrt{1 - \left(4\frac{R}{E}\right) \cdot T_0}\right). \quad (30)$$

Поскольку интерес представляет минимальная температура самовоспламенения, то из двух возможных решений выбираем, где:

$$T_{cs} = \left(\frac{E}{2R}\right) \cdot \left(1 - \sqrt{1 - \left(4\frac{R}{E}\right) \cdot T_0}\right). \quad (31)$$

Учитывая, что T_0 много меньше $E/2R$, то подкоренное выражение заменяем разложением, поэтому окончательно получаем:

$$T_{cs} = T_0 + \frac{RT_0^2}{E}. \quad (32)$$

Анализируя полученное уравнение можно сделать вывод, что температура самовоспламенения незначительно отличается от начальной температуры стенок реакционного сосуда. Поэтому часто вместо $T_{св}$ используют T_0 (при $E = 83,8$ кДж моль⁻¹ и $T_0 = 1\ 000$ К величина допускаемой ошибки не превышает 2 %).

Величина RT_0^2/E характеризует необходимый нагрев реагирующей смеси до температуры, при которой происходит нарушение теплового равновесия и следует тепловой взрыв.

Таким образом, условие теплового взрыва сводится к начальному саморазогреву смеси, превышающему некоторое критическое значение RT_0^2/E .

Уравнение (28) с учетом сказанного можно представить в виде:

$$k \cdot Q \cdot V \cdot c^{\nu} \cdot e^{\frac{E}{RT_{св}}} = \alpha \cdot S \cdot T_{св}^2 / E. \quad (33)$$

Данное уравнение устанавливает связь между составом смеси и критическими условиями самовоспламенения.

6.2. Автокаталитически-тепловое самовоспламенение

Вещество, ускоряющее химическую реакцию, но не меняющее после реакции свое состояние и количество, называется катализатором химической реакции. Явление, при котором каталитическое действие на реакцию оказывает какой-либо из ее продуктов, называется автокатализом. Особенность автокаталитической реакции заключается в том, что она идет при переменной возрастающей концентрации катализатора. В начальный период скорость автокаталитической реакции возрастает, а затем, по мере уменьшения концентрации исходных веществ, падает. Для того чтобы развивалась автокаталитическая реакция, необходимо либо превращение исходного продукта в конечный, либо существование в начальный момент некоторого количества продукта реакции в виде начальной «затравки».

Начальный период реакции, в течение которого скорость реакции несоизмеримо мала и который далее сменяется периодом быстрого развития химического превращения, называется *периодом индукции*. Для автокаталитического самовоспламенения характерен более длительный период индукции, однако самоускорение происходит с самого начала реакции. При достижении критической скорости реакции дальнейшее самоускорение будет происходить не только в результате автокатализа, но и благодаря повышению температуры.

6.3. Теория окисления

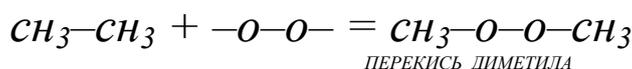
А.Н. Бах и К. Энглер одновременно, независимо друг от друга, предложили перекисную теорию окисления, которая применима к окислению горючих веществ. Согласно этой теории, в горючих смесях, в которых реакции окисления не возникают при низкой температуре, окисление происходит при их нагревании. Чем большей энергией обладает молекула, тем менее прочны в ней связи между атомами. При определенном запасе энергии эти связи разрываются и молекула распадается на отдельные атомы или радикалы, из которых создаются новые молекулы. На этом свойстве внутримолекулярных связей основано получение целого ряда веществ. Так, крупные молекулы углеводородов в нефти при нагревании распадаются на более мелкие, давая большой выход из нефти бензина (крекинг). Известняк при нагревании также распадается, образуя окись кальция (негашеную известь) и углекислый газ.

Такие же явления со связями между атомами протекают и при нагревании горючих смесей. При этом наиболее вероятно, что активации подвергаются молекулы кислорода.

А.Н. Бах считает, что активация кислорода происходит путем разрыва одной связи между атомами, так как в этом случае требуется меньше энергии, чем для диссоциации молекулы кислорода на свободные атомы:



Активная молекула кислорода легко вступает в соединение с горючими веществами, не распадаясь на атомы:



Образующиеся при этом перекиси и гидроперекиси являются первичными продуктами окисления горючих веществ.

В настоящее время доказано, что окисление разнообразнейших типов углеводородов сопровождается образованием перекисей. Исследования проводились с насыщенными и ненасыщенными углеводородами, имеющими нормальное строение и изостроение, с циклическими и ароматическими углеводородами, и во всех случаях было обнаружено образование более или менее значительных количеств перекисных соединений.

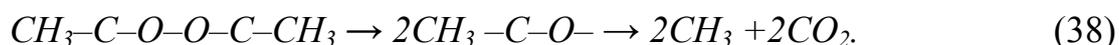
Органические перекиси обычно рассматривают как производные перекиси водорода $H-O-O-H$, в которой один или оба атома водорода замещены радикалами. Если в перекиси водорода один атом водорода замещен радикалом, такие перекисные соединения называются гидроперекисями:



При замещении двух атомов водорода радикалами получают соединения, называемые перекисями:



Первичные продукты окисления горючих веществ – перекиси и гидроперекиси – существуют очень непродолжительное время. Благодаря высокой чувствительности к нагреванию и механическим воздействиям, они легко распадаются с образованием новых веществ или радикалов. Так, перекись ацетила распадается в растворе на углекислый газ и свободный метальный радикал:



Образующиеся при распаде перекисей радикалы являются активными центрами реакций, в результате которых образуются конечные продукты окисления.

Перекиси могут окислять не только исходное вещество A по схеме $AO_2 + A = 2AO$, но и другие вещества, которые при условиях, необходимых для окисления вещества A , не окисляются. Такое окисление называется сопряженным или индуцированным:



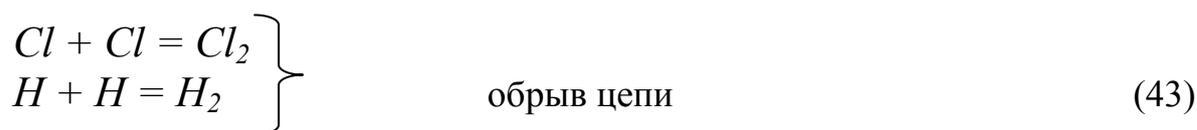
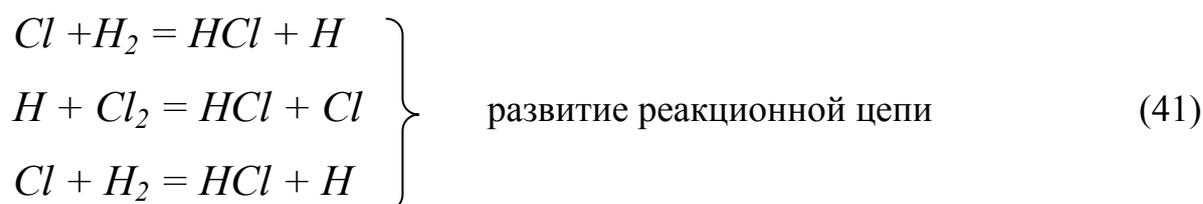
Таким образом, перекисная теория окисления поясняет химическую сторону механизма возникновения процесса окисления горючих веществ и получение первичных продуктов, которые при этом возникают. Она хорошо согласуется с экспериментальными наблюдениями и позволяет предусмотреть меры борьбы с рядом вредных явлений, протекающих при хранении и использовании горючих веществ.

6.4. Цепная теория окисления и самовоспламенения

Цепное самовоспламенение имеет природу, отличную от теплового самовоспламенения. Если при тепловом самовоспламенении причина взрыва – тепло, выделяемое реакцией, и малая скорость теплоотвода, то в случае цепных реакций выделение тепла происходит в результате разветвления реакционных цепей и накопления химически активных частиц.

Впервые представление о цепной реакции появилось в 1913 г., когда Боденштейн установил высокий квантовый выход фотохимической реакции водорода с хлором, что находилось в явном противоречии с существующими в то время понятиями. Исследования Боденштейна, а затем Нернста показали, что при освещении смеси водорода и хлора молекула хлора, поглощая квант све-

товой энергии, распадается на атомы. Атомы хлора вступают в соединение с водородом, в результате чего происходит взрыв смеси. Активация одной молекулы хлора должна была бы вызвать образование двух молекул HCl, однако опыты показывают, что при этом образуется 100 000 молекул хлористого водорода. Это можно объяснить, если предположить, что при взаимодействии атома хлора с водородом образуется продукт, который, вступая во вторичные реакции, вновь возрождается и может продолжать реакцию. Этому предположению отвечает такая схема реакции:



По этой схеме активация одной молекулы хлора (43) вызывает появление двух атомов хлора – двух активных центров цепной реакции. Каждый из атомов хлора ведет свою цепную реакцию, в которой активный центр непрерывно восстанавливается (41). Такая реакция может продолжаться до тех пор, пока существуют реагирующие вещества или пока не произойдет обрыв цепи. Обрыв цепи может происходить при столкновении атомов хлора (43) или атомов водорода и образовании из них молекул или при столкновении активных центров со стенкой сосуда.

В 1926 г. сотрудники Н.Н. Семенова, Ю.Б. Харитон и З. Вальта, изучая свечение паров фосфора в присутствии кислорода при низких давлениях, обнаружили, что при пуске кислорода в откачиваемый сосуд наступает свечение не сразу, а по достижении определенного критического давления кислорода. Дальнейшие опыты показали, что при давлениях кислорода ниже критического реакция между фосфором и кислородом практически не идет, а при давлениях выше критического начинает бурно развиваться. Такое же изменение скорости реакции наблюдалось в результате добавления инертного газа или при малом изменении диаметра сосуда. Все эти факты резко противоречили существовавшим представлениям о скорости реакции как величине, непрерывно изменяющейся от изменения давления, температуры и концентрации. Н.Н. Семенов объяснил резкий переход от практически полной инертности химической системы к бурно развивающемуся процессу тем, что реакция кислорода с парами фосфора является цепной, причем цепи обрываются при соударении ведущих реакцию атомов и радикалов со стенками реакционного сосуда. Тогда отсутствие реакции при ма-

лых давлениях вызвано тем, что активные частицы, легко достигая стенок сосуда, гибнут, в результате чего происходит обрыв цепи. То же явление наблюдается в химической системе при малом диаметре сосуда.

Возникновение реакции при введении в этот сосуд инертного газа объясняется тем, что молекулы его препятствуют доступу активных частиц к стенкам сосуда, уменьшают число обрывов в цепи и тем самым дают возможность реакции бурно развиваться.

Эти и многие другие факты привели к созданию теории разветвленных цепных реакций. Создателю этой теории Н.Н. Семенову в 1956 г. была присуждена Нобелевская премия.

Цепные реакции лежат в основе многих химических процессов, в том числе окисления и горения. Цепная теория окисления не противоречит рассмотренной ранее перекисной теории окисления, она лишь дополняет и развивает ее.

Если перекисная теория показывает, как совершается начальный акт окисления и образуется перекись или гидроперекись, то цепная теория показывает, как нестойкие по природе перекиси и гидроперекиси в результате термического распада образуют активные частицы – радикалы, являющиеся возбудителями цепных реакций окисления:



Как показывают схемы, при распаде молекулы перекиси или гидроперекиси образуется не менее двух радикалов, каждый из которых начинает самостоятельно цепь реакции. Перекиси и гидроперекиси образуют радикалы не только в результате термического распада. Часто их термический распад является энергетически менее выгодным, чем взаимодействие с различными соединениями. Это обычно происходит в тех случаях, когда в результате соединения образуются стабильные радикалы (например, бензольного типа):



Таким образом, перекиси и гидроперекиси являются одним из источников радикалов, образование которых ведет к возникновению цепных реакций окисления. Значительное количество радикалов образуется также при электрическом разряде. Электрический разряд, например, в парах бензола, вызывает образование следующих радикалов:



Безотказность воспламенения газовых смесей при электрическом разряде является следствием образования большого количества активных центров.

Высокая реакционная способность радикалов и атомов объясняется малой энергией активации их реакций. Например, для реакции $OH + H = H_2O + H$ энергия активации около 6 ккал/моль, для реакции $CH_3 + C_3H_6$ – около 3 ккал/моль, для реакций $CH_3 + C_6H_6$ – 6,6 ккал/моль и т. д. Указанные энергии активации близки к энергиям активации атомных реакций.

Любая цепная реакция складывается из элементарных стадий зарождения, продолжения и обрыва цепи.

Зарождение цепей является эндотермической реакцией. Образование свободных радикалов из молекул исходных веществ возможно в результате их мономолекулярного распада или бимолекулярного взаимодействия, а также в результате каких-либо посторонних воздействий на систему – инициирования.

Инициирование может осуществляться путем добавки специальных веществ-инициаторов, легко образующих свободные радикалы (например, пероксиды, азосоединения, некоторые химически активные газы NO, NO₂, HBr); под действием света – фотохимическое инициирование; под действием ионизирующих излучений; если вещества не поглощают свет – с применением фотосенсибилизатора.

К **реакциям продолжения цепи** относятся элементарные стадии цепной реакции, идущие с сохранением свободной валентности и приводящие к расходованию исходных веществ и образованию продуктов реакции. Они могут быть **четырёх типов – реакции** свободного радикала или атома с молекулой одного из исходных веществ, приводящие к образованию нового свободного радикала; **реакции**, приводящие к образованию молекулы конечного продукта и нового свободного радикала или атома; **мономолекулярное превращение** одного свободного радикала цепи в другой; **мономолекулярный распад** свободного радикала с образованием молекулы продукта реакции и нового свободного радикала или атома. В любом цепном процессе должна быть, по крайней мере, одна стадия, на которой расходуется исходное вещество, и одна стадия, на которой образуются продукты реакции.

Обрывом цепей называются стадии цепного процесса, приводящие к исчезновению свободных радикалов. Обрыв цепей может происходить в результате захвата свободного радикала стенкой реакционного сосуда, при взаимодействии свободных радикалов с соединениями металлов переменной валентности и с валентноненасыщенными молекулами, а также в результате взаимодействия двух свободных радикалов.

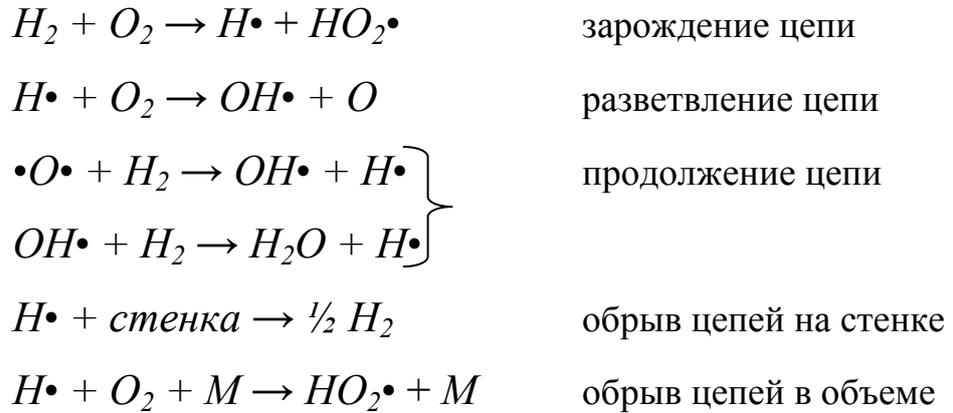
Вещества, добавление которых в идущую цепную реакцию приводит к замене активных свободных радикалов на малоактивные, неспособные к продолжению цепей, называются ингибиторами цепных реакций. В ряде цепных процессов, наряду с элементарными реакциями продолжения цепей, идут реакции с увеличением активных центров.

Цепные реакции могут иметь разветвляющиеся и неразветвляющиеся цепи. Типичной реакцией с неразветвляющейся цепью является взаимодействие хлора с водородом. Активными центрами этой реакции служат чередующиеся атомы хлора и водорода. При реагировании атома хлора образуется один атом водорода, так же, как при реагировании атома водорода образуется один атом хлора.

В неразветвляющихся цепях реакция активного центра вызывает появление только одного нового активного центра, поэтому реакция может продолжаться, но не ускоряться.

Цепные реакции, идущие с разветвлением цепей, называются **разветвленными реакциями**.

Примером разветвленной цепной реакции может явиться реакция окисления водорода, которая при давлениях до нескольких десятков мм рт. ст. (1 мм рт. ст. = 133 Па) включает следующие стадии:



(M – молекула любого вещества, не участвующего в основной реакции).

На стадии разветвления вместо одной свободной валентности у атома H• образуются три свободные валентности – одна у свободного гидроксила OH• и две у атома кислорода •O•. Последующая реакция атома кислорода с молекулой H₂ приводит к образованию двух одновалентных частиц OH• и H•, т. е. появление двух новых свободных валентностей приводит к возникновению двух новых активных центров, т. е. двух новых цепей.

В случае нарастания концентрации свободных радикалов растут и скорости цепных реакций, т. е. после некоторого периода индукции происходит воспламенение смеси. Воспламенение, вызванное резким ускорением реакции в результате прогрессирующего нарастания концентрации свободных радикалов при постоянной температуре, называется **цепным воспламенением**. Цепное воспламенение – общее свойство всех цепных разветвленных реакций.

Для разветвленных цепных реакций характерно наличие двух режимов протекания процесса. Если скорость обрыва $w_{об}$ больше скорости разветвления w_p , цепная реакция развиваться не может и при малом числе первичных радикалов скорость реакции неизмеримо мала.

Если $w_{об} < w_p$, то развивается автоускоряющийся процесс, который заканчивается цепным воспламенением смеси.

Равенство $w_{об} = w_p$ разделяет область отсутствия реакции от области, в которой реакция идет с большой скоростью. Незначительное изменение какого-либо параметра, влияющего на скорости обрыва или разветвления (давление, температура, состав смеси, размер реакционного сосуда и т. д.), может вызвать переход из одной области в другую.

Параметры, разграничивающие область, в которой реакция практически не идет, от области, где она идет с очень большой скоростью, являются предельными и называются **пределами воспламенения**.

Для большинства известных в настоящее время цепных реакций характерно наличие двух пределов самовоспламенения – нижнего и верхнего.

Цепная теория объясняет явление верхнего и нижнего пределов давления при самовоспламенении многих газовых смесей в области малых давлений. Давление, при котором происходит переход от реакции с крайне малой скоростью к самовоспламенению, называют **нижним пределом цепного взрыва по давлению**. Давление, при котором наблюдается резкое уменьшение скорости реакции, проявляющееся в прекращении вспышки, называют **верхним пределом цепного взрыва по давлению**.

При малых давлениях вероятность обрыва велика, а длина цепи мала. При малой скорости возникновения активных центров и при коротких цепях скорость реакции будет чрезвычайно низкой. При увеличении давления скорость обрыва цепей на стенке уменьшается или остается постоянной, а скорость разветвления цепей увеличивается сначала медленно, а затем резко. При незначительном изменении давления реакция может принимать характер взрыва.

На возникновение воспламенения, наряду с давлением, влияет и температура. Данная зависимость представлена на рис. 13.

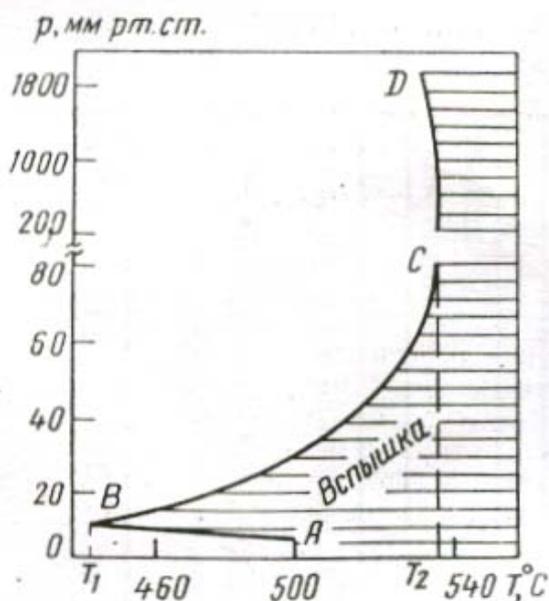


Рис. 13. Области реакции и самовоспламенения водородно-кислородной смеси

Область, в которой происходит воспламенение, получила название полуострова воспламенения. Справа от кривой $A-B-C-D$ лежит область воспламенения, слева – область медленной реакции.

Пределы воспламенения при данной температуре зависят от размеров сосуда и состава смеси. Поэтому каждому составу смеси и каждому реакционному сосуду отвечает своя область воспламенения.

На нижний предел воспламенения влияет и состояние стенок сосуда, так как различные материалы способны по-разному обрывать цепи химических реакций. Верхний предел воспламенения снижается при введении инертного газа, другие примеси могут по-разному влиять на скорость цепной реакции. Они могут вызывать как ускорение, так и замедление реакции и даже подавлять ее.

7. ПОКАЗАТЕЛИ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СРЕД

7.1. Номенклатура показателей пожарной опасности технологических сред

Пожароопасность технологических процессов в большей степени определяется физико-химическими и пожаровзрывоопасными свойствами находящегося на производстве сырья, промежуточных и конечных продуктов.

Пожаровзрывоопасность технологических сред (веществ и материалов) – совокупность свойств, характеризующих их способность воспламеняться и гореть. Следствием горения, в зависимости от его скорости и условий протекания, может быть пожар (диффузное горение) или взрыв (дефлаграционное горение предварительно смешанной смеси горючего с окислителем или детонационный процесс).

Пожарная и взрывная опасность веществ и материалов – близкие характеристики, для рассмотрения которых используются в основном одни и те же показатели. Различия между характеристиками пожарной и взрывной опасностями веществ и материалов заключаются в количественной оценке распространения химической реакции (пламени). Для взрывных явлений эти показатели существенно выше, чем при пожаре.

Показатели взрывоопасности веществ и материалов определяют с целью получения исходных данных для разработки систем по обеспечению пожарной безопасности и взрывоопасности; при классификации опасных грузов; для установления категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности; для оценки последствий аварийных взрывов топливно-воздушных смесей и др.

Пожаровзрывоопасность технологических сред определяется показателями, характеризующими предельные условия возникновения горения и максимальную опасность, создаваемую при горении.

Оценка пожарной опасности технологических сред состоит в определении комплекса показателей, перечень которых зависит от агрегатного состояния технологической среды, параметров ее состояния и особенностей технологического процесса. Показатели пожарной опасности технологических сред определяют для веществ, находящихся в соответствующем агрегатном состоянии:

- газы – вещества, давление насыщенных паров которых при температуре 25 °С и давлении 101,3 кПа превышает 101,3 кПа;
- жидкости – вещества, давление насыщенных паров которых при температуре 25 °С и давлении 101,3 кПа меньше 101,3 кПа. К жидкостям относят также твердые плавящиеся вещества, температура плавления или каплепадения которых ниже 50 °С;
- твердые вещества и материалы – индивидуальные вещества и их смесевые композиции с температурой плавления или каплепадения выше 50 °С, а также вещества, не имеющие температуры плавления (например, древесина, ткани и т. д.);

- пыли – диспергированные твердые вещества и материалы с размером частиц менее 850 мкм;
- аэрозоли – системы, состоящие из твердых и жидких мелких частиц (с размером менее 850 мкм), диспергированные (распыленные) в газовой фазе.

Номенклатура показателей и области их применения для характеристики пожарной опасности технологических сред, согласно НПБ 23–2001, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Перечень показателей пожарной опасности технологических сред

Показатель пожарной опасности технологической среды	Применяемость показателя в зависимости от агрегатного состояния вещества				Область применения
	газ	жидкость	твердое вещество	пыль	
Группа горючести	+	+	+	+	Для определения способности технологических сред к горению
Температура вспышки	+	+	–	+	При категорировании помещений по взрывопожарной и пожарной опасности; для обеспечения пожарной безопасности технологического процесса
Температура воспламенения	–	+	+	+	При определении группы горючести и оценки пожарной опасности технологических сред
Температура самовоспламенения	+	+	+	+	При определении группы взрывоопасной смеси для выбора типа взрывозащищенного электрооборудования
Концентрационные пределы распространения пламени (воспламенения)	+	+	–	+	При определении концентраций горючих газов, паров и пылей, при которых возможно распространение пламени
Температурные пределы распространения пламени (воспламенения)	+	+	–	+	При определении пожаробезопасных температурных режимов работы оборудования. Для расчетной оценки концентрационных пределов распространения пламени
Температура тления	–	–	+	+	При разработке мероприятий по обеспечению пожарной безопасности технологических сред, склонных к тлению
Условия теплового самовозгорания	–	–	+	+	При выборе безопасных условий хранения и переработки технологических сред, склонных к самовозгоранию
Минимальная энергия зажигания	+	+	–	+	При разработке мероприятий по обеспечению пожарной безопасности и электростатической искробезопасности технологических сред
Кислородный индекс	–	–	+	–	При обеспечении безопасности технологических сред, связанных с обращением полимерных материалов

Показатель пожарной опасности технологической среды	Применяемость показателя в зависимости от агрегатного состояния вещества				Область применения
	газ	жидкость	твердое вещество	пыль	
Способность взрываться и гореть при взаимодействии с водой, кислородом воздуха и другими веществами	+	+	+	+	При определении категории помещений по взрывопожарной и пожарной опасности. При выборе безопасных условий совместного хранения и транспортирования технологических сред. При выборе средств пожаротушения
Нормальная скорость горения смеси (для пылей – эффективная нормальная скорость распространения пламени)	+	+	–	+	При разработке и создании огнепреградителей, предохранительных мембран и других разгерметизирующих устройств
Удельная скорость выгорания	–	+	–	–	При определении продолжительности горения жидких технологических сред в резервуарах, интенсивности тепловыделения и подачи огнетушащих веществ
Коэффициент дымообразования	–	–	+	–	Для классификации технологических сред по дымообразующей способности
Индекс распространения пламени	–	–	+	–	Для классификации технологических сред по способности распространять пламя по поверхности
Показатель токсичности продуктов горения полимерных материалов	–	+	+	+	Для оценки токсичности технологических сред, содержащих полимеры
Минимальное содержание кислорода	+	+	–	+	При разработке мероприятий по обеспечению пожарной безопасности технологических сред с пониженным содержанием кислорода
Минимальная флегматизирующая концентрация флегматизатора	+	+	–	+	При разработке мероприятий по обеспечению пожарной безопасности технологических сред с наличием разбавителя (флегматизатора, ингибитора)
Максимальное давление взрыва	+	+	–	+	При определении категории помещений по взрывопожарной и пожарной опасности и разработке мероприятий по обеспечению пожаровзрывобезопасности технологического оборудования
Скорость нарастания давления взрыва	+	+	–	+	При разработке мероприятий по взрывозащите технологического оборудования (расчет предохранительных клапанов, мембран и т. п.)
Критическая поверхностная плотность теплового потока	–	+	+	–	При разработке мероприятий по снижению способности технологических сред воспламеняться под действием теплового излучения пламени и определении категорий помещений по пожарной опасности
Длина распространения пламени по струе аэрозоля	–	+	–	–	Для оценки пожарной опасности жидких технологических сред в распыленном состоянии
Предельная скорость срыва диффузионного факела	+	+	–	–	При оценке пожарной опасности аварийного истечения технологических сред
Минимальная концентрация негорючего разбавителя в воздухе, при которой существует диффузионное пламя	+	+	+	–	При оценке последствий аварийного истечения парогазовых технологических сред

Показатель пожарной опасности технологической среды	Применяемость показателя в зависимости от агрегатного состояния вещества				Область применения
	газ	жидкость	твердое вещество	пыль	
Удельная теплота сгорания	+	+	+	+	При оценке пожарной опасности технологических сред и определении категорий помещений и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности
Индекс пожаровзрывоопасности	+	–	–	+	Для оценки пожарной опасности технологических сред в технологическом оборудовании
Способность к экзотермическому разложению	+	+	+	+	Для термодинамически нестабильных технологических сред, способных вызвать резкий рост температуры и давления при разложении
Способность к воспламенению при адиабатическом сжатии	+	+	–	+	Параметр, характеризующий способность технологической среды к воспламенению при адиабатическом сжатии в смеси с воздухом или другим окислителем
Излучающая способность пламени	+	+	+	+	Для оценки плотности теплового потока от пламени при горении технологических сред
Безопасный экспериментальный максимальный зазор	+	+	–	+	При выборе степени взрывозащиты оборудования

Примечание. Знак «+» означает применяемость, знак «–» – неприменяемость показателя пожарной опасности для технологической среды.

7.2. Характеристика показателей пожарной опасности технологических сред

Перечень показателей, необходимых и достаточных для характеристики пожарной опасности технологических сред в условиях производства, переработки, транспортировки и хранения, определяет разработчик проекта.

Группа горючести – это классификационная характеристика способности технологических сред к горению. По горючести вещества и материалы подразделяются на три группы.

Негорючие (несгораемые) – вещества и материалы, не способные к горению на воздухе. Негорючие вещества могут быть пожароопасными. Это, например, окислители, а также вещества, выделяющие горючие продукты при взаимодействии с водой, кислородом воздуха или друг с другом.

Трудногорючие (трудносгораемые) – вещества и материалы, способные возгораться на воздухе от источника зажигания, но не способные самостоятельно гореть после его удаления.

Горючие (сгораемые) – вещества и материалы, способные самовозгораться, а также возгораться от источника зажигания и самостоятельно гореть после его удаления. Из группы горючих веществ и материалов выделяют легковоспламеняющиеся вещества и материалы.

Легковоспламеняющимися называют горючие вещества и материалы, способные воспламеняться от кратковременного (до 30 с) воздействия источника зажигания с низкой энергией (пламени спички, искры, тлеющей сигареты и т. п.).

Горючесть газов определяют косвенно. Газы, для которых установлены концентрационные пределы воспламенения в воздухе, относят к **горючим**. Если газ не имеет концентрационных пределов воспламенения, но самовоспламеняется при определенной температуре, его относят к **трудногорючим веществам**. При отсутствии концентрационных пределов воспламенения и температуры самовоспламенения газ считают негорючим.

Температура вспышки – самая низкая температура технологической среды, при которой в условиях специальных испытаний над ее поверхностью образуются пары или газы, способные вспыхивать от источников зажигания, но скорость их образования еще недостаточна для возникновения устойчивого горения.

В зависимости от температуры вспышки жидкости разделяют на **легковоспламеняющиеся** и **горючие**.

К легковоспламеняющимся жидкостям относятся жидкости с температурой вспышки не выше 61 °С в закрытом тигле или 66 °С – в открытом тигле. В свою очередь легковоспламеняющиеся жидкости подразделяются в зависимости от температуры вспышки на три разряда в соответствии с ГОСТ 12.1.017–80.

Особо опасные легковоспламеняющиеся – это горючие жидкости с температурой вспышки от –18 °С и ниже в закрытом тигле или от –13 °С в открытом тигле. К особо опасным легковоспламеняющимся относятся ацетон, диэтиловый эфир, изопентан и другие.

Постоянно опасные легковоспламеняющиеся – это горючие жидкости с температурой вспышки от –18 до +23 °С в закрытом тигле или от –13 до +27 °С в открытом тигле. К ним относятся бензол, толуол, этиловый спирт, этилацетат и другие.

Опасные при повышенной температуре легковоспламеняющиеся – это горючие жидкости с температурой вспышки от +23 до +61 °С в закрытом тигле или от +27 до +66 °С в открытом тигле. К ним относятся хлорбензол, скипидар, уайт-спирит и другие.

Температура воспламенения – это наименьшая температура горючей жидкой или твердой технологической среды, при которой в условиях специальных испытаний после зажигания горючих паров или газов, выделяющихся из вещества, возникает устойчивое горение.

Температура самовоспламенения – это самая низкая температура технологической среды, при которой в условиях специальных испытаний происходит резкое увеличение скорости экзотермических реакций, заканчивающихся пламенным горением.

Концентрационные (нижний, верхний) пределы распространения пламени (воспламенения) – максимальное содержание горючего в технологической среде, при котором возможно распространение пламени по среде на любое расстояние от источника зажигания. Внутри этих пределов смесь горючая, а вне их смесь гореть не способна. Невозможность воспламенения горючей смеси

при концентрации ниже нижнего концентрационного предела распространения пламени (НКПРП) объясняется малым количеством горючего вещества и слишком большим избытком окислителя. Верхний концентрационный предел распространения пламени (ВКПРП) характеризуется избытком горючего и малым количеством воздуха. Чем ниже НКПРП и больше концентрационная область распространения пламени, тем большую пожарную опасность представляют смеси (рис. 14).

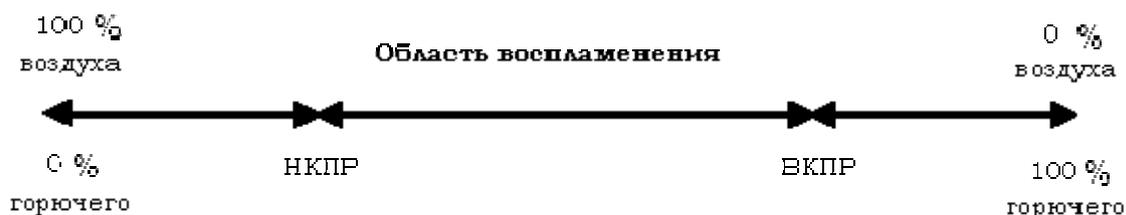


Рис. 14. Схема, отображающая область воспламенения горючего вещества в смеси с окислителем

Концентрационные пределы распространения пламени (воспламенения) – одна из характеристик газовой и пылевоздушной смесей. В справочниках обычно приводят нижний и верхний концентрационные пределы распространения пламени (воспламенения).

На концентрационные пределы распространения пламени оказывают влияние такие факторы, как давление и температура, введение негорючих добавок (инертные газы, негорючие порошки), направление распространения пламени, диаметр сосуда.

Влияние давления по-разному сказывается на пределах распространения пламени для различных смесей вследствие различных их физико-химических свойств. Повышение давления до 3–4 МПа практически не влияет на НКПРП, тогда как ВКПРП углеводородов может существенно возрастать.

Снижение давления менее атмосферного сужает пределы, и при достижении определенного значения смесь становится неспособной к распространению пламени. В этом случае происходит смыкание нижней и верхней границ области воспламенения.

Повышение начальной температуры расширяет область воспламенения, при этом НКПРП уменьшается, а ВКПРП растет. Это объясняется тем, что при подводе тепла молекулам сообщается дополнительная энергия активации, что способствует более быстрому протеканию цепной реакции.

Изменение концентрационных пределов воспламенения в зависимости от температуры описывается выражениями:

$$C_{H,T_2} = C_{H,T_1} \frac{1 - (T_2 - T_1)}{1550 - T_1}; \quad (47)$$

$$C_{B,T_2} = C_{B,T_1} \frac{1 - (T_2 T_1)}{1100 - T_1}, \quad (48)$$

где C_{H,T_2} , C_{H,T_1} , C_{B,T_2} , C_{B,T_1} – соответственно НКПРП и ВКПРП при температурах T_1 и T_2 (градусов Кельвина), % (об.).

Введение инертных газов (диоксида углерода и азота) делает смеси негорючими. При этом чем больше теплоемкость негорючего газа, тем больше его флегматизирующее действие. Например, диоксид углерода более эффективен, чем азот, так как его теплоемкость выше.

На концентрационные пределы распространения пламени влияет введение негорючих порошков. Здесь определяющим фактором является отношение площади поверхности частицы к удельному объему газовой взвеси.

Область распространения пламени в смеси горючий газ – окислитель – флегматизатор схематически показана на рис. 15.

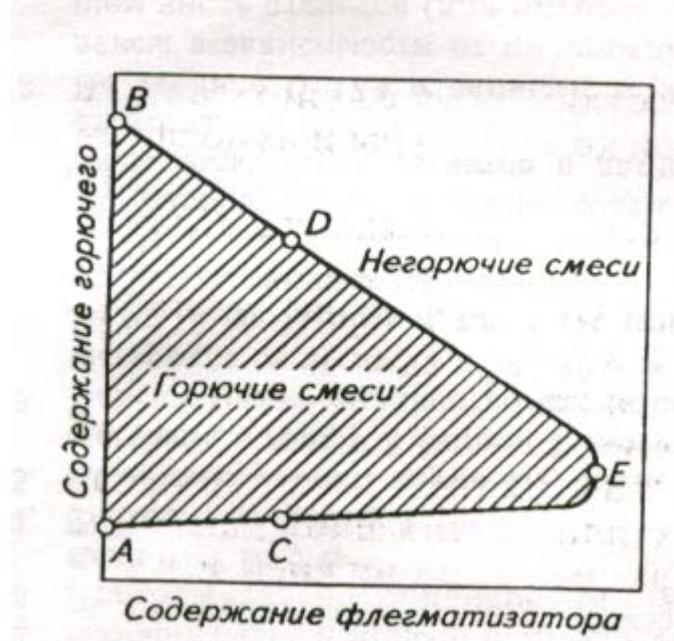


Рис. 15. Диаграмма концентрационных пределов распространения пламени в смеси горючий газ – окислитель – флегматизатор

Точками A и B обозначены верхний и нижний концентрационные пределы распространения пламени в кислороде (содержание флегматизатора, например, азота, равно нулю). При увеличении содержания азота в смеси значения пределов изменяются; нижний предел незначительно повышается, а верхний резко снижается. Это объясняется тем, что при НКПРП всегда имеется большой избыток кислорода и введение небольшого количества инертного вещества не влияет на ход реакции. При ВКПРП имеет место недостаток в окислителе, а при введении инертного газа содержание окислителя еще больше снижается.

Концентрационные пределы рассматриваемого вещества в воздухе обозначены точками C и D . Дальнейшее увеличение содержания флегматизатора в

смеси приводит к тому, что нижний и верхний пределы совпадают в точке E , называемой *точкой флегматизации*. Все смеси горючее – окислитель – флегматизатор, находящиеся внутри треугольника AEB , являются горючими, т. е. пламя способно распространяться в них. В смесях вне этого треугольника пламя не распространяется.

Направление распространения пламени и диаметр сосуда оказывают существенное влияние на концентрационные пределы воспламенения. Так, при распространении пламени снизу вверх область воспламенения шире, чем при распространении его сверху вниз или по горизонтали. Эта особенность обусловлена возникновением конвективных потоков.

Уменьшение диаметра сосуда снижает область воспламенения, что связано с тепловыми потерями из зоны реакции к стенкам сосуда, понижением температуры горения в зоне реакции и снижением скорости распространения пламени.

Температурные пределы распространения пламени (воспламенения) – температуры жидкой технологической среды, при которых ее насыщенные пары образуют концентрации с заданным содержанием окислителя, равные соответственно нижнему (нижний температурный предел) и верхнему (верхний температурный предел) концентрационным пределам распространения пламени.

Для обеспечения безопасности технологический процесс проводят при температуре ниже НТПРП на $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ или выше ВТПРП на $15\text{ }^{\circ}\text{C}$.

На температурные пределы распространения пламени оказывает влияние начальное давление: уменьшение начального давления, по сравнению с атмосферным, приводит к снижению этого показателя, повышение – к увеличению.

Зависимость между температурными пределами воспламенения и концентрационными пределами распространения пламени выражается следующим образом:

$$НКПР = \frac{P_{НТП}}{P_{АТМ}} \cdot 100\%; \quad (49)$$

$$ВКПР = \frac{P_{ВТП}}{P_{АТМ}} \cdot 100\%, \quad (50)$$

где $P_{НТП}$, $P_{ВТП}$ – давление насыщенных паров при нижнем температурном пределе и верхнем температурном пределе соответственно;

$P_{АТМ}$ – атмосферное давление.

КПР могут выражаться в % об. или в $\text{г}/\text{м}^3$. Перевод значений КПР из объемных в массовые и наоборот производится по формулам:

$$КПР = \frac{273 \cdot M \cdot КПР(\%об.)}{2,24 \cdot T}, \quad \text{г}/\text{м}^3, \quad (51)$$

$$KPP = \frac{2,24 \cdot T \cdot KPP(\text{г/м}^3)}{273 \cdot M}, \quad \% \text{ об.}, \quad (52)$$

где M – молярная масса горючего;

T – температура, К.

Особо следует остановиться на концентрационных пределах распространения пламени (воспламенения) пыли.

В ГОСТ 12.1.041–83 «Пожаро- и взрывобезопасность горючих пылей» сформулировано понятие горючей пыли, дан перечень показателей, характеризующих ее опасность, и указаны методы обеспечения пожаро- и взрывобезопасности оборудования и технологических процессов при наличии в них горючей пыли.

Горючая пыль – это дисперсная система, состоящая из твердых частиц, размером менее 850 мкм, находящихся во взвешенном или осевшем состоянии в газовой среде, способная к самостоятельному горению в воздухе нормального состава.

По горючести пыль подразделяется на три группы – негорючая, трудногорючая и горючая.

Горючая пыль, находящаяся во взвешенном состоянии, характеризуется следующими показателями пожаро- и взрывоопасности: нижним концентрационным пределом распространения пламени, минимальной энергией зажигания (W_{min}), максимальным давлением взрыва (p_{max}), скоростью нарастания давления при взрыве (dp/dt) и минимальным взрывоопасным содержанием кислорода.

Для пыли, находящейся в осевшем состоянии, ГОСТом определены следующие показатели: температура воспламенения, температура самовоспламенения, температура самонагревания, температура тления, температурные условия теплового самовозгорания, минимальная энергия зажигания, способность к горению и взрыву при взаимодействии с водой, кислородом воздуха и другими веществами.

По классификации М.Г. Годжелло все виды промышленной пыли подразделены на четыре класса.

I класс — наиболее взрывоопасная пыль с нижним пределом распространения пламени (воспламенения) 15 г/м³ и менее.

II класс — взрывоопасная пыль с нижним пределом распространения пламени (воспламенения) от 16 до 65 г/м³.

III класс — наиболее пожароопасная пыль с температурой самовоспламенения в осевшем состоянии не выше 250 °С.

IV класс — пожароопасная пыль с температурой самовоспламенения в осевшем состоянии выше 250 °С.

На величину нижнего концентрационного предела распространения пламени пыли оказывают влияние размер частиц, их форма и состояние поверхности, дисперсность, влажность, электризуемость и другие факторы.

Дисперсный состав пыли сложным образом влияет на нижний концентрационный предел. Наименьшие значения наблюдаются при дисперсности

70–100 мкм, а отклонение дисперсности вправо и влево ведет к увеличению нижнего предела.

Существенным образом на нижний концентрационный предел распространения пламени влияет влагосодержание частиц. До влажности 15 мас. % эта зависимость практически подчиняется линейному закону, дальнейшее повышение влагосодержания резко уменьшает предел и при 20–25 мас. % аэрозоли становятся невзрывоопасными.

Давление также влияет на нижний концентрационный предел. Понижение давления вызывает его уменьшение, в интервале 1,5–2,0 кПа снижение прекращается. При давлении 1,0–1,2 кПа горения пылевоздушных смесей вообще не наблюдается.

Температура тления – температура дисперсной технологической среды, при которой происходит резкое увеличение скорости экзотермических реакций окисления, заканчивающихся беспламенным горением.

Тление – беспламенное горение твердого вещества (материала) при сравнительно низких температурах (400–600 °С). При медленно развивающемся горении, каким является тление, образуются опасные газы. Недостаток кислорода, проникающего к поверхности горючего, приводит к большему образованию монооксида углерода, нежели диоксида, являющегося менее опасным продуктом. Запоздалое обнаружение тления может привести к значительному накоплению монооксида, и в результате наступает летальный исход.

Условия теплового самовозгорания – выявленная зависимость между температурой окружающей среды, массой технологической среды и временем до момента ее самовозгорания.

Самовозгорание – резкое увеличение скорости экзотермических процессов в веществе, приводящее к возникновению очага горения.

Самовозгорание – способность взрываться и гореть при взаимодействии с водой, кислородом воздуха и другими веществами (взаимный контакт веществ).

Самовозгорание – это качественный показатель, характеризующий особую пожарную опасность некоторых веществ.

Минимальная энергия зажигания – наименьшее значение энергии электрического разряда, способной воспламенить наиболее легковоспламеняющуюся технологическую среду.

На минимальную энергию зажигания оказывают существенное влияние температура, давление, расстояние между электродами, концентрация горючей смеси. Материал, форма и диаметр электродов имеют значение в том случае, если разрядный промежуток меньше некоторой минимальной величины.

Кислородный индекс – минимальное содержание кислорода в технологической среде, при котором возможно свечеобразное горение материалов в условиях специальных испытаний.

Способность взрываться и гореть при взаимодействии с водой, кислородом воздуха и другими веществами – качественный показатель, характеризующий пожарную опасность технологических сред, связанную с возможностью воспламенения и взрыва при химическом взаимодействии компонентов среды.

Нормальная скорость горения смеси – скорость перемещения фронта пламени относительно несгоревшей газообразной технологической среды в направлении, перпендикулярном к его поверхности.

Удельная скорость выгорания – масса жидкой или твердой горючей технологической среды, сгорающей в единицу времени с единицы площади.

Коэффициент дымообразования – величина, характеризующая оптическую плотность дыма, образующегося при сгорании технологической среды с заданной насыщенностью в объеме помещения.

Различают три группы материалов:

- с малой дымообразующей способностью – коэффициент дымообразования до $50 \text{ м}^2 \text{ кг}^{-1}$ включительно;
- с умеренной дымообразующей способностью – коэффициент дымообразования от 50 до $500 \text{ м}^2 \text{ кг}^{-1}$ включительно;
- с высокой дымообразующей способностью – коэффициент дымообразования свыше $500 \text{ м}^2 \text{ кг}^{-1}$.

Индекс распространения пламени – условный безразмерный показатель, характеризующий способность технологической среды распространять пламя по поверхности.

Не распространяющееся по поверхности пламя – индекс распространения пламени равен 0.

Медленно распространяющееся по поверхности пламя – индекс распространения пламени от 0 до 20 включительно.

Быстро распространяющееся по поверхности пламя – индекс распространения пламени свыше 20.

Показатель токсичности продуктов горения полимерных материалов – отношение массы технологической среды к единице объема замкнутого пространства, в котором образующиеся при ее горении газообразные продукты вызывают гибель 50 % подопытных животных.

Классификация материалов по значению показателя продуктов горения приведена в табл. 5.

Таблица 5

Классификация материалов по значению показателя токсичности продуктов горения

Класс опасности	HCL ₅₀ , г·м ⁻³ , при времени экспозиции, мин			
	5	15	30	60
Чрезвычайно опасные	До 25	До 17	До 13	До 10
Высокоопасные	25–70	17–50	13–40	10–30
Умеренно опасные	70–210	50–150	40–120	30–90
Малоопасные	Свыше 210	Свыше 150	Свыше 120	Свыше 90

Минимальное содержание кислорода – концентрация кислорода в горючей технологической среде, ниже которой воспламенение и горение ее становятся невозможными.

При обогащении воздуха кислородом нижний концентрационный предел воспламенения практически не изменяется: значения C_H большинства горючих в воздухе и кислороде равны. Верхний же предел в воздухе, обогащенном кислородом, повышается. В первом приближении он пропорционален квадратному корню из избыточной концентрации кислорода:

$$C_B = C_{B,B} + 0,12(C_{B,O_2} - C_{B,B})\sqrt{C_{O_2} - 21}, \quad (53)$$

где C_B – верхний предел воспламенения в среде, концентрация кислорода в которой равна C_{O_2} , % (об); C_{B,O_2} , $C_{B,B}$ – верхний предел воспламенения горючего газа в кислороде и в воздухе, % (об).

Величину минимального содержания кислорода (МСК) в газо- или паровоздушной смеси можно определить по выражению:

$$МСК = 0,0020946(100 - C_{фл})(100 - C_{H_2O}), \quad (54)$$

где $C_{фл}$, C_{H_2O} – концентрация флегматизатора и водяных паров горючей смеси соответственно.

Минимальная флегматизирующая концентрация флегматизатора – наименьшая концентрация флегматизатора (разбавителя) в технологической среде, при которой среда становится неспособной к распространению пламени.

Величина МСК и минимальной флегматизирующей концентрации $C_{фл}$ того или иного флегматизатора связаны следующим соотношением:

$$C_{фл} = 100 - \frac{477,4МСК}{100 - C_{H_2O}}. \quad (55)$$

Максимальное давление взрыва – наибольшее давление, возникающее при дефлаграционном горении газо-, паро- или пылевоздушной технологической среды в замкнутом сосуде. Начальное давление смеси принимается равным 101,3 кПа.

Скорость нарастания давления взрыва – производная давления взрыва по времени на восходящем участке зависимости давления взрыва газо-, паро- или пылевоздушной технологической среды в замкнутом сосуде от времени.

Критическая поверхностная плотность теплового потока – минимальная плотность теплового потока, вызывающая воспламенение технологической среды при длительном воздействии.

Длина распространения пламени по струе аэрозоля – величина, характеризующая возможность распространения пламени по жидкой технологической среде в распыленном состоянии.

Предельная скорость срыва диффузионного факела – скорость парогазовой технологической среды при истечении в окружающую атмосферу, при которой происходит срыв диффузионного пламени.

Минимальная концентрация негорючего разбавителя в воздухе, при которой существует диффузионное пламя, – минимальное содержание негорючего газа или пара в технологической среде, при котором горение диффузионного факела становится невозможным.

Удельная теплота сгорания – изменение энтальпии, которое сопровождается изотермически и изобарно протекающую реакцию сгорания единицы массы технологической среды с эквивалентным количеством кислорода.

Индекс пожаровзрывоопасности – параметр, равный произведению скорости нарастания давления взрыва на корень кубический из величины объема реакционного сосуда.

Способность к экзотермическому разложению – совокупность параметров (температура, давление, концентрация и т. п.), характеризующих условия экзотермического разложения технологической среды.

Способность к воспламенению при адиабатическом сжатии – предельная степень адиабатического сжатия газопаровоздушной технологической среды, при которой происходит ее воспламенение.

Излучающая способность пламени – плотность теплового потока очага пожара непосредственно на поверхности пламени при горении технологической среды.

Безопасный экспериментальный максимальный зазор – максимальный зазор между фланцами оболочки, через который не происходит распространение горения в окружающую атмосферу. Данный показатель применяется для классификации по категориям взрывоопасных смесей (горючих газов и паров с воздухом).

8. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ВЗРЫВНЫХ ЯВЛЕНИЯХ

8.1. Основные понятия и определения

Взрыв – процесс выделения энергии за короткий промежуток времени, связанный с мгновенным физико-химическим изменением состояния вещества, приводящим к возникновению скачка давления газов, способных производить работу.

В зависимости от источника энергии различают следующие виды взрывов: ядерный, физический, химический, лазерный, механический и др.

В зависимости от скорости протекания химического разложения взрывчатого вещества или взрывоопасной среды различают следующие взрывы:

– детонационный взрыв – взрыв, при котором воспламенение последующих слоев взрывчатого вещества происходит в результате сжатия и нагрева ударной волной, характеризуется тем, что ударная волна и зона химической реакции следуют неразрывно друг за другом с постоянной сверхзвуковой скоростью;

– дефлаграционный взрыв – взрыв, при котором нагрев и воспламенение последующих слоев взрывчатого вещества происходят в результате диффузии и теплопередачи, характеризуется тем, что фронт волны сжатия и фронт пламени движутся с дозвуковой скоростью.

Взрывчатое вещество (ВВ) – химическое соединение или смесь веществ, способных в определенных условиях к крайне быстрому самораспространяющемуся химическому превращению с выделением тепла и образованием большого количества газообразных продуктов.

Взрывоопасная горючая смесь – смесь горючего вещества с окислителем (чаще с воздухом).

Взрывоопасная система – термодинамическая система, состоящая из ВВ, взрывоопасных горючих смесей, взрывчатых смесей пыли, а также сосуды, работающие под давлением, обладающие способностью выделять энергию в виде взрыва.

Детонация – распределение взрыва по ВВ, обусловленное прохождением ударной волны с постоянной сверхзвуковой скоростью, обеспечивающей быструю химическую реакцию.

Физическая детонация – процесс, возникающий при смешении жидкостей с разными температурами, когда температура кипения одной из них значительно превышает температуру кипения другой.

8.2. Закон действующих масс. Понятие о стехиометрических процессах реакций

Произвольная химическая реакция может быть описана уравнением:



где v_i' и v_i'' – стехиометрические коэффициенты i -го вещества, участвующего в реакции в качестве реагента и продукта соответственно; m_i – химический символ i -го вещества.

Для реакции существует связь между изменениями концентраций C_i (моль/ед. объема) всех веществ i . Обозначим увеличение концентрации вещества i за единицу времени через $\hat{\omega}_i$ [моль/(ед. объема·секунда)], тогда уравнение (56) означает, что выполняется равенство для любой пары веществ i и j :

$$\frac{\hat{\omega}_i}{v_i'' - v_i'} = \frac{\hat{\omega}_j}{v_j'' - v_j'}. \quad (57)$$

Поэтому можно определить скорость реакции в виде $\omega \equiv \hat{\omega}_i / (v_i'' - v_i')$, где за вещество i следует принять любое вещество, для которого $v_i'' - v_i' \neq 0$. Ясно, что величина ω равна скорости образования [моль/(ед. объема · с)] любого вещества, для которого $v_j'' - v_j' = 1$. Уравнение (57) означает, что при реакции для любого вещества имеет место соотношение:

$$\hat{\omega}_i = (v_i'' - v_i')\omega, \quad i = 1, \dots, N.$$

Феноменологический закон действующих масс в том виде, в котором его применяют в химической кинетике, гласит, что скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Поэтому для реакции общего вида (57) можно написать:

$$\omega = k \prod_{i=1}^N c_i^{v_i}, \quad (58)$$

где коэффициент пропорциональности k называется удельной константой скорости реакции. Фактически у всех систем величина k зависит, главным образом, от температуры; значение k обычно быстро увеличивается с ростом температуры.

Уравнение (58) выводится из представления о молекулярном строении вещества. Идея вывода, грубо говоря, состоит в том, что скорость реакции пропорциональна числу столкновений в единицу времени между соответствующими молекулами, которое, в свою очередь, пропорционально произведению концентраций. При этом подразумевается, что формула (58) будет справедлива только в том случае, если уравнение (57) описывает процесс, в котором действительно участвуют отдельные молекулы. Уравнение (57) должно описывать элементарный акт реакции, в котором взаимодействуют v_i' молекул каждого

вещества i . В химической кинетике две основные задачи: первая состоит в определении механизма реакции, т. е. элементарных стадий реакции, а вторая – в отыскании удельной константы скорости k для каждой стадии.

Стехиометрическими реакциями называются реакции, в которых отношения количеств исходных веществ строго соответствуют условию получения конечных продуктов. Если горючий газ Γ при горении окисляется кислородом и образуются конечные продукты M и N , то

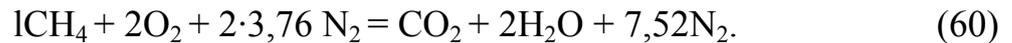


где j, i, r – соответствующие стехиометрические коэффициенты;
 Q – теплота реакции.

Обычно в записях стехиометрических уравнений горения тепловой эффект реакции опускают.

Горючие смеси, которые по своему составу (соотношению компонентов горючего и окислителя) отвечают уравнению химической реакции, называются смесями стехиометрического состава.

Например, уравнение реакции горения метана (природного газа) в воздухе можно записать:



Из приведенного уравнения следует, что для осуществления процесса горения необходимо, чтобы на 1 м^3 горючего газа приходилось примерно $9,5 \text{ м}^3$ воздуха, в которых будут содержаться необходимые 2 м^3 кислорода.

Поскольку в воздухе содержится 21 % (об) кислорода и, как принято считать, 79 % (об) азота, то при горении в воздухе на один объем кислорода приходится 3,76 объема азота.

Для вышеприведенного уравнения стехиометрическое содержание метана составит:

$$C_{cr} = \frac{100}{1 + 2 + 7,52} = 9,5, \quad \% \text{ об.} \quad (61)$$

Расчет стехиометрического содержания горючего вещества для наиболее распространенного класса горючих веществ – углеводородов и их соединений – производится по выражению:

$$C_{cr} = \frac{100}{1 + 4,84\beta}, \quad \% \text{ об.}, \quad (62)$$

где $\beta = m_c + m_{si} + m_s + 2,5m_p + 0,25(m_n - m_x) - 0,5m_o$ – стехиометрический коэффициент кислорода в реакции сгорания;

$m_c, m_{si}, m_s, m_p, m_n, m_x, m_o$ – число атомов соответственно углерода, кремния, серы, фосфора, водорода и кислорода в молекуле горючего; m_x – суммарное число атомов галогенов (фтора, хлора, брома и йода) в молекуле горючего.

9. ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА И ВЗРЫВООПАСНЫЕ СРЕДЫ

9.1. Конденсированные взрывчатые вещества

Большинство твердых, жидких и пластичных взрывчатых веществ относится к конденсированным взрывчатым веществам. Свойства конденсированных ВВ, применяемых в военном деле и в различных отраслях промышленности, достаточно хорошо изучены. Например, при необходимости перемещения больших масс грунта, сноса зданий и тяжелых сооружений, как правило, с достаточной достоверностью определяют требуемый разрушительный эффект при заданных условиях взрыва.

Крупномасштабные аварии со взрывом конденсированных ВВ имеют место в связи с широким применением их во многих отраслях промышленности и в военной сфере.

Известны тяжелые аварии, связанные со взрывом конденсированных ВВ, которые накапливались в технологической аппаратуре в качестве побочных продуктов.

ВВ делятся на три группы: инициирующие, бризантные и метательные.

Инициирующие ВВ обладают высокой чувствительностью к внешним воздействиям (удару, трению, пламени и т. д.). Развитие процесса детонации в них происходит за очень малый промежуток времени, почти мгновенно, и поэтому они способны детонировать в очень малых количествах от таких простых начальных импульсов, как искра и луч пламени, возбуждая взрывчатое превращение в других менее чувствительных веществах. Весьма большая чувствительность и слабые взрывчатые характеристики не позволяют использовать их в качестве основных ВВ для получения от них механической работы. Инициирующие ВВ применяются для снаряжения капсюлей детонаторов и электродетонаторов.

К инициирующим ВВ относятся:

– гремучая ртуть – сыпучее ВВ белого или серого цвета, ядовито, плохо растворимо в воде, наиболее чувствительно по сравнению с другими инициирующими ВВ;

– азид свинца – мелкокристаллическое ВВ белого цвета, в воде не растворяется, не теряет способности к детонации при увлажнении, химически не взаимодействует с алюминием;

– тринитрорезорцинат свинца (тенерес) – мелкокристаллическое ВВ желтого цвета, в воде не растворяется.

В капсюльных составах могут применяться механические смеси из гремучей ртути, бертолетовой соли, трехсернистой сурьмы, а также другие смеси из инициирующих ВВ.

Бризантные ВВ получили свое название от французского слова «briser», что значит дробить, разламывать. Они не детонируют от таких простых начальных импульсов, как искра и луч пламени. Для возбуждения в них детонации необходим начальный импульс в виде взрыва небольшого количества инициирующего ВВ. Бризантные ВВ являются основными веществами, применяемыми

для снаряжения боеприпасов (снарядов, мин, бомб) и производства взрывных работ, как для военных, так и для народнохозяйственных целей.

Бризантные ВВ – более мощные и значительно менее чувствительны к внешним воздействиям, чем инициирующие ВВ.

Бризантные ВВ делятся на ВВ повышенной, нормальной и пониженной мощности.

К ВВ повышенной мощности относятся ТЭН (тетранитропентаэритрит), $C(CH_2-O-NO_2)_4$, гексоген и тетрил.

К ВВ нормальной мощности относятся тротил (тол, тринитротолуол, ТНТ) – основное бризантное ВВ, выпускается промышленностью в виде подрывных шашек (большая масса – 400 г, малая – 200 г, буровая – 75 г); пикриновая кислота применяется в виде солей (пикратов); пластик-4 представляет собой тестообразную массу, широко используется в военных целях.

К ВВ пониженной мощности относятся ВВ на основе аммиачной селитры и нитроглицерина.

Несмотря на малую чувствительность и мощность нитрата аммония NH_4NO_2 , нельзя игнорировать его взрывчатые свойства при использовании в технологических процессах и на местах хранения. Непосредственно нитрат аммония не относят к взрывчатым ВВ, поскольку он применяется в качестве удобрения, но это не преуменьшает, а напротив, повышает опасность возможных взрывов, если при обращении с ним не учитывать его свойства. Прежде всего его не следует смешивать с жидким топливом. Вероятность взрыва при пожаре увеличивается при наличии различных органических загрязнителей: бумажных мешков, пакетов и т. д.

Метательные ВВ характеризуются тем, что их дробящее действие проявляется в незначительной степени по сравнению с действием в виде отбрасывания и разбрасывания окружающей среды. Они легко воспламеняются от удара, трения, искры, прострела пульей. На взрывных работах применяются очень редко, находят применение в различных боеприпасах и в огнепроводных шнурах.

К метательным ВВ относят дымный порох (смесь калиевой селитры, древесного угля и серы) и бездымный порох. Основные свойства конденсированных ВВ приведены в табл. 6.

Случайные, непреднамеренные промышленные взрывы конденсированных ВВ характеризуются общими параметрами – энергией и ее тротиловым эквивалентом, объемной плотностью энерговыделения, давлением, импульсом и др. И все же в отдельных своих проявлениях они отличаются друг от друга в зависимости от формы, геометрических размеров и пространственного расположения взрывоопасной среды, наличия оболочки и других препятствий для распространения падающих ударных волн и т. д. Для упрощения оценки крупномасштабных промышленных взрывов конденсированных ВВ их можно рассматривать как взрывы от точечных источников энергии, хотя аппаратура, в которой находится взрывоопасная среда, имеет существенные отличия. Мощные и высокочувствительные ВВ, находящиеся в нескольких близко расположенных друг от друга аппаратах, могут взрываться как единое целое при возникновении детонации в одном из них.

Основные свойства конденсированных ВВ

Взрывчатое вещество	Удельная теплота взрыва, кДж/кг	Удельный ТНТ эквивалент, кг	Плотность, г/см ³	Плотность энерговыведения, ГДж/м ³	Скорость детонации, км/с	Давление детонации, ГПа
Нитроглицерин	6 700	1,481	1,59	10,653	–	–
Пентаэритрит-тетранитрат	5 800	1,282	1,77	10,266	8,26	34,0
Гексоген	5 360	1,185	1,65	8,844	8,70	34,0
Октоген	5 680	1,256	1,90	10,792	9,11	38,7
Гремучая ртуть	1 790	0,395	4,43	7,93	5,40	–
Тетрил	4 520	1,000	1,73	7,82	7,85	26,0
Тринитротолуол	4 520	1,000	1,60	7,232	6,73	21,0
Пикриновая кислота	4 180	0,926	1,71	7,148	7,26	26,5
Азид свинца	1 540	0,340	3,80	5,852	5,50	–
Амматол 80/20 (80 % аммиачной селитры + 20 % ТНТ)	2 650	0,586	1,60	4,24	5,20	–

Основные свойства ВВ определяются следующими характеристиками:

- теплотой взрыва и температурой продуктов взрыва;
- скоростью детонации;
- бризантностью (способностью дробить прилегающую к нему среду);
- работоспособностью (фугасностью).

9.2. Взрывоопасные парогазовые смеси

В парогазовой среде взрывоопасными могут быть как индивидуальные нестабильные соединения, так и смеси горючих веществ с окислителями. Склонность к взрывному термическому разложению индивидуальных веществ и взаимодействию веществ в смесях определяется химическим строением вещества и количеством тепла, выделяемого при химической реакции. Типичными нестабильными индивидуальными соединениями, способными взрываться без участия окислителей в условиях технологических процессов, можно считать некоторые непредельные углеводороды алифатического ряда, например, ацетилен.

В химической промышленности наибольшую опасность представляют взрывы парогазовых смесей горючих веществ с окислителями как в замкнутых объемах аппаратуры, так и вне их.

В табл. 7 приведены характеристики некоторых горючих веществ, которые взрываются в смеси с чистым кислородом и воздухом.

Некоторые вещества повышенной активности, обусловленной их химическим строением, например, ацетилен и водород в газовой фазе, так же, как и с кислородом, взрываются при взаимодействии с хлором и другими окислителями. При этом уровень их взрывоопасности тоже характеризуется тепловым эффектом реакции, плотностью энерговыделения и энергией инициирования, взрыва. Например, взрыву стехиометрической смеси водорода и хлора с образованием хлорида водорода при тепловом эффекте реакции 2,54 МДж па 1 кг смеси будет соответствовать тротиловый эквивалент 0,56 кг и плотность энерговыделения 4, 14 МДж/ м³.

Таблица 7

Физико-химические и взрывоопасные свойства веществ и парогазовых смесей

Вещество, химическая формула	М, Кг/моль	Q, МДж/кг	Сст., % (об)	P _{max} , МПа	ρ, кг/м ³	КПВ % (об)	М МДж
Предельные углеводороды, водород							
Метан, CH ₄	16,0	50,00	9,09	0,72	0,7166	5,0–16,0	0,28
Этан, C ₂ H ₆	30,1	47,35	5,41	–	1,3561	2,9–15,0	0,24
Пропан, C ₃ H ₈	44,1	46,40	3,58	0,86	2,01	2,1–9,5	0,26
н-Бутан, C ₄ H ₁₀	58,1	45,80	2,99	0,86	2,672	1,8–9,1	0,25
Изобутан, C ₄ H ₁₀	58,1	45,67	2,99	0,86	2,672	1,8–8,4	0,25
н-Пентан, C ₅ H ₁₂	72,1	45,25	2,44	0,865	626,17	1,4–7,8	0,18
н-Гексан, C ₆ H ₁₄	82,6	44,83	2,06	0,865	659,35	1,2–7,5	0,23
н-Гептан, C ₇ H ₁₆	100,2	44,95	1,79	0,860	683,74	1,1–6,7	0,24
Циклогексан, C ₆ H ₁₂	84,2	43,80	2,17	0,858	778,5	1,2–10,6	0,22
Водород, H ₂	2,0	120,00	28,57	0,739	0,089	4,0–75,0	0,017
Водород+хлор, H ₂ +Cl ₂	2,0	92,60	16,67	–	–	5,8–89,5	–
Непредельные углеводороды							
Этилен, C ₂ H ₄	28,1	47,2	6,25	0,886	1,2594	3,0–32,0	0,12
Пропилен, C ₃ H ₆	42,1	45,8	4,26	–	1,8753	2,2–10,3	0,17
Изобутилен, C ₄ H ₈	56,1	45,25	3,23	–	2,50	1,8–9,6	–
Бутадиен-1,3, C ₄ H ₆	54,0	44,0	3,51	–	2,435	2,0–11,5	0,125
Изопрен-2, C ₅ H ₈	68,1	44,0	2,78	–	681,0	1,7–11,5	–
Ацетилен, C ₂ H ₂	26,0	48,19	7,41	1,03	1,1774	2,5–81,0	0,011
Спирты одноатомные							
Метанол, CH ₄ O	32,0	22,71	11,77	0,740	795,0	6,0–34,7	0,14
Этанол, C ₂ H ₆ O	46,1	27,25	6,25	0,745	784,3	3,5–19,0	0,14
Изопропанол, C ₃ H ₈ O	60,1	30,17	4,26	–	785,1	2,0–12,0	0,65
Бутанол, C ₄ H ₁₀ O	74,1	33,10	3,23	0,745	809,8	1,7–12,0	0,5

Вещество, химическая формула	M, Кг/моль	Q, МДж/кг	Сст., % (об)	P _{max} , МПа	ρ, кг/м ³	КПВ % (об)	M МДж
Ароматические углеводороды							
Бензол, C ₆ H ₆	78,1	38,55	2,60	0,90	879,0	1,4–7,1	0,20
Толуол, C ₇ H ₈	92,1	41,06	2,17	–	866,92	1,3–6,7	0,20
н-Кислол, C ₈ H ₁₀	108,2	42,86	1,87	–	861,1	1,1–5,6	–
Оксиды углеводородов							
Этиленоксид, C ₂ H ₄ O	44,1	26,13	7,41	0,99	879,0	3,0–80,0	0,062
Пропиленоксид, C ₃ H ₆ O	58,0	30,40	4,76	–	866,92	2,0–22,0	0,14
Ацетон, C ₃ H ₆ O	58,0	28,50	4,76	0,893	861,1	2,2–13,0	0,25
Хлоросодержащие углеводороды							
Хлорметан, CH ₃ Cl	50,5	13,6	11,77	–	912,0	7,6–19	–
Этилхлорид, C ₂ H ₅ Cl	64,5	20,60	6,25	–	921,4	3,8–15,4	–
Дихлорметан, CH ₂ Cl ₂	85,0	5,28	11,77	–	1336,0	12–22	–
Дихлорэтан, C ₂ H ₄ Cl ₂	99,0	11,00	6,25	–	1253,0	6,2–16,0	–
Хлорвинил, C ₂ H ₃ Cl	62,5	19,17	6,78	0,820	2,17	3,6–93,0	–
Дихлорэтилен, C ₂ H ₂ Cl ₂	97,0	9,93	9,25	–	1226,9	9,8–14,3	–
Хлорбензол, C ₆ H ₅ Cl	112,6	27,15	2,69	–	1106,0	1,3–7,1	–
Прочие							
Оксид углерода, CO	28,0	10,12	28,57	0,730	1,250	12,5–74,0	8,0
Аммиак, NH ₃	17,0	18,65	2,11	0,6	0,77	15,0–28,0	680
Сероуглерод, CS ₂	76,0	14,04	6,25	–	1263,0	1,12–50,0	0,009

Вещество, химическая формула	P _{ПГС} , кг/м ³			q _г , МДж/м ³			W _г , ст	Сст. НКП В	V м/с	Q _{гг} с МДж/кг
	НКПВ	СТЕХ	ВКПВ	НКПВ	СТЕХ	ВКП В				
Предельные углеводороды, водород										
Метан, CH ₄	1,266	1,241	1,207	1,795	3,08	0,527	0,527	1,82	0,338	2,640
Этан, C ₂ H ₆	1,317	1,297	1,302	1,560	3,120	0,533	0,533	1,87	0,401	2,649
Пропан, C ₃ H ₈	1,308	1,320	1,359	1,958	3,376	0,535	0,535	1,83	0,455	2,558
н-Бутан, C ₄ H ₁₀	1,318	1,335	1,413	2,196	3,413	0,486	0,486	1,66	0,455	2,650
Изобутан, C ₄ H ₁₀	1,308	1,333	1,403	2,167	3,439	0,486	0,486	1,6	0,379	2,576
н-Пентан, C ₅ H ₁₂	1,727	1,341	1,443	2,043	3,369	0,533	0,533	1,74	0,349	–
н-Гексан, C ₆ H ₁₄	1,324	1,347	1,482	2,082	3,387	0,531	0,531	1,72	0,385	–
н-Гептан, C ₇ H ₁₆	1,330	1,351	1,505	2,232	3,454	0,535	0,535	1,62	0,335	–
Циклогексан, C ₆ H ₁₂	1,323	1,348	1,555	1,966	3,263	0,534	0,534	1,81	0,424	–
Водород, H ₂	1,298	0,950	0,0994	0,427	1,063	0,648	0,648	7,14	0,436	3,894
Водород+хлор, H ₂ +Cl ₂	1,298	–	–	–	–	–	–	2,87	2,67	–
Непредельные углеводороды										
Этилен, C ₂ H ₄	1,289	1,288	1,282	1,783	3,688	2,695	0,576	2,08	0,74	2,867
Пропилен, C ₃ H ₆	1,309	1,319	1,353	1,890	3,645	3,424	0,558	1,94	0,583	2,770
Изобутилен, C ₄ H ₈	1,317	1,334	1,409	2,036	3,645	3,409	0,552	1,79	0,375	2,736
Бутадиен-1,3, C ₄ H ₆	1,317	1,357	1,424	2,143	3,722	3,443	0,563	1,76	0,545	2,790
Изопрен-2, C ₅ H ₈	1,324	1,343	1,510	2,316	3,710	3,449	0,763	1,64	–	–
Ацетилен, C ₂ H ₂	1,291	1,285	1,188	1,418	4,413	0,362	0,651	2,96	1,57	3,234
Спирты одноатомные										
Метанол, CH ₄ O	1,305	1,310	1,339	1,930	3,817	2,812	0,591	2,010	0,572	–
Этанол, C ₂ H ₆ O	1,323	1,342	1,087	2,025	3,497	3,046	0,527	1,953	0,556	–
Изопропанол, C ₃ H ₈ O	1,322	1,354	1,460	1,635	3,439	3,204	0,345	1,963	0,418	–
Бутанол, C ₄ H ₁₀ O	1,328	1,359	1,535	1,887	3,527	3,264	0,513	2,037	–	–

Вещество, химическая формула	$P_{ПГС}$, кг/м ³			qr , МДж/м ³			$W_{т.ст}$	$C_{ст.}$ НКП В	V м/с	$Q_{гр.с}$ МДж/ кг
	НКПВ	СТЕХ	ВКПВ	НКПВ	СТЕХ	ВКПВ				
Ароматические углеводороды										
Бензол, C ₆ H ₆	1,325	1,351	1,451	1,928	3,437	3,419	0,521	1,86	0,478	–
Толуол, C ₇ H ₈	1,331	1,355	1,481	2,203	3,666	3,524	0,546	1,67	0,388	–
н-Кислол, C ₈ H ₁₀	1,332	1,359	1,490	2,226	3,791	3,645	0,563	1,70	–	–
Оксиды углеводородов										
Этиленоксид, C ₂ H ₄ O	1,313	1,34	1,832	1,520	3,802	–	–	2,47	0,895	–
Пропиленоксид, C ₃ H ₆ O	1,321	1,356	1,582	–	–	–	–	2,16	–	–
Ацетон, C ₃ H ₆ O	1,329	1,356	1,464	1,620	3,514	3,211	–	2,38	0,440	–
Хлоросодержащие углеводороды										
Хлорметан, CH ₃ Cl	1,37	1,40	1,48	2,30	3,60	3,30	0,63	1,55	–	2,83
Этилхлорид, C ₂ H ₅ Cl	1,36	1,39	1,54	–	–	6,70	0,650	1,65	0,246	2,8
Дихлорметан, CH ₂ Cl ₂	–	1,40	–	–	–	–	0,354	0,48	0,060	1,59
Дихлорэтан, C ₂ H ₄ Cl ₂	1,46	1,36	1,79	3,04	3,00	2,70	0,490	1,01	0,142	2,22
Хлорвинил, C ₂ H ₃ Cl	–	1,394	–	1,930	3,597	2,625	0,523	1,88	0,3	–
Дихлорэтилен, C ₂ H ₂ Cl ₂	1,6	1,50	2,02	4,40	4,00	3,70	0,600	0,93	0,129	2,69
Хлорбензол, C ₆ H ₅ Cl	–	1,731	–	1,776	1,776	3,507	0,529	2,07	0,312	–
Прочие										
Оксид углерода, CO	1,289	1,282	1,261	1,518	3,614	1,316	0,580	2,29	–	2,839
Аммиак, NH ₃	2,221	1,182	1,144	2,154	2,979	2,764	0,512	0,14	0,246	2,601
Сероуглерод, CS ₂	–	1,426	–	0,527	2,477	1,572	0,425	5,58	0,060	–

Примечания. М – молекулярная масса вещества; Q – удельная теплота сгорания горючих веществ; $Q_{гр.с}$ – удельная теплота сгорания в смеси с воздухом; КПВ – концентрированные пределы воспламенения веществ в смеси с воздухом; $C_{ст.}$ – стехиометрическая концентрация вещества в газовой смеси стехиометрического состава; $W_{т.ст}$ – тротильный эквивалент смеси вещества с воздухом стехиометрического состава (кг ТНТ на 1 кг газовой смеси); ρ – плотность вещества при нормальных условиях; $\rho_{ПГС}$ – плотность смеси вещества с воздухом при НКПВ, ВКПВ и стехиометрическом составе; qr – удельная объемная плотность энерговыделения для смеси с воздухом соответствующих составов; P_{max} – максимальное давление взрыва газовой смеси; V – стандартизированная нормальная скорость горения вещества в смеси; μ – минимальная стандартизированная энергия зажигания вещества в смеси.

Наибольшую группу взрывоопасных парогазовых сред составляют смеси горючих веществ с воздухом и чистым кислородом. Взрывоопасные свойства таких смесей определяются соотношением компонентов смеси:

$$\Phi = \left(\frac{\varphi}{a} \right) \div \left(\frac{\varphi}{a} \right)_{стех}, \quad (63)$$

где φ – концентрация горючего вещества;
 a – концентрация окислителя.

При $\Phi > 1$ в смеси имеется избыток горючего вещества, такие смеси называют «богатыми»; при $\Phi < 1$ смесь имеет избыток окислителя («бедная»).

Стехиометрическому соотношению компонентов смеси соответствуют наиболее высокие параметры взрывоопасности. Значения температуры пламени, скорости горения и других параметров взрыва тем больше, чем ближе соотношение компонентов к стехиометрическому. В большинстве случаев максимальные температуры пламени и скорости горения наблюдаются при $\Phi = 1$. Такие смеси характеризуются минимальными температурами самовоспламенения, т. е. достигаются наиболее выгодные условия для перехода дефлаграционного горения в детонационный режим.

Важной особенностью газовых смесей является наличие концентрационных пределов воспламенения, т. е. интервала составов от нижнего – НКПВ («бедного») до верхнего – ВКПВ («богатого») предела содержания горючего вещества, при котором возможно самостоятельное распространение пламени.

Для большинства типичных углеводородовоздушных смесей эти предельные значения составляют 55 % (НКПВ) и 30 % (ВКПВ) от стехиометрической концентрации горючего вещества в смеси. Для большинства приведенных в табл. 6 веществ концентрация горючих компонентов в стехиометрической смеси с воздухом близка к удвоенному НКПВ, за исключением водорода, ацетилена, аммиака, сероуглерода и двузамещенных хлоруглеводородов.

Технологические процессы химических производств в большинстве случаев протекают вне области концентрационных пределов воспламенения, что является наиболее надежным направлением обеспечения безопасности. Однако в производственных условиях при различных неполадках и аварийных ситуациях возникают условия для образования горючих парогазовоздушных смесей как в замкнутых объемах, так и в неорганизованных паровых облаках больших масс. В большинстве случаев образуются смеси с высоким уровнем неоднородности состава в диапазоне от верхнего до нижнего концентрационных пределов воспламенения. При такой концентрационной неоднородности смеси неизбежны существенные изменения скоростей горения и других параметров разрушающих способностей взрывного горения и ударных волн. При больших объемах горючих газовых смесей, наличии различного оборудования, большого числа зданий и сооружений при случайных взрывах практически неизбежна генерация турбулентности и мощных вихрей в местах контакта потока с препятствиями, что приводит к детонации газовой смеси в некоторых областях. В этих областях за очень короткий промежуток времени (≈ 1 мс) давление достигает высоких значений ($\approx 1,5$ МПа), что может приводить к сильным локальным разрушениям не в точке зажигания, а в удаленных от нее участках, где состав горючей смеси наиболее близок к стехиометрическому.

9.3. Перегретые жидкости

Перегретая жидкость отличается тем, что давление ее паров превышает атмосферное. К перегретым жидкостям относятся сжиженные углеводородные газы, хлор, аммиак, фреоны, находящиеся в технологических системах при температуре окружающей среды и давлении, превышающем атмосферное. Перегретыми могут быть жидкости, имеющие температуру кипения выше температуры окружающей среды при высоких температурах и давлениях, превышающих атмосферное, например, вода в паровых котлах.

Если в аппаратуре находится негорючая перегретая жидкость, то при аварийном раскрытии системы может произойти взрыв. Взрывы технологических систем с высокими параметрами перегрева жидкости по разрушающему эффекту часто бывают подобны взрывам сосудов со сжатыми газами.

Перегретая жидкость в технологических системах в большинстве случаев находится вместе со сжатыми парами над ее поверхностью, и при аварийных условиях наблюдается одновременное высвобождение энергии как перегрева жидкости, так и сжатого газа (пара). В присутствии горючих и взрывоопасных веществ развитие аварии может происходить по моделям взрыва парового облака (в замкнутом или незамкнутом объеме) и огненного шара.

Взрывы с образованием огненных шаров происходят при больших массах горючей жидкости, высоких значениях энергии перегрева и внезапном разрушении сосудов, когда мгновенно образуется огромная масса паров. Это часто происходит при огневом или другом интенсивном нагреве сосудов со сжиженными углеводородными газами (СУГ) и легковоспламеняющимися жидкостями (ЛВЖ). Поэтому локальные пожары или взрывы с последующим возникновением пожаров на складах сжиженных газов или технологических установках всегда представляют опасность масштабного развития аварий, особенно при больших плотностях энергоносителей на производственных площадках.

9.4. Сжатые газы

В химической технологии часто приходится преднамеренно сжимать как инертные, так и горючие газы, затрачивая при этом электрическую, тепловую или другие виды энергии. При этом сжатый газ (пар) находится в герметичных аппаратах различных геометрических форм и объемов. Однако в ряде случаев сжатие газов (паров) в технологических системах происходит случайно вследствие превышения регламентированной скорости нагрева жидкости внешним теплоносителем или в результате неуправляемой экзотермической химической реакции в жидкой фазе, а также из-за других химических превращений с газообразованием без взрывных химических процессов.

При взрывах сосудов под давлением могут возникать сильные ударные волны, образуется большое число осколков, что приводит к серьезным разрушениям и травмам. При этом общая энергия взрыва переходит в основном в энергию ударной волны и кинетическую энергию осколков.

Нейтральные (негорючие) сжатые газы – азот, диоксид углерода, фреоны, воздух – в больших объемах находятся, главным образом, в сферических газгольдерах высокого давления.

9 июля 1988 г. произошел взрыв шарового газгольдера сжатого воздуха объемом 600 м^3 (радиус сферы – 5,25 м), изготовленного из стали толщиной стенки 16 мм и рассчитанного для работы под давлением 0,8 МПа.

В результате взрыва корпус газгольдера разрушен на многочисленные осколки; рядом стоящий газгольдер (10 м) сорван с опор и опрокинут; на зданиях, расположенных на удалении до 100 м, разрушены крепления стеновых панелей, плиты перекрытий имели трещины. До 100 % разрушено остекление в производственных зданиях, удаленных от места аварии на 1 000–1 500 м.

Разрушение сосудов с сжатыми горючими газами (парами) может сопровождаться образованием парового облака с последующим его взрывом при мгновенном (практически одновременном) воспламенении выбрасываемых газов (паров). При разрушении сосудов масштабы разрушения можно прогнозировать по сумме энергии выделения расширяющихся газов и сгораний их в атмосфере. В реальных условиях возможна и другая модель развития аварии, когда после разрушения сосуда от превышения давления происходит некоторая задержка формирования и воспламенения парового облака. Масштабы и характер разрушений в этом случае оценивают отдельно: от расширяющегося газа при разрыве сосуда и от взрыва парового облака.

По такой модели развития аварии произошел взрыв в феврале 1990 г. на Новокуйбышевском НПЗ. Вначале разрушился горизонтальный резервуар (диаметр – 3 м, длина – 7,656 м) от превышения давления паров пропан-бутановой фракции до 0,9 МПа (рабочее давление – 0,52 МПа). В результате образовалось газовое (паровое) облако в атмосфере, которое распространилось над территорией по направлению ветра. При достижении облаком печей пиролиза произошел взрыв с возникновением пожара на технологической установке. Время с момента разрушения резервуара до взрыва парогазового облака составило несколько минут, что создало возможность удаления от загазованной зоны значительной части персонала, находящегося вблизи разрушенного сосуда и в помещении пульта управления. При взрыве парового облака и пожаре получили термические ожоги 6 человек из персонала, все пострадавшие находились за пределами области высокого давления взрыва парового облака.

Взрывные явления, происходящие при высвобождении энергии сжатых газов, могут протекать в тех случаях, когда превышение давления в технологических системах происходит в результате химических реакции как в жидкой, так и в твердой фазе. При этом газовыделение может происходить с высокими скоростями, при которых резко повышается давление в системе, что приводит к разрушению оболочек.

10. ПЫЛЕВОЗДУШНЫЕ СМЕСИ

Из взрывов пылевоздушных смесей примерно 50 % происходит при работе с зерном, мукой, сахаром и другими продуктами, 8 % – с металлами, 6 % – с угольной пылью на установках дробления топлива, 4 % – с серой, 6 % – в химической и нефтеперерабатывающей промышленности.

В декабре 1989 г. на производственном объединении «Омскхимпром» произошел взрыв аэрозоля полистирола в отделении его хранения. Хранилище полистирола было выполнено в виде трех расположенных в ряд сваренных из листовой стали вертикальных цилиндрических оболочек (диаметром 10 м и высотой 60 м) с наружной теплоизоляцией.

В процессе эксплуатации тонкодисперсная пыль полистирола скапливалась на строительных конструкциях, технологическом оборудовании, кабельных лотках, а также в не заполненных продуктом бункерах хранилищ в количествах, достаточных для образования взрывоопасной концентрации в замкнутых объемах бункеров. Первичный (локальный) взрыв аэрозвеси пыли полистирола произошел в бункере хранилища, в котором проводились сварочные работы. Этот взрыв по системе пневмотранспорта распространился в помещение и другие хранилища. При взрыве полностью разрушены части бункеров хранилищ, строительные конструкции стен помещения воздуходувок и повреждены системы пневмотранспорта.

Взрыв пыли происходит при мгновенном соединении горючей части пыли с кислородом воздуха с выделением большого количества тепла и газообразных продуктов, которые, нагреваясь, расширяются и образуют взрывную волну. Сила и интенсивность взрыва пыли зависят от многих факторов и достигают максимальных значений при соответствующем соотношении горючей массы и кислорода. Процесс окисления кислородом протекает на поверхности твердых частиц пыли. В зависимости от структуры и свойств исходного вещества и условий образования пыли ее частицы могут иметь различную форму: быть волокнистыми, гладкими, шероховатыми, иметь различные размеры, что обуславливает воспламеняемость и взрываемость пыли.

Скорость образования взрывоопасной смеси возрастает по мере увеличения поверхности контакта воздуха и твердых частиц пыли, поэтому опасность взрыва зависит от размера частиц пыли и содержания кислорода в системе. Мелкодисперсная пыль с сильно развитой поверхностью характеризуется большей активностью, более низкой температурой самовоспламенения и широким интервалом между нижним и верхним концентрационными пределами взрываемости.

При низких концентрациях пыли расстояние между частицами, находящимися во взвешенном состоянии, велико, переноса пламени от частицы к частице не происходит, следовательно, взрыв не распространяется на весь объем. Чрезмерно большое количество пыли также препятствует возникновению и распространению взрывов, поскольку в этом случае в смеси содержится слишком мало кислорода для сгорания пыли.

Большая поверхность частиц обуславливает также высокую степень адсорбции газов на их поверхности. Вследствие более высокой температуры кипения кислорода, по сравнению с азотом, воздух, окружающий твердые частицы пыли, уплотняется и обогащается кислородом, при этом его химическая активность, а следовательно, и взрывоопасность возрастают. Пыль, осевшая на поверхности твердых предметов, имеет более низкую температуру самовоспламенения, так как концентрация частиц в ней возрастает и улучшаются условия аккумуляции тепла.

Число твердых веществ, из которых могут образоваться взрывоопасные пыли, чрезвычайно велико, причем в ряде случаев вещества, которые ранее считались безопасными, в новых технологических процессах, в которых они соприкасаются с другими веществами или с определенными источниками энергии, могут стать опасными.

Взрывоопасные аэродисперсные системы могут возникнуть спонтанно, например, при встряхивании отложений пыли. В замкнутом объеме технологического аппарата начавшееся горение и распространение пламени в аэрозвеси приводят к быстронарастающему повышению давления, что может вызвать разрыв аппарата, а затем взрыв. Поэтому проблема предотвращения и подавления взрывов пылевоздушных смесей в технологическом оборудовании и производственных зданиях является весьма актуальной.

Уровень опасности взрыва пыли так же, как и парогазовых смесей, характеризуется концентрационными пределами воспламенения, объемной плотностью энергосодержания, максимальным давлением, возникающим при воспламенении, скоростью распространения пламени и нарастания давления при взрыве, максимально допустимым содержанием кислорода в смеси пыли с воздухом, при котором пыль не воспламенится.

Пылевзвеси характеризуются весьма широким интервалом концентрационных пределов распространения пламени – от десятков граммов до килограммов в 1 м^3 воздуха. Верхние концентрационные пределы распространения пламени (ВКПР) пыли обычно достаточно велики, и достичь их в производственных помещениях даже при аварийных ситуациях практически невозможно. Поэтому наиболее важен нижний концентрационный предел (НКПР), а также более высокие концентрации, при которых достигается максимальная объемная плотность энергосодержания.

Аэрозоли наиболее часто встречающихся горючих органических веществ по значениям НКПР подразделяются на две группы: 1) 2,3–15 $\text{г}/\text{м}^3$; 2) 16–65 $\text{г}/\text{м}^3$. Большинство неорганических веществ (сера, фосфор) соответствуют значениям НКПР = 14–32 $\text{г}/\text{м}^3$. Аэрозоли сложных органических соединений, относящихся к группе пластичных масс, имеют НКПР в пределах 20–100 $\text{г}/\text{м}^3$; пестицидов (C_4 – C_{12}) – 40–300 $\text{г}/\text{м}^3$; органических красителей – 35–130 $\text{г}/\text{м}^3$; антрахиноновых красителей – 35–230 $\text{г}/\text{м}^3$. Значение НКПР аэрозолей зависит от формы и характера поверхности частиц, их дисперсности, состава и влажности.

При увеличении размера частиц от 10 до 100 мкм НКПР снижается, дальнейшее увеличение размера частиц приводит к его повышению. Это обусловлено тем, что мелкие частицы вещества сгорают, как газ; при размере 70–100 мкм

появляется механизм, обеспечивающий обогащение зоны горючим компонентом и, следовательно, приводящий к снижению предельной концентрации горючего, еще способного распространять пламя. НКПР вещества в дисперсном состоянии (по сравнению с парогазовым) может снижаться более чем в два раза. От размера частиц существенно зависит максимальное давление взрыва аэрозоля. Форма и характер поверхности частиц аэрозолей органических веществ не влияют на взрывоопасность, поскольку они сгорают в газовой фазе. Состояние же поверхности частиц металлов оказывает существенное влияние на параметры взрывоопасности, так как реакция горения протекает на поверхности частиц.

НКПР аэрозолей органических веществ с увеличением влагосодержания частиц всегда повышается. В области влагосодержания до 15 % (мас.) НКПР возрастает почти по линейной зависимости; дальнейшее повышение влажности резко изменяет НКПР, и при содержании воды $\approx 20\text{--}25\%$ (мас.) аэрозоли становятся невзрывоопасными. Присутствие в горючих пылях других инертных компонентов также повышает НКПР.

Под максимальным давлением взрыва аэрозолей понимается наибольшее давление, возникающее при дефлаграционном взрыве в замкнутом сосуде при атмосферном начальном давлении смеси. Приращение давления за определенный интервал времени называют обычно скоростью нарастания давления или импульсом взрыва. Максимальные давления взрывов для различных веществ составляют от 700 до 1 200 кПа. Максимальное давление взрыва аэрозолей и скорость его нарастания существенно зависят от концентрации горючего вещества в смеси и объемной плотности ее энерговыделения.

Максимальное давление взрыва органических веществ достигает 0,7 МПа, а для некоторых веществ значения этого показателя могут возрастать в режиме дефлаграционного горения до 0,8 и даже до 0,9 МПа. Оптимальная концентрация твердой фазы, при которой достигается максимальное давление взрыва, для полимерных материалов составляет $200\text{--}400\text{ г/м}^3$, для волокон шерсти – $350\text{--}700\text{ г/м}^3$, для вискозы – 350 г/м^3 , для нитрона – $230\text{--}470\text{ г/м}^3$.

При взрывах аэрозолей со стехиометрическим соотношением (расчетным) твердого вещества и воздуха, в отличие от взрывов газовых смесей, не достигается максимальное избыточное давление. Максимальные параметры ударных волн наблюдаются при значительном избытке воздуха и концентрации твердой фазы, в 3–4 раза превышающей НКПР, что обусловлено неполнотой ее сгорания.

Скорости нарастания давления (импульс взрыва) существенно различны для различных веществ: $8\text{--}40\text{ МПа/с}$ – для пластмасс, $6\text{--}14\text{ кПа/с}$ – для лекарственных препаратов, $0,03\text{--}0,05$ – для неорганических веществ, $30\text{--}70\text{ МПа/с}$ – для органических красителей. Максимальная скорость нарастания давления наблюдается в основном в условиях, при которых достигается максимальное давление.

Повышение влажности твердой фазы и содержания инертных компонентов в аэрозоле приводит к снижению импульса взрыва пыли. Скорость нарастания давления так же, как и максимальное давление взрыва аэрозолей, уменьшается с понижением содержания кислорода в пылевоздушной смеси. Минималь-

ное взрывоопасное содержание кислорода для многих аэрозолей органических веществ составляет 10–15 % (об).

Температура самовоспламенения аэрозолей изменяется в широких пределах (600–950 °С) так же, как минимальная энергия зажигания $E_{\text{мин}}$ – 4–220 мДж и другие параметры. Взрывоопасность аэрозолей, как и газовых смесей, может характеризоваться удельной объемной плотностью энерговыделения, являющейся количественным показателем разрушающей способности ударных волн.

В табл. 8 приведены некоторые количественные параметры пожаровзрывоопасности аэрозолей некоторых веществ.

Таблица 8

Показатели пожаровзрывоопасности аэрозолей
некоторых веществ и материалов

Материал	q, МДж/кг	Дисперсность, мкм	НКПР, г/м ³	P _{max} , МПа	q _v , МДж/м ³
1	2	3	4	5	6
Полимерные материалы					
Полиэтилен низкого давления	47 100 (по этилену)	250	45	0,630	2,12
Полистирол	39 800	20–70	27,5	590	1,1
Полиакрилонитрил	31 150	–	–	710	0,35
Метилцеллюлоза	11 800	850	30,0	700	0,35
Полиоксадиозол	18 000	–	–	660	–
Красители					
Дисперсный синий 7–74	2 430 Дж/кг	10–25	82,0	740	0,2
Органический фиолетовый 2К	–	80	–	750	–
Пигмент дневной флуоресцентный желтый	22 375	5–10	35,0	780	0,8
Пигмент дневной зеленый флуоресцентный 108а	42 860	3–10	45,0	800	1,93
Антрахинон	30 200	–	–	724	1,33
Антрахиноновые красители					
Жирорастворимый ярко-синий антрахиноновый	35 660	5–50	74,0	1 000	2,65
Пигмент бордо антрахиноновый на полиэтилене	42 860	1–20	39,0	230	1,47
Пигмент бордо антрахиноновый С	–	80	–	1 130	–
Нафталин	39 900	100	2,5	–	0,1
Фталевый ангидрид	21 000	74	12,6	651	0,26
Медпрепараты					
Уротропин (гексаметилентетрамин)	28 100	75	15,0	750	0,42
Бензойная кислота	25 300	–	22,0	–	0,56
Адипиновая кислота	19 700	850	35,0	713	0,69
Аминобензойная кислота	25 000	–	–	–	–
Норсульфазол	20 400	–	–	–	–
Неорганические вещества					
Сера	8 200	8,5	2,3	406	0,019
Алюминий	30 130	–	58,0	830	1,75

11. ЯДЕРНЫЕ, КОСМИЧЕСКИЕ И ИНЫЕ ВИДЫ ВЗРЫВОВ

К взрывам, связанным с более фундаментальными превращениями веществ, относятся *ядерные взрывы*. При ядерном взрыве происходит превращение атомных ядер исходного вещества в ядра других элементов, которое сопровождается освобождением энергии связи элементарных частиц (протонов и нейтронов), входящих в состав атомного ядра. Ядерный взрыв основан на способности определенных изотопов тяжелых элементов урана или плутония к делению, при котором ядра исходного вещества распадаются, образуя ядра более легких элементов. При делении всех ядер, содержащихся в 50 г урана или плутония, освобождается такое же количество энергии, как и при детонации 1 000 т тринитротолуола. Это сравнение показывает, что ядерное превращение способно произвести взрыв огромной силы. Деление ядра атома урана или плутония может произойти в результате захвата ядром одного нейтрона. Существенно, что в результате деления возникает несколько новых нейтронов, каждый из которых может вызвать деление других ядер. В результате число делений будет очень быстро нарастать (по закону геометрической прогрессии). Если принять во внимание, что при каждом акте деления число нейтронов, способных вызвать деление ядер, удваивается, то менее чем за 90 актов деления образуется такое количество нейтронов, которое достаточно для деления ядер, содержащихся в 100 кг урана или плутония. Время, необходимое для деления этого количества вещества, составит $\sim 10^6$ с. Такой самоускоряющийся процесс называется *цепной реакцией*. В действительности не все нейтроны, образующиеся при делении, вызывают деление ядер. Если общее количество делящегося вещества мало, то большая часть нейтронов будет выходить за пределы вещества, не вызывая деления.

В делящемся веществе всегда имеется небольшое количество свободных нейтронов, однако цепная реакция развивается лишь в том случае, когда число вновь образующихся нейтронов будет превышать число нейтронов, которые не производят деления. Такие условия создаются, когда масса делящегося вещества превосходит *критическую массу*. Взрыв происходит при быстром соединении отдельных частей делящегося вещества (масса каждой части меньше критической) в одно целое с общей массой, превосходящей критическую массу, или при сильном сжатии, уменьшающем площадь поверхности вещества и тем самым уменьшающем количество выходящих наружу нейтронов. Для создания таких условий обычно используют взрыв химического взрывчатого вещества. Существует другой тип ядерной реакции – реакция синтеза легких ядер, сопровождающаяся выделением большого количества энергии. Силы отталкивания одноименных электрических зарядов (все ядра имеют положительный электрический заряд) препятствуют протеканию реакции синтеза, поэтому для эффективного ядерного превращения такого типа ядра должны обладать высокой энергией. Такие условия могут быть созданы нагреванием веществ до очень высокой температуры. В связи с этим процесс синтеза, протекающий при высокой температуре, называют *термоядерной реакцией*. При синтезе ядер дейтерия (изотопа водорода H^2) освобождается почти в три раза больше энергии, чем при делении такой же массы урана. Необходимая для синтеза температура дос-

тигается при ядерном взрыве урана или плутония. Таким образом, если поместить в одном и том же устройстве делящееся вещество и изотопы водорода, то может быть осуществлена реакция синтеза, результатом которой будет взрыв огромной силы. Помимо мощной взрывной волны, ядерный взрыв сопровождается интенсивным испусканием света и проникающей радиации. В описанных выше типах взрывов освобожденная энергия содержалась первоначально в виде энергии молекулярной или ядерной связи в веществе. Существуют взрывы, в которых выделяющаяся энергия подводится от внешнего источника. Примером может служить мощный электрический разряд в какой-либо среде. Электрическая энергия в разрядном промежутке выделяется в виде теплоты, превращая среду в ионизованный газ с высоким давлением и температурой. Аналогичное явление происходит при протекании мощного электрического тока по металлическому проводнику, если сила тока оказывается достаточной для быстрого превращения металлического проводника в пар. Явление взрыва возникает также при воздействии на вещество сфокусированного лазерного излучения. Как один из видов можно рассматривать процесс быстрого освобождения энергии, происходящий в результате внезапного разрушения оболочки, удерживавшей газ с высоким давлением (например, взрыв баллона с сжатым газом). Взрыв может произойти при столкновении твердых тел, движущихся навстречу друг другу с большой скоростью. При столкновении *кинетическая энергия* тел переходит в теплоту в результате распространения по веществу мощной ударной волны, возникающей в момент столкновения. Скорости относительного сближения твердых тел, необходимые для того, чтобы в результате столкновения вещество полностью превратилось в пар, измеряются десятками км/с, развивающиеся при этом давления составляют миллионы атмосфер. В природе происходит много различных явлений, которые сопровождаются взрывом. Мощные электрические разряды в атмосфере во время грозы (молнии), внезапное извержение *вулканов*, падение на поверхность Земли крупных *метеоритов* представляют собой примеры различных видов взрывов. В результате падения *Тунгусского метеорита* (1907) произошел взрыв, эквивалентный по количеству выделившейся энергии $\sim 10^7$ г тринитротолуола. По-видимому, еще большее количество энергии освободилось в результате извержения вулкана Кракатау (1883). Огромными по масштабу являются *хромосферные вспышки* на Солнце. Выделяющаяся при таких вспышках энергия достигает $\sim 10^{17}$ Дж (для сравнения укажем, что при взрыве 10^6 г тринитротолуола выделилась бы энергия, равная $4,2 \cdot 10^{15}$ Дж). Характер гигантских взрывов, происходящих в космическом пространстве, имеют вспышки *новых звезд*. При вспышках, по-видимому, в течение нескольких часов выделяется энергия $10^{38} - 10^{39}$ Дж. Такая энергия излучается Солнцем за 10–100 тыс. лет. Наконец, еще более гигантские взрывы, выходящие далеко за пределы человеческого воображения, представляют собой вспышки *сверхновых звезд*, при которых освобождающаяся энергия достигает $\sim 10^{43}$ Дж, и в ядрах ряда галактик, оценка энергии которых приводит к $\sim 10^{50}$ Дж. Взрывы химических взрывчатых веществ применяют как одно из основных средств разрушения. Огромной разрушающей способностью обладают ядерные

взрывы. Взрыв одной *ядерной бомбы* может быть эквивалентен по энергии десяткам млн тонн химического взрывчатого вещества.

11.1. Реакция окисления с участием азота

В горении обычно имеют дело с сильно экзотермическими реакциями, протекающими с выделением большого количества тепла и сопровождающимися сильным подогревом смеси: процессы протекают с резким изменением температуры.

Для оценки стандартной теплоты образования пользуются значениями энергии разрыва химических связей. Энергия разрыва химической связи (или энергия связи) есть та энергия, которую нужно затратить, чтобы отделить друг от друга два атома (или две группы атомов), соединенные этой связью. Значения энергий связи для стандартных условий веществ имеются в справочных таблицах.

Для примера рассчитаем теплоту реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$. Согласно табличным данным, теплоты образования исходных веществ (H_2 и O_2) равны нулю, а теплота образования молекулы воды равна 242 кДж/моль; таким образом, находим, что теплота реакции, проводящейся в стандартных условиях, равна 484 кДж/моль.

Большинство процессов горения представляет собой соединение горючих веществ, содержащих водород и углерод, с кислородом воздуха.

От выделения энергии во время горения зависит нагрев газа, скорость реакции и т. д.

Энергетический баланс реакций последовательного окисления твердого углерода, например, графита: $\text{C} + 0,5\text{O}_2 = \text{CO} + 109$ кДж/моль, $\text{CO} + 0,5\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 285$ кДж/моль. Таким образом, в суммарной реакции окисления твердого углерода выделяется 394 кДж/моль: $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 394$ кДж/моль.

Молекула азота N_2 является очень прочной, поэтому реакция превращения N_2 и O_2 в 2NO может идти только при высокой температуре. Образование высших окислов (NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5) из азота и кислорода идет практически без изменения энергии (по сравнению с энергией связи N_2 и O_2). Поэтому с энергетической точки зрения кислород, упакованный в соединения с азотом ($\text{CH}_3\text{—ONO}_2$ – нитроэфир, $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_2)(\text{NO}_2)_3$ – тринитротолуол), практически равноценен газообразному кислороду. Встроенный в органическую молекулу, но связанный с азотом кислород позволяет создать вещества, выделяющие большую энергию при перегруппировке молекулы с образованием N_2 и переходом кислорода в молекулы CO_2 и H_2O . По этой причине соединения, в которых кислород связан с азотом (а также с хлором в группах ClO_3 , ClO_4), используются в качестве порохов и взрывчатых веществ. Энергия, выделяющаяся при горении или взрыве порохов, мало отличается от энергии сжигания органических веществ в том количестве кислорода, который связан с азотом. Это простое правило удовлетворительно описывает теплотворные способности большинства порохов и взрывчатых веществ.

11.2. Взрывные реакции

Большинство химических реакций являются сложными, т. е. включают в себя целый ряд элементарных стадий. Одним из основных классов сложных реакций оказываются цепные реакции, в которых при взаимодействии активных частиц с исходными или промежуточными веществами образуются как продукты реакции, так и новые активные вещества, т. е. по ходу реакции осуществляется регенерация активных частиц.

Цепные реакции могут быть двух классов:

– неразветвленные цепные реакции – каждое исчезновение активного центра в элементарном акте превращения сопровождается регенерацией строго одного нового активного центра (например, реакция хлора с водородом и реакция окисления азота);

– разветвленные цепные реакции – элементарный химический акт с участием одного активного атома или радикала, который приводит к образованию двух атомов (или свободных радикалов).

Существуют химические реакции, медленно развивающиеся во времени, и химические реакции, протекающие «взрывообразно» и сопровождающиеся обычно какими-либо проявлениями – вспышкой, хлопком и т. п.

Для медленных реакций характерно, что при повышении температуры увеличение скорости реакции происходит постепенно и плавно (на каждые 10 °С скорость реакции увеличивается примерно вдвое).

Особенностью взрывных реакций является то, что при повышении температуры скорость реакции остается неизмеримо малой вплоть до некоторого критического значения. Например, для стехиометрической смеси водорода с кислородом – так называемой «гремучей смеси» – при атмосферном давлении это критическое значение составляет около 550 °С. При более высоких температурах, даже если превышение над критическим значением составляет лишь несколько градусов, «гремучая смесь» реагирует очень быстро, давление резко повышается, поэтому может произойти разрыв сосуда.

В отличие от обычной реакции, взрывная реакция характеризуется следующим основным признаком – наличием такой температуры, при которой очень резко, практически скачком, меняется скорость реакции. Эта температура называется *температурой воспламенения*.

Такое же резкое изменение скорости реакции можно получить, если менять давление при данной температуре. При некоторых давлениях реакция совсем не идет или идет очень медленно, но достаточно иногда лишь весьма незначительного изменения давления, чтобы реакция прошла за малое время. При наблюдении за взрывной реакцией при давлении и температуре ниже критических в смеси ничего или почти ничего не происходит, но по достижении критических параметров мгновенно реагирует сразу все. Такая черта процесса и дала возможность называть реакции взрывными.

Взрывной ход реакции объясняется ее цепным характером, зависимостью скорости реакции от концентрации активных центров (атомов, радикалов), образующихся во время реагирования. В ходе реакции количество активных

частиц увеличивается по двум причинам. Во-первых, активные частицы могут образовываться в результате теплового движения независимо от цепной реакции (скорость этого процесса мала). Во-вторых, может быть разветвление цепи, т. е. элементарный химический акт с участием одного активного атома или радикала, который приводит к образованию двух атомов (или свободных радикалов), скорость образования активных частиц по этому пути пропорциональна концентрации.

11.3. Химический взрыв

Источником химического взрыва являются быстропротекающие самоускоряющиеся экзотермические реакции взаимодействия горючих веществ с окислителями или термического разложения нестабильных соединений.

Энергоносители химических взрывов могут быть твердыми, жидкими, газообразными веществами, а также аэрозольными горючих веществ (жидких и твердых) в окислительной среде (часто в воздухе).

Твердые и жидкие энергоносители относятся в большинстве случаев к классу конденсированных взрывчатых веществ.

Газообразные энергоносители представляют собой гомогенные смеси горючих газов (паров) с газообразными окислителями – воздухом, кислородом, хлором и др., либо нестабильные газообразные соединения, такие как ацетилен, этилен, склонные к термическому разложению в отсутствие окислителя.

Взрывоопасные аэрозоли (двухфазные) состоят из мелкодисперсных горючих жидкостей («туманов») или твердых веществ (пыли) в окислительной среде, в основном в воздухе.

Энергию взрыва парогазовых сред определяют по теплоте сгорания горючих веществ в смеси с воздухом (окислителем); конденсированных ВВ – по теплоте выделяющейся при их детонации (реакции разложения); взрывы систем с сжатыми газами и перегретыми жидкостями – по энергии адиабатического расширения парогазовых сред и перегрева жидкости.

При химических взрывах скорость энерговыделения можно определить по скоростям распространения детонации или пламени в газовой среде. Скорость распространения детонации в твердом или жидком ВВ приблизительно соответствует скорости звука в веществе и находится в интервале 2 000–9 000 м/с; при газовых химических и физических взрывах волны сжатия двигаются со скоростью, близкой к скорости звука в воздухе (последняя составляет 330 м/с).

Важнейшей характеристикой энергии взрыва является суммарное энерговыделение. Для оценки взрывов широко применяется метод адекватности разрушений, вызванных различными ВВ и средами. По этому методу мощность взрыва характеризуют тротиловым эквивалентом, т. е. определяют массу тротила (ТНТ), которая требуется, чтобы вызвать данный уровень разрушений.

При взрывах как конденсированных, так и парогазовых сред и аэрозолей в воздухе происходит быстрое изменение давления, плотности, температуры и массовой плотности.

Взрывы большинства конденсированных ВВ протекают в режиме детонации. Значения скоростей детонации находятся в пределах от 1,5 до 8 км/с; при этом давление взрывов достигает 20–38 ГПа. Для оценки последствий взрывов конденсированных ВВ устанавливается несколько режимов взрывного превращения ВВ в зависимости от скорости детонации.

Взрывные волны, генерируемые взрывами парогазовых и дисперсных сред, вследствие малых плотностей и удельной, объемной энергоемкости и других особенностей процессов горения, характеризуются более низкими параметрами.

Скорость распространения пламени составляет десятки и сотни метров в секунду, но не превышает скорость распространения звука в данной среде (обычно воздух, 300–330 м/с), происходит взрывное, или дефлаграционное, горение. В зависимости от скорости горения при оценке последствий аварий устанавливаются режимы взрывного превращения парогазовых и дисперсных сред. При взрывном горении продукты горения могут нагреваться до 1 500–3 000 °С, а давление – составлять 0,6–0,9 МПа. Применительно к случайным промышленным взрывам под дефлаграцией обычно понимают горение облака с видимой скоростью порядка 100–300 м/с, при которой генерируются ударные волны с максимальным давлением 20–100 кПа.

В определенных условиях дефлаграционное (взрывное) горение может перейти в детонационный процесс, при котором скорость распространения пламени достигает 1–5 км/с. Это происходит часто вследствие турбулизации материальных потоков, вызывающих сильное искривление и большое увеличение поверхности фронта пламени.

В процессе взрыва и детонации парогазовых сред ударные волны достигают высоких параметров, характеризующих их разрушающую способность. Разрушающая способность взрывов парогазовых смесей и аэрозвесей при определенных условиях на промышленных объектах оказывается сопоставимой со взрывами типичных ВВ, применяемых в военных целях.

12. ПОНЯТИЕ ОБ УДАРНОЙ ВОЛНЕ

Аварии на взрыво- и пожароопасных производствах связаны, как правило, с внезапным истечением газообразных или сжиженных углеводородных продуктов, при перемешивании которых с воздухом образуются взрыво- и пожароопасные смеси. Наиболее опасными в этом отношении являются смеси с воздухом следующих углеводородных газов: метана, пропана, бутана, этилена, пропилена, бутилена и др. Взрыв или возгорание этих газов наступает при определенном содержании газа в воздухе.

Взрывоопасными могут быть также смеси паров легковоспламеняющихся жидкостей, взвеси пыли или волокон в воздухе при определенных концентрациях.

Взрыв приводит к разрушению и повреждению зданий, сооружений технологического оборудования, емкостей и трубопроводов. Эти явления связаны как с самим взрывом, так и с действием образующейся при взрыве ударной волны. *Ударной* называется волна, характеризующаяся наличием поверхности разрыва основных физических параметров состояния среды (давления, плотности, температуры), в которой она распространяется со сверхзвуковой скоростью. В зависимости от того, в какой среде распространяется волна – в воздухе, воде или грунте, ее называют воздушной ударной волной, ударной волной в воде или сейсмозврывной волной в грунте.

Ударная волна представляет собой область сильно сжатого воздуха, распространяющегося во все стороны от центра взрыва со сверхзвуковой скоростью. Переднюю границу волны, характеризующуюся резким скачком давления, называют фронтом ударной волны.

Во фронте ударной волны происходит скачкообразное изменение параметров состояния воздуха (давления, плотности, температуры, скорости движения). Характерной особенностью ударной волны является движущийся позади нее поток воздушной среды, направленный в ту же сторону.

Механизм образования ударной волны состоит в следующем. При взрыве образуется большое количество газообразных продуктов. Они, находясь под весьма высоким давлением (порядка нескольких МПа), подобно сильно сжатой и мгновенно отпущенной пружине, расширяются. Так как давление окружающего воздуха во много раз меньше давления продуктов взрыва, то последний, расширяясь, наносит резкий удар по прилегающим слоям. За счет этого воздух сжимается, повышается его давление, плотность, температура. Масса продуктов взрыва, расширяясь, вытесняет окружающий воздух и образует вокруг себя зону сжатого воздуха. Эта зона действует на окружающий, еще не возмущенный воздух и сжимает его. Таким способом сжатие быстро передается все дальше и дальше от места взрыва. Внешняя граница сжатого слоя воздуха и представляет собой фронт ударной волны, перемещающейся со сверхзвуковой скоростью.

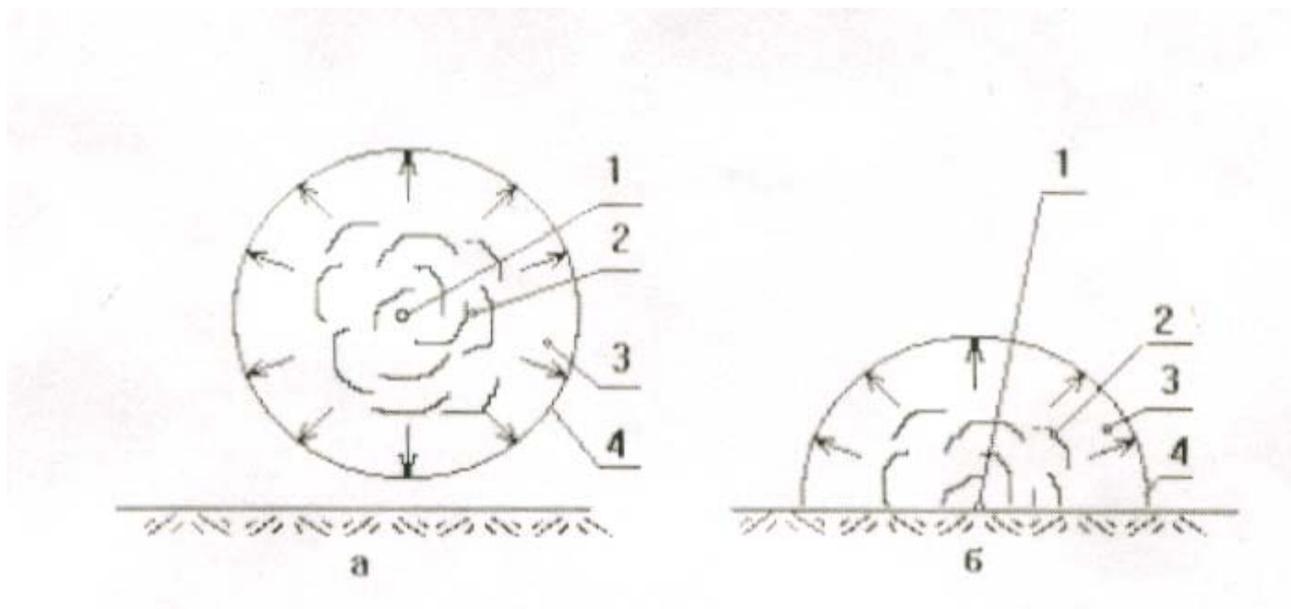


Рис. 16. Схема образования ударной волны:
 а – при воздушном взрыве; б – при наземном взрыве; 1 – центр взрыва; 2 – газообразный продукт взрыва; 3 – зона сжатого воздуха; 4 – фронт ударной волны

Ударная волна имеет фазу сжатия и фазу разрежения. В фазе сжатия ударной волны давление выше атмосферного, а в сфере разрежения – ниже. Наибольшее давление воздуха наблюдается на внешней границе фазы сжатия – во фронте волны (рис. 16). Как видно из рис. 17, в момент прихода ударной волны давление повышается от нормального (атмосферного) P_0 до максимального во фронте P_1 . В дальнейшем по мере продвижения ударной волны давление падает ниже атмосферного.

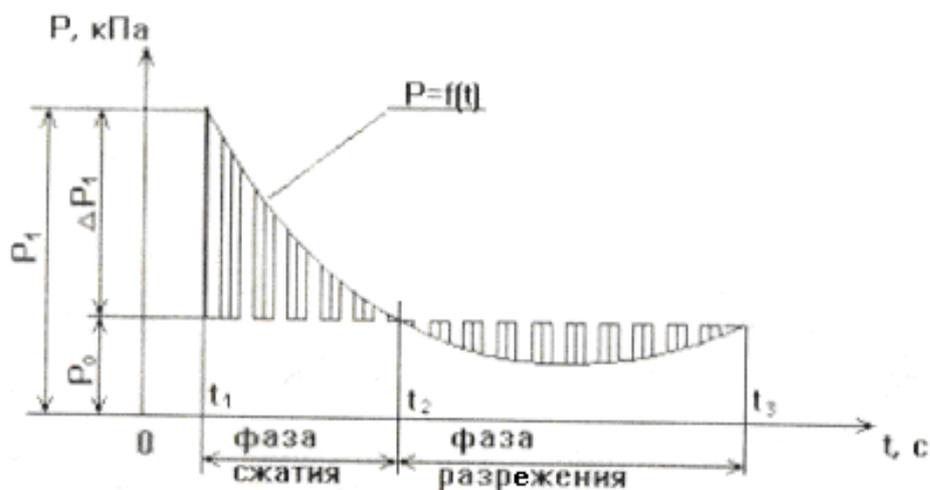


Рис. 17. Характерный профиль ударной волны:
 t_1 – момент прихода фронта ударной волны в фиксированную точку на местности;
 t_2 – момент падения давления после прохождения ударной волны до нормального;
 t_3 – момент окончания действия ударной волны и слоев воздуха

Основными *параметрами* ударной волны, определяющими ее разрушающее и поражающее действие, являются: избыточное давление ΔP_1 , Па (кгс/см²); давление скоростного напора $\Delta P_{СК}$, Па (кгс/см²); скорость продвижения фронта ударной волны U_B , м/с; скорость движения воздушного потока U_1 , м/с; время действия ударной волны (длительность фазы сжатия), t_B , с.

Избыточное давление во фронте ударной волны – это разница между максимальным P_1 и атмосферным давлением P_0 ; $\Delta P = P_1 - P_0$ (см. рис. 17).

Избыточное давление в данной точке зависит от расстояния до центра взрыва и его мощности.

Избыточное давление во фронте ударной воздушной волны (УВВ) можно определить по формуле:

$$\Delta P_1 = 83 \sqrt[3]{\frac{q}{R}} + \sqrt[3]{\frac{q^2}{R^2}} + 686 \frac{q}{R^3}, \text{ кПа}, \quad (64)$$

где q – тротильный эквивалент взрывчатого вещества;

R – расстояние от центра взрыва, м.

Давление скоростного напора за фронтом ударной волны определяется по формуле:

$$\Delta P_{СК} = \rho \cdot \frac{U_1^2}{2} = \frac{2,5 \cdot \Delta P_1^2}{\Delta P_1 + 7P_0},$$

где ρ – плотность воздуха за фронтом УВВ, кг/м³.

Скорость движения ударной волны зависит от ее интенсивности и может быть определена по упрощенной формуле:

$$V_g = 340 \sqrt{1 + 0,83 \Delta P_1}, \text{ м/с},$$

где ΔP_1 – избыточное давление, кгс/см².

Скорость движения воздушного потока за фронтом ударной волны определяется по упрощенной формуле:

$$U_1 = \frac{8 \cdot 10^4 \cdot \Delta P_1}{V_g}, \text{ м/с}.$$

Время действия ударной волны t_B – это время действия избыточного давления. Его величина может быть определена по формуле:

$$t_B = 1,3 \cdot 10^{-3} \cdot \sqrt[6]{m} \cdot \sqrt{R}, \text{ с},$$

где m – масса взорвавшейся газовой воздушной среды, кг;

R – расстояние от центра взрыва, м.

13. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПЫЛИ

13.1. Общие положения

Процессы любого перемещения и измельчения сыпучих масс всегда связаны со значительным выделением пыли. Именно такие технологические операции преобладают на предприятиях хранения и переработки зерна, где все исходные и конечные продукты производства – сыпучие вещества различной дисперсности. Известно, что в заготавливаемом зерне содержится до 0,3 % пыли от общей массы зерна. Причем часть зерновой пыли находится в связанном состоянии, то есть в обычных условиях не отделяется от поверхности зерна, залегая, например, в бороздах и оболочках зерновок. В процессе перемещения и очистки зерна происходит отделение от поверхности зерна минеральных и органических частиц. Образовавшееся пылевое облако, состоящее из крупных частиц (полова, оболочек зерна), нестойко и быстро оседает; значительно же устойчивое пылевое облако, образованное мелкими, медленно оседающими частицами. Однако основной источник пылевыделения на предприятиях отрасли – это процессы, связанные с измельчением, шлифованием, шелушением и последующей сортировкой полученных продуктов. Именно здесь, как показывает практика, выделяется наибольшее количество пыли. Поэтому *образование пыли на предприятиях – это совершенно неизбежный процесс*, составляющих одну из основных специфик отрасли.

13.2. Понятие о пыли

Пыль является одним из видов веществ в измельченном (дисперсном) состоянии, взвешенных в газовой и, в частности, воздушной среде. Понятию «пыль» близки понятия «туман» и «дым», которые вместе с пылью объединяются общим термином «аэрозоль». Таким образом, *пыль* – это совокупность мелкодробленых частиц твердого вещества, находящегося во взвешенном состоянии (*аэрозоль*). Однако на предприятиях отрасли пылью принято называть также совокупность осевших частиц (*аэрогель*).

Пылевые частицы имеют самую разнообразную форму, причем обычно неправильную. Интервал дисперсности аэрозольных частиц весьма велик: от 0,1 мкм до 0,1 см. Нижний предел определяется возможностью длительного самостоятельного существования малых частиц; верхний предел ограничен тем, что крупные частицы быстро осаждаются под действием силы тяжести и в стационарном, то есть в длительном взвешенном, состоянии практически не наблюдаются.

На практике бывает затруднительно провести четкую границу между различными видами аэрозолей (пыль, туман, дым). Это объясняется тем, что часто возникают аэрозольные системы, состоящие из частиц различного происхождения. Кроме того, происходит непрерывное взаимодействие этих частиц, осаждение мелких частиц на более крупные и так далее. Следует учитывать также, что аэрозольная система не находится в неизменном состоянии. Частицы не-

прерывно взаимодействуют между собой: происходит укрупнение частиц, разрушение конгломератов, осаждение частиц и образование аэрогелей.

13.3. Классификация пыли

Пыль может быть классифицирована по нескольким признакам, в том числе по своему происхождению и материалу, из которого она образована. В зависимости от происхождения, то есть способа получения, различают:

- пыль естественного происхождения;
- пыль промышленную.

К пыли естественного происхождения относят пыль, поднимающуюся в воздух в результате эрозии почвы, а также пыль, образующуюся при выветривании горных пород. Естественное происхождение имеют также органические пылевидные частицы – пыльца, споры растений. С пылью естественного происхождения специалистам отрасли приходится, главным образом, сталкиваться при организации очистки приточного воздуха перед поступлением его в вентилируемые помещения. Промышленная пыль возникает непосредственно в процессе производства. Практически каждому виду производства сопутствует характерный для него вид пыли. Совокупность мелкораздробленных частиц, на создание которых и направлен технологический процесс, правильнее называть пылевидным материалом. К ним относятся такие готовые продукты, как мука, сахарная пудра, измельченная лузга. Однако большая часть видов пыли возникает при процессах, связанных с обработкой исходного сырья, например, при очистке, сортировке, резании, шлифовании, измельчении, а также при транспортировке материалов и связанных с этими операциями погрузки, выгрузки и межоперационных перемещений на самотечном, механическом и пневматическом транспорте.

В зависимости от материала, из которого пыль образована, она может быть органической и неорганической. Органическая пыль бывает растительного (мучная, зерновая, табачная, сахарная, чайная, хлопковая) и животного происхождения (шерстяная, костная). Неорганическая пыль подразделяется на минеральную (кварцевую, цементную и пр.) и металлическую (стальную, чугунную, медную, алюминиевую и пр.). Пыль можно рассматривать как дисперсные системы, в том числе:

- монодисперсные, то есть состоящие из частиц примерно одинаковой величины;
- полидисперсные, то есть такие, в состав которых входят частицы различной величины.

Промышленные пыли, как правило, полидисперсные. Полидисперсными являются и пыли, с которыми приходится сталкиваться в зерноперерабатывающей отрасли, в том числе зерновая, мучная, лузговая и другие.

13.4. Дисперсность пыли

Дисперсность в значительной мере определяет свойства пыли. Это объясняется тем, что в результате измельчения изменяются некоторые качества вещества и приобретаются новые. Дело в том, что при диспергировании (измельчении) вещества многократно увеличивается его суммарная поверхность. Например, при измельчении тела, имевшего форму куба с ребром 1 см, и превращении его в частицы также кубической формы, но уже с размером 1 мкм суммарная поверхность материала куба возрастает в 10 тысяч раз и станет равной 6 м². В результате резкого увеличения поверхности вещества многократно увеличивается его химическая активность. Вещества, которые в обычном состоянии весьма пассивно взаимодействуют с окружающим воздухом, а точнее с входящим в его состав кислородом, находясь в измельченном состоянии, становятся химически активными. Реакции окисления этих веществ протекают очень интенсивно. Физическая активность вещества также резко возрастает. Например, измельченные вещества растворяются во много раз быстрее, чем исходный материал. Дисперсный состав характеризует пыль с многих точек зрения. Кроме физических и химических свойств, дисперсный состав также определяет характер и условия распространения пыли в воздушной среде. При тонкой дисперсности пыль более долговечна, так как осаждается значительно медленнее или практически совсем не осаждается. Сфера рассеивания пылевых частиц непосредственно зависит от дисперсного состава пыли.

13.5. Действие пыли на организм

Качество воздуха в помещениях, его воздействие на организм человека в значительной мере обусловлены содержанием в нем взвешенных частиц и, главным образом, пыли. Присутствие в воздухе пыли самым непосредственным образом отражается на здоровье человека, находящегося в производственном помещении. Пыль технологического происхождения, в том числе пыль пищевых производств, характеризуется большим разнообразием по всем основным свойствам: химическому составу, размеру частиц, их форме, характеру краев частиц, плотности и так далее. Соответственно очень разнообразно воздействие пыли на организм человека. Многочисленными исследованиями и практикой доказано, что пыль причиняет вред организму в результате механического воздействия (повреждение дыхательных органов крошками пыли), химического (отравление, токсикация, накопление) и бактериологического (проникновение в организм вместе с пылью болезнетворных бактерий). Нередки и несчастные случаи с тяжелым и даже смертельным исходом.

Так, например, на одной из мельниц (здесь и далее по понятным причинам конфиденциальности и деловой этики название предприятий не приводится) произошла смерть рабочего, выполнявшего очистку внутренней поверхности отрубного бункера. Рабочий на лебедке был спущен в бункер и производил его очистку от накопившихся отложений пыли. Внутри бункера образовалось пылевое облако, причем, как рассказывал позже его напарник, относительно

незначительное, так как он сверху мог различить силуэт работающего в бункере. Однако при вдыхании воздуха мучная взвесь превратилась в верхних дыхательных путях в тестообразную массу, которая их и закупорила. Острый дефицит кислорода вкупе с болевым и психическим шоком привели к почти мгновенной смерти работающего. Расследование показало, что причиной несчастного случая стал прежде всего неисправный респиратор. Фильтрационная поверхность респиратора была на 90 % закупорена мелкими частицами. Очевидно, рабочий, почувствовав нехватку кислорода, импульсивно снял респиратор, в результате чего и произошел несчастный случай.

Как показывают исследования, пылевые частицы размером 5 мкм и меньше способны проникать глубоко в легкие, вплоть до альвеол. Пылинки размером 5...10 мкм в основном задерживаются в верхних дыхательных путях и в бронхах, а в легкие попадают в небольшом количестве. Частицы размером более 10 мкм почти не проникают в легкие, задерживаясь в верхних дыхательных путях, и обычно довольно быстро осаждаются. Заболевания, связанные с вдыханием запыленного воздуха и проникновением пыли в легкие, называют пневмокониозом. Наиболее тяжелые последствия вызывает систематическое вдыхание пыли, содержащей свободный диоксид кремния SiO_2 . Возникающая в результате этого форма пневмокониоза носит название «силикоз». Известны также хронические бронхиты, вызываемые проникающей в легкие пылью растительного происхождения (мучной, зерновой и др.). Для токсической пыли растворимость является фактором, способствующим развитию токсического действия. Для нетоксических пылей с повышением растворимости увеличивается интенсивность удаления ее из организма, благодаря чему не происходит накопления пылевых частиц в легких и лимфатических узлах. Напротив, слабая растворимость пыли способствует ее накоплению и развитию пневмокониотического процесса. Пыль может быть также переносчиком туберкулезной инфекции. Таким образом, пыль следует рассматривать как фактор, благоприятствующий возникновению и развитию инфекционной патологии в органах дыхания. Кроме того, пыль оказывает вредное действие на органы дыхания, зрение, кожу, а при проникновении в организм человека и на пищеварительный тракт. Пылевые частицы с острыми зазубренными краями оказывают непосредственное механическое воздействие на слизистую оболочку кишечника, травмируя и раздражая ее. Особенно сильное травмирующее воздействие оказывают пылинки из твердого материала, например, пыль металлическая, стеклянная, кварцевая и др. Многие виды пыли, проникая глубоко в легкие, вызывают развитие в них патологических процессов. Кроме того, зерновая пыль является иногда носителем лучистых грибов, которые вызывают актиномикоз. Это хроническое заболевание животных, реже человека, вызываемое лучистыми грибами. Проявляется гнойными опухолями в любых органах и тканях. Органическая пыль, в частности, пыль растительного происхождения, может быть питательной средой для развития микроорганизмов. Например, по данным санэпиднадзора и испытательных центров, нередко случаи обнаружения значительного количества бактерий в мучной пыли на мельницах (стафилококк, стрептококк и др.). Воздействие пыли на орган зрения приводит к воспалительным процессам –

конъюнктивитам. Раздражающее действие пыли на кожу вызывает дерматиты. В ГОСТ 12.1.005–88 «Воздух рабочей зоны» установлены предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны производственных помещений, а также класс опасности указанных веществ, в том числе для пылей, характерных для пищевых производств.

Атмосферный воздух и воздух в производственных помещениях всегда подвижен. Поэтому значительная часть взвешенных в воздухе малых пылевых частиц практически никогда не осаждаются. Подвижность воздуха в производственных помещениях обусловлена наличием в помещениях источников тепла, движением механизмов, частей машин, людей и возникновением в связи с этим конвективных и динамических потоков. Вследствие всех этих причин в производственных помещениях скорость движения воздуха обычно не бывает менее 0,1 м/с. Такая скорость вполне достаточна для того, чтобы препятствовать осаждению малых частиц. В производственных помещениях имеется некоторая запыленность даже в то время, когда производственное оборудование не работает, так как мелкие частицы витают в воздухе и не успевают осесть в нерабочий период. Пыль, выделяющаяся в производственных помещениях, может оказывать непосредственно неблагоприятное влияние на оборудование и на технологический процесс, ухудшая качество продукции. Осаждение пыли на поверхности нагрева и охлаждения ухудшает условия теплообмена и может привести к нарушению работы оборудования. Так, например, минеральные пылевые частицы, попадая в передаточные механизмы, трущиеся части машин, вызывают их интенсивный износ, что может привести к аварии. Осаждение пыли на электродвигателях и другом электрическом оборудовании может привести к нарушению их работы и даже к авариям из-за короткого замыкания, перегрева оборудования, вызванного ухудшением теплообмена.

13.6. Коагуляция пыли

Аэрозоль является неустойчивой системой, подверженной постоянным изменениям. Наблюдение за аэрозолем, заключенным в замкнутом объеме, показывает, что с течением времени в аэрозоле происходит укрупнение взвешенных частиц. Этот процесс носит название коагуляции (агрегирования), агломерации. Он происходит в результате взаимодействия частиц под действием различного рода физических факторов. На практике данное явление можно наблюдать практически повсеместно. Соединение частиц и их укрупнение происходят вследствие столкновения под действием гравитационных сил, броуновского движения, электростатического притяжения и так далее. Параллельно с процессом образования агломератов происходит, хотя и менее интенсивно, процесс разрушения образовавшихся укрупненных частиц. Коагуляция будет происходить тем интенсивнее, чем больше вероятность столкновения аэрозольных частиц. Эта вероятность изменяется под действием указанных выше факторов, а также зависит от размеров частиц, их концентрации, значения скорости воздуха в помещении. Мелкие частицы в большей степени подвержены коагуляции, чем крупные. Кроме того, протекание коагуляции ускоряется при повы-

шении концентрации пылевых частиц в газовой сфере. Может наблюдаться и естественная коагуляция, когда этот процесс происходит под действием естественных сил, то есть в основном за счет броуновского движения и гравитационных сил, и искусственная коагуляция, когда этот процесс специально ускоряют, применяя дополнительные факторы, например, турбулизацию запыленного потока, искусственную ионизацию среды. Течение коагуляции в результате этого во много раз ускоряется, так как вероятность столкновения и взаимодействия пылевых частиц во много раз увеличивается. Коагуляция с точки зрения улавливания и осаждения пыли оказывается полезным явлением. Укрупненные частицы с большой массой быстрее осаждаются из воздуха и лучше улавливаются из запыленного потока в циклонах и фильтрах. Однако при неправильном пылевом режиме на предприятии коагуляция приводит к образованию локальных участков аэрогеля вблизи производственного оборудования. Аэрозоль же не только пожароопасен, но и при определенных условиях (удары, сквозняк, сметание во время уборки и так далее) легко переходит во взвешенное состояние. Иными словами, в конкретный момент концентрация пылевых частиц в воздухе производственного помещения может мгновенно увеличиться в тысячи раз.

13.7. Электрические свойства пыли

Электрические свойства пыли оказывают определенное воздействие на устойчивость аэрозоля, процесс осаждения частиц, а также на характер воздействия пылевых частиц на живой организм. Пылевая аэрозольная частица может иметь один или несколько электрических зарядов или быть нейтральной. Аэрозольная система может иметь в своем составе как частицы с разноименными зарядами, так и нейтральные. Соотношением этих частиц определяется суммарный заряд системы.

Пылевые частицы получают электрический заряд как в процессе образования, так и после него, находясь во взвешенном состоянии в результате взрыва, разбрызгивания, взаимного трения о воздух, а также вследствие адсорбции ионов при ионизации среды. Последний способ электризации является основным для взвешенных частиц.

Электрическое состояние аэрозольной системы не остается постоянным во времени. В результате взаимодействия друг с другом и с окружающей средой взвешенные частицы могут получить заряд, отдавать его и нейтрализоваться. Электрические свойства пыли пищевых производств имеют определенное значение для их учета с целью предотвращения взрывов и пожаров. Известно, что импульсом в процессе взрывообразования может быть заряд статического электричества. Наибольший заряд статического электричества на продукте накапливается в процессе измельчения на дробилках. Его величина может достигать 10 000 В, тогда как значение потенциала в 1 000 В уже считается взрывоопасным. Однако, как будет показано ниже, работа дробилок под нагрузкой является практически взрывобезопасной. Что же касается электрического заряда, то в подавляющем большинстве случаев он в течение 1...2 с снимается с продукта при контакте с заземленными металлическими частями внутри корпуса

дробилки, особенно при контакте с поверхностью поддробильного бункера и прочего оборудования. Более опасен заряд статического электричества, получаемый продуктом при измельчении в вальцовых станках. Несмотря на то, что заряд продукта здесь может составлять 1 300...3 000 В, то есть гораздо меньше, чем в дробилке, именно его значение может привести к взрыву. Дело в том, что естественный отвод статического электричества от продукта в вальцовых станках затруднен, и после измельчения продукт с помощью систем пневмотранспорта поднимается вверх и разгружается в циклонах-отделителях. Для снятия статического заряда с продукта в данных машинах применяют заземленные металлические элементы, выполненные, как правило, в виде пластины, установленной под мелющими вальцами.

Однако статический заряд может накапливаться под действием продукта и в другом оборудовании. Так, например, на одном из крупных предприятий произошел взрыв пылегазовоздушной смеси в размольном отделении на этаже пневмотранспортных разгрузителей и под ним. Расследование показало, что целый ряд прозрачных вставок на самотечных устройствах не был оборудован элементарными системами отвода накапливающегося статического заряда. Заземление большинства трубопроводов либо отсутствовало, либо было неисправно (разобрано), либо, что совсем уж непонятно, было изготовлено *из проволоки, покрытой специальным лаком*, который применяют для электроизоляции проводников в катушках электродвигателей. Локальная разгерметизация стыка одного из самотеков привела к интенсивному пылевыделению в помещении. Разность электрических потенциалов между одной из прозрачных вставок и аэрозолем достигла критического значения, вследствие чего и произошел локальный электрический разряд. Возникшая вспышка не только привела в состояние воспламенения локальный участок аэровзвеси, но и способствовала цепной реакции статических разрядов, которые воспламеняли все новые участки и в итоге привели к мощному взрыву. Последствия могли быть просто катастрофическими, так как взрывная волна и продукты горения могли по тем же самотечным устройствам проникнуть в другие помещения. Однако, вследствие наличия легкобрасываемых конструкций (оконных проемов, которые буквально за две недели до аварии (!) были доведены до нормативных требований), взрывная волна вышла из помещения наружу и не причинила серьезного ущерба конструкции здания и оборудованию.

13.8. Пожаровзрывоопасность пыли

Способность образовывать с воздухом взрывоопасную смесь и способность к воспламенению – важнейшие отрицательные свойства многих видов пыли. Для пылей зерноперерабатывающей отрасли вопросы пожаро- и взрывоопасности имеют особое значение, поскольку все эти пыли, за небольшим исключением, являются органическими пылями растительного происхождения. Они склонны к возгоранию и образуют с воздухом взрывоопасные смеси. Ни в чем так не проявляется отличие физико-химических свойств пыли от свойства твердых веществ, из которых она образована, как в ее пожаро- и взрывоопасно-

сти. Такие вещества, как зерно, сахар, хотя и способны сгорать при определенных условиях, не являются взрывоопасными веществами. Будучи же приведенными в пылевидное состояние, они становятся не только пожаро-, но и взрывоопасными. Как будет показано ниже, при взрывах пыли на предприятиях возможны весьма тяжелые последствия – несчастные случаи с персоналом, разрушение и повреждение оборудования, строительных конструкций. **Взрыв** – одна из разновидностей реакции горения. Его характерным отличием является исключительно быстрое, практически мгновенное протекание реакции в замкнутом объеме. При взрыве быстро образуется большое количество продуктов сгорания – газов. Процесс сгорания частиц сопровождается выбросом тепловой энергии, которая в условиях замкнутого пространства неизбежно переходит в кинетическую энергию с характерным возрастанием давления среды. Давление внезапно появившихся в большом количестве газов, их быстрое, резкое движение, которое происходит толчками, приводит при определенных критических значениях к разрушению конструкций, оборудования и так далее.

Возбуждение взрыва пыли возможно при сочетании определенных условий, необходимых для взрыва. Если отсутствует хотя бы одно из этих условий, взрыв не произойдет, несмотря на наличие остальных. Этими условиями являются:

- концентрация пыли в воздухе между нижним и верхним концентрационными пределами;
- источник тепловой энергии достаточной мощности в запыленной зоне;
- наличие кислорода (воздуха), достаточного для обеспечения процессов горения.

Нижний концентрационный предел воспламенения (взрываемости) (далее – НКПВ, г/м³) пылевоздушных смесей – это минимальное содержание пыли в воздухе, при котором возможно возникновение и распространение пламени по смеси на любое расстояние от источника зажигания. Величина НКПВ соответствует определенному среднему значению расстояния между пылевыми частицами, при котором между ними происходит достаточно интенсивный теплообмен. При этом накапливается необходимая для взрыва тепловая энергия. Если концентрация пыли в воздухе незначительна, то расстояния между частицами велики, а потому и теплопередача между ними ограничена.

Верхний концентрационный предел воспламенения (взрываемости) (далее – ВКПВ, г/м³) пылевоздушных смесей – это максимальное содержание пыли в воздухе, при котором возможно распространение пламени по смеси на любое расстояние от источника зажигания.

Инертные добавки в пыли и зольность снижают энергетические параметры взрыва аэровзвеси.

Характеристики объема, в котором происходит горение аэровзвеси, влияют на процесс горения следующим образом:

- в замкнутом объеме горение аэровзвеси может сопровождаться повышением давления до максимального уровня;
- в полузамкнутом объеме уровень давления при горении аэровзвеси зависит от величины открытых сечений, через которые происходит истечение газообразных продуктов. И в том, и в другом случаях давление может превысить

допустимые величины, определяемые прочностью конструкции, что приводит к разрушению емкостей, аппаратов или сооружений, в объеме которых происходит пылевой взрыв;

– при горении аэрозвеси в свободном (неограниченном) объеме или в случае, когда пылевоздушная смесь занимает малую часть объема (до 5 %), давление повышается незначительно, так как газообразные продукты горения могут расширяться свободно во все стороны;

– при горении пылевоздушных смесей в замкнутых или полузамкнутых объемах, выполненных в виде протяженных тоннелей или труб, возможно значительное увеличение скорости распространения пламени и развитие мощной ударной волны.

13.9. Возникновение источника зажигания

Ранее вкратце описывались различные частные случаи возникновения инцидентов и аварий, связанных с возгоранием пылевоздушных смесей. Остановимся на них более подробно. Источниками зажигания пылевоздушных, газовоздушных и пылегазовоздушных (гибридных) смесей в условиях производства могут быть:

- 1) электродуга, факел газовой горелки, искры, капли расплавленного металла, раскаленные поверхности элементов конструкций – при проведении электросварочных, газосварочных или других огневых работ;
- 2) искры от удара или трения; очаги тлеющего или горящего продукта; тлеющие или горящие элементы конструкций в неисправном технологическом или транспортном оборудовании; металлические или другие искрообразующие предметы, попадающие в оборудование; искры от неисправного оборудования;
- 3) очаги самовозгорания комбикормового сырья и продукции;
- 4) высокотемпературные агенты сушки зерна, очаги загорания в зерносушилках;
- 5) разряды статического электричества;
- 6) раскаленные поверхности, пламя или искры от привнесенных источников (открытое пламя или раскаленные поверхности осветительных или нагревательных приборов, самовоспламенение промасленной ветоши, курение и т. д.).

Как было уже показано, зажигание взрывоопасных смесей может возникнуть как при проведении основных технологических процессов, так и при выполнении всякого рода вспомогательных производственных операций. Температура воспламенения аэрозвеси пыли всегда выше температуры воспламенения той же пыли, осевшей в виде аэрогеля (см. табл. 9).

Температура воспламенения пыли в различном состоянии

Вид пыли	Температура воспламенения, °С	
	аэрозоль	аэрогель
Зерновая, в том числе:		
– ржаная	430...500	305
– пшеничная	420...425	290
Мучная, в том числе:		
– ржаная	410...470	205...325
– пшеничная	410...430	205...320
Ржаной муки*	415...470	305
Пшеничной муки*	410...470	290
Кукурузного крахмала*	410...450	–

* Речь идет о пыли, осевшей на фильтрующей поверхности.

В современных машинах применяют узлы, в которых неизбежно взаимодействие подвижных и неподвижных элементов. Наиболее широко распространенные из них – это узлы: вал → корпус, барабан → станина, лента → настил и так далее. В этих узлах относительное движение может вызывать трение, а следовательно, и нагрев. Для сведения к минимуму составляющей трения используют подшипниковые опоры, роликовые настилы ленточных конвейеров, демпфирующие прокладки и сайлент-блоки вибрационных систем, смазку трущихся поверхностей антифрикционными составами и другие устройства и материалы. Однако при неисправности узлов в парах взаимного перемещения возможны прогрев и воспламенение как смазки и окраски оборудования, так и пыли, осевшей на деталях. При неправильной сборке оборудования возможно соприкосновение вращающегося вала с неподвижными деталями машины. Опасно трение о корпус подшипника. В вальцовых станках вальцы испытывают продольное усилие, создаваемое наклонным расположением рифлей и зубьев на шестернях. Поэтому при неправильном закреплении подшипников вальцы могут, сдвинувшись, упереться в станину, в результате чего способна раскалиться металлическая обшивка. Подобная ситуация возможна в шнеках, обочных, щеточных и многих других машинах. При обнаружении мест аварийного фрикционного трения следует обратить внимание на появление цветов побежалости, которые дают представление о температуре нагрева.

На производственных предприятиях широко применяют системы, состоящие из шкивов (барабанов) и приводных ремней (лент). Примеры такой системы – ременные передачи приводов от двигателя к механизму, ленточные конвейеры и нории. Один из шкивов (барабанов) – ведущий (приводной), другой – ведомый (натяжной), а ремень (лента) является передаточным звеном. В

этих устройствах возможны три различных варианта возникновения аварийной ситуации:

1) при перегрузке, заклинивании ремня (ленты) или недостаточном его натяжении величины силы трения для сцепления ведущего шкива (барабана) с ремнем (лентой) становится недостаточно. Поэтому ведущий шкив (барабан) проскальзывает, греется и начинает тереть облегающую его часть ремня (ленты), который(ая) также нагревается и может загореться;

2) если по каким-то причинам (подпор продукта, неисправность подшипниковой опоры) заклинивает ведомый шкив (барабан), а ремень (лента) продолжает движение, то могут нагреваться ремень (лента) и ведомый шкив (барабан), на внутренней поверхности которого загорится пыль;

3) на ременных (ленточных) передачах величины потенциалов зарядов статического электричества при проскальзывании ремня (ленты) о шкив (барабан) могут достигать значительных величин. Поэтому при соответствующих условиях, как было сказано выше, может происходить пробой воздушной прослойки в виде искрообразного разряда. Последний же может стать причиной загорания аэрогеля и взрыва аэровзвеси, находящихся вблизи разряда.

Опасно попадание посторонних металлических предметов в вальцовый станок. При попадании постороннего металлического предмета до затягивания его в мелющую щель возникает фрикционное трение под действием быстро-вращающихся вальцов. В этом случае металлический предмет может нагреться и стать источником зажигания пыли. Более мелкий металлический предмет сразу будет затянут в мелющую щель и под воздействием фрикционного трения может быть разогрет до температуры, способной зажечь пылевоздушную смесь.

Молотковые дробилки, где скорости молотка достигают 76 м/с и более, как не раз уже отмечалось ранее, являются наиболее опасными искрообразующими машинами. Проведенные исследования показали, что в корпусе дробилок даже при полной исправности машины искрение является абсолютно неизбежным фактором как при размоле зернового сырья, так и при попадании посторонних металлических и минеральных предметов.

Шелушильные машины типов ЗШП, ЭРД, ДШС и другие работают при скоростях от 9 до 26 м/с. При этих скоростях соударения стальных (минеральных) и наждачных поверхностей в процессе попадания посторонних предметов неизбежно приводят к образованию искр, что особенно опасно при запуске и остановке машин, когда они не заполнены продуктом.

Нория в нормальных условиях работает при скорости ленты от 1 до 4 м/с, не приводящей к появлению фрикционных искр удара и трения. Однако при обрыве норийной ленты или отдельных ковшей падающая масса может достичь скорости, при которой возможно появление фрикционных искр.

При недостаточной очистке подаваемого в силос или бункер зерна в последнем может оказаться тяжелый металлический предмет, который при падении развивает скорость 12...26 м/с и при ударе о стенку выбивает фрикционные искры, способные зажечь пылегазовоздушную или газоздушную смесь.

Вентиляторы обычно работают при линейной скорости рабочего колеса 28...70 м/с. При этих скоростях отрыв деталей и перекося рабочего колеса в ре-

зультате разрушения подшипников приводит к трению колеса о кожух с образованием мощного потока фрикционных искр.

В производстве все большее применение находят пластмассы, из которых изготавливают вентиляционные трубы, материалопроводы пневмотранспортных установок, смотровые вставки в оборудовании и самотеках. Кроме того, ряд оборудования устанавливают на изолирующие прокладки с целью избежать вибрацию и шум. Однако наличие на предприятиях токонепроводящих материалов приводит к накоплению статического электричества на отдельных участках оборудования и образованию разрядов, зажигающих пылевоздушные, газозоооздушные и пылегазооздушные смеси. При дроблении зерна и других продуктов и при взаимном трении мелких частиц, как было показано выше, также возникают электрические заряды. Эти заряды могут накапливаться на изолированных частях машин и в самотечных трубах, циклонах, приводных ремнях, смотровых вставках, поверхности частиц мелкодисперсного продукта. При достижении электрического потенциала большего, чем соответствующее сопротивление воздушной прослойки, между разноименно заряженными телами происходит искровой разряд. Применительно к условиям работы зерноперерабатывающих предприятий представляют особый интерес исследования по образованию электрического заряда в пневмотранспортном и аспирационном оборудовании и при истечении горючих жидкостей, что имеет место в топках зерноосушителей и котельных. Взрывы, вызванные разрядами статического электричества, происходят при относительно низкой влажности воздуха. Повышение влажности воздуха увеличивает утечку электростатического заряда, уменьшает опасность возникновения больших напряжений, приводящих к искровому разряду. Статическое электричество с высоким потенциалом образуется на следующем оборудовании:

- на лентах конвейеров, норий;
- в зерноочистительных машинах;
- в дробильных машинах и вальцовых машинах;
- в смесителях;
- в аспирационных установках;
- на ременных передачах, в материалопроводах, фильтрах, смотровых вставках.

Зерно, зернопродукты, комбикормовое сырье, другие дисперсные органические материалы, хранящиеся в силосах, из-за протекающих в них биологических процессов и плохой теплопроводности способны самонагреваться. **Самонагревание** – следствие жизнедеятельности микроорганизмов в условиях теплоизоляции, которая обеспечивается окружающим слоем продукта с низкой теплопроводностью. Физиологическая основа самонагревания – дыхание и размножение живых компонентов зерновой массы, в процессе чего выделяется значительное количество теплоты. В результате этого температура слоя продукта может повыситься до температуры 60...80 °С и может развиваться процесс теплового самонагревания, при котором источником выделения теплоты являются активные окислительные процессы продуктов саморазложения вещества. Теплота из очага самонагревания распространяется на соседние участки зерно-

вой массы, что способствует активизации биологических и окислительных процессов и теплообразованию. Если не принять своевременных мер для прекращения процесса, то вся масса сырья может оказаться в греющем состоянии. На отдельных участках, где отвод теплоты особенно ограничен и скопились сорные примеси, возможно активное горение продукта. Рассчитывать на прекращение процесса самосогревания под влиянием изменения внешней температуры нельзя. Самосогревание, не прекращенное своевременно, приводит к полной потере продовольственной ценности продукта, а в отдельных случаях – к возникновению очагов горения. Особенно склонны к самосогреванию и самовозгоранию травяная мука, подсолнечник, шроты, жмыхи, различные зерновые смеси и мучки. Горение, возникшее в массе продукта, особенно в силосе, в условиях затрудненного поступления воздуха идет медленно. Локализация очага самовозгорания теплоизоляционным слоем продукта и стенками силоса способствует сохранению выделяющейся теплоты. В этих условиях образуется устойчивый процесс медленного тления. Следует иметь в виду недостаточную надежность существующих в настоящее время устройств измерения температур для обнаружения очага самовозгорания. Например, в силосе \varnothing 6 м большое количество участков, расположенных на расстоянии до 5 м от термодатчика. Возникшее очаговое загорание, достаточно удаленное от термодатчика, не может быть своевременно зафиксировано этим прибором. В качестве наиболее действенных мероприятий, которые предотвращают самосогревание, следует указать: во-первых, снятие избыточной влаги (сушку) с продуктов, во-вторых, очистку продукта от примесей, в-третьих, периодическое перемешивание хранящегося продукта, в-четвертых, активное вентилирование. Только комплекс этих мер позволяет обеспечить сохранность продуктов, склонных к самосогреванию и самовозгоранию.

Необходимо рассмотреть основные условия (причины) возникновения потенциальных источников зажигания в нориях. Наиболее распространенными условиями, приводящими к возникновению источников зажигания в нориях, являются пробуксовка норийной ленты вследствие износа ее внутренней поверхности, недостаточное натяжение ее ведомым барабаном, растяжение ленты сверх необходимых пределов, скопление в башмаке и норийных трубах повышенного количества сырья (завалов). Завалы возможны на всех типах норий и практически на всех технологических линиях. По данным выборочного обследования, завалы в нориях (%) наблюдали в следующих случаях:

- при подпорах сырья или продукта в выпускном патрубке головки – 58 %;
- при избыточной подаче сырья в приемный носок башмака – 35 %;
- при падении натяжения – 4 %;
- при отказе тормозов и поломки ковшей – 3 %.

Подпор сырья в головке нории обычно происходит из-за нарушений в системе блокировки машин соответствующей транспортно-технологической линии. При остановке машины, принимающей сырье от нории, или при переполненном бункере (силосе), когда не срабатывает блокировка, нория продолжает работать «на себя», то есть сбрасывать перемещаемый продукт по холодной ветви обратно в башмак. Избыточная подача сырья как причина завала на-

блюдается реже, чем подпор в головке, так как загрузка норий меньше паспортной величины и достаточно стабильна во времени.

При эксплуатации норий наблюдаются их внезапные остановки под нагрузкой, что связано со срабатыванием блокирующих и предохранительных устройств, отключениями электроэнергии и другими нарушениями в работе. По данным выборочных обследований, в 40 % аварийного останова норий не обеспечивался их последующий пуск под нагрузкой (срабатывало тепловое реле, не хватало мощности привода, не срабатывал тормоз, и при обратном ходе ремня сырье из ковшей заполняло башмак, наблюдалась пробуксовка ремня на приводном барабане). Поэтому запуск норий после их внезапной остановки под нагрузкой следует производить только после предварительной очистки от сырья башмаков и питающих самотечных трубопроводов.

По результатам технического расследования взрывов выявлены конструктивные и эксплуатационные недостатки норий, определяющие их взрывоопасность, в том числе:

- выход из строя подшипника вала приводного барабана и, как следствие, сход барабана вдоль вала до касания барабаном кожуха головки нории;
- выход из строя подшипников редуктора привода;
- конструкция винтового натяжного устройства, характерного для больших по высоте норий, не обеспечивает постоянного (автоматического) натяжения лент, потому что при остаточном удалении ленты, которое невозможно избежать в процессе работы, при несвоевременном ее натяге лента начинает проскальзывать по барабанам;
- конструкция грузового натяжного устройства позволяет «всплывать» натяжному барабану под воздействием продукта в случае завала, что приводит к проскальзыванию ленты;
- забивка продуктом направляющих устройств с двухсторонним расположением грузов может приводить к заклиниванию, перекоосу рамы и сходу норийной ленты;
- ненадежное крепление натяжного барабана на валу стопорными болтами приводит к сходу барабана и задеванию его о боковые стенки башмака;
- практикуемая общая натяжка лент сдвоенных норий ненадежна, так как вследствие неравномерной вытяжки лент может возникнуть проскальзывание одной из них;
- задевание движущимися ковшами за стыки элементов перегородок в норийных трубах сдвоенных норий;
- неточный характер оценки производительности норий по показаниям амперметра (показания амперметра характеризуют лишь степень нагрузки электродвигателя, которая может зависеть не только от загрузки норий);
- приближенный способ регулирования загрузки норий ручной задвижкой, устанавливаемой на питающем самотечном трубопроводе или в приемном носке башмака нории (в силу изменения свойств сыпного продукта и условий входа его в приемный носок даже при одном и том же положении задвижки не обеспечивается постоянство загрузки нории).

Анализ данных по взрывам на предприятиях по хранению и переработке зерна показывает, что практически все перечисленные причины могут при определенных условиях приводить к возникновению первичного взрыва в нориях. Неэффективные технические средства взрывозащиты норий или их отсутствие приводят к переходу первичных пылевых взрывов в нориях в серьезные аварии с тяжелыми последствиями.

13.10. Развитие взрывов

Горение взрывоопасной смеси при ее воспламенении может протекать в различных режимах, зависящих от ряда факторов. Процесс горения пылевоздушной, газовой или гибридной смеси может происходить без повышения давления и образования сжатых газов, способных совершать механическую работу разрушения. Такое сгорание смеси называется *вспышкой*. Сгорание смеси, например, в объеме какого-либо технологического аппарата или в ограниченной зоне производственного помещения или сооружения, может происходить с незначительным повышением давления при образовании высокотемпературных газообразных продуктов, но без разрушительных и травмирующих последствий и распространения на смежные участки производства. Подобный процесс сгорания смеси называется *хлопком*. Аэровзвесь, газовой или гибридной смеси могут сгорать в *режиме локального или развитого пылевого взрыва* с повышенным давлением до значений, превышающих допустимые. Это приводит к разрушению отдельного оборудования, сооружения или части ограждающих строительных конструкций производственного помещения. Причины возникновения вспышек, хлопков, локальных и развитых одиночных взрывов непосредственно связаны с образованием в условиях производства взрывоопасных смесей и появлением источников зажигания.

В условиях производства указанные режимы сгорания смесей могут протекать и завершаться без дальнейшего развития на стадии, характерной для каждого из них, или переходить последовательно из одного режима в другой в различных сочетаниях, в результате чего развиваться в серию мощных пылевоздушных взрывов с катастрофическими последствиями. Большая часть производственного оборудования, сооружений и помещений элеваторов, хлебокомбинатов, мукомольных, комбикормовых и крупяных заводов связана между собой технологическими и транспортными коммуникациями, аспирационными, вентиляционными и воздушными отопительными сетями, переходными галереями, тоннелями, лестничными клетками, шахтами, технологическими проемами и так далее. Поэтому отдельная вспышка взрывоопасной смеси, локальный одиночный взрыв могут развиваться в серию последовательных мощных пылевоздушных взрывов, распространяющихся по производственному оборудованию, сооружениям и помещениям по всему предприятию.

Условия развития и распространения взрывов усугубляются тем, что многие технологические и транспортные магистрали и коммуникации представляют собой каналы и трубопроводы, заполненные в различной степени мелкодисперсным продуктом. В сооружениях, галереях, тоннелях, шахтах, трубопрово-

дах, аспирационных, пневмотранспортных и вентиляционных установках, а также в производственных помещениях скапливаются отложения, россыпи пыли или завалы мелкодисперсных материалов. При появлении внешних возмущений (направленных газовоздушных потоков, ударных волн, вибраций и сотрясений) значительное количество этих мелкодисперсных продуктов переходит в аэрозвесь и воспламеняется горячей смесью или раскаленными газами первичного и следующих за ним взрывов.

Например, при вспышке горящее пылевое облако и продукты сгорания аэрозвеси представляют собой обширный перемещающийся источник воспламенения, который, достигнув взрывоопасных производственных зон, технологического оборудования и сооружений, вызывает в них пылевой взрыв. Образующиеся при вспышке свободно расширяющиеся высокотемпературные газы способны переводить во взвешенное состояние отложения пыли, скопившиеся на расположенных вблизи участках, строительных конструкциях и оборудовании, и воспламенять их, что приводит к взрыву во всем объеме производственного помещения. Аналогичным образом создается и воспламеняется пылевоздушная смесь при локальном взрыве, если через какие-либо отверстия или щели происходит выброс продуктов взрыва и пламени в помещение, где есть отложения пыли или мелкодисперсного продукта. К такому результату приводят ударные волны, пламя и газообразные продукты взрыва, образующиеся при разрушении какого-либо технологического аппарата, бункера или силоса вследствие возникновения в нем одиночного пылевоздушного взрыва.

Таким образом, основными условиями, обуславливающими возможность развития и распространения пылевоздушного взрыва по производственным утечкам и переход отдельных вспышек, локальных и одиночных взрывов в серию мощных пылевоздушных взрывов, являются:

- повышенная запыленность производственных и вспомогательных помещений;
- наличие развитой связи между технологическим оборудованием, сооружениями, помещениями и зданиями;
- присутствие мелкодисперсного продукта или пыли в оборудовании, магистралах и коммуникациях, связывающих между собой различные оборудование и производственные участки.

Направления распространения и развития пылевоздушных взрывов на предприятиях по хранению и переработке зерна определяются возможными для этих предприятий путями распространения продуктов взрыва и ударных волн, а также транспортными и технологическими маршрутами, по которым могут перемещаться горящие или тлеющие продукты. Анализ аварий, связанных с пылевоздушными взрывами, показывает, что в большинстве случаев место возникновения первоначального взрыва или вспышки – технологическое, транспортное или аспирационное оборудование, а также силосы и оперативные бункера. Первоначальная вспышка, возникшая непосредственно в производственном помещении, происходит несколько реже.

Наиболее характерно начало взрыва, при котором воспламенение аэрозвеси происходит в замкнутом объеме и сопровождается повышением темпе-

ратуры и последующим воспламенением пылевидных продуктов: зерна, мелко-дисперсных компонентов комбикормов или промежуточных продуктов измельчения в трубопроводах и оборудовании. Как следствие цепной реакции горения в ограниченном объеме, процесс горения сопровождается резким повышением давления. Если оборудование снабжено эффективными взрыворазрядными устройствами, герметично, имеет прочный корпус, выдерживающий достаточное давление взрыва, то при срабатывании взрыворазрядных мембран происходит выброс высокотемпературных продуктов горения в атмосферу за пределы здания, и локальный взрыв, как правило, дальнейшего развития внутри оборудования не имеет. Тем не менее, следует учитывать, что даже при срабатывании взрыворазрядных мембран возможно дальнейшее развитие взрыва, если при горении аэровзвеси воспламенен или тлеет транспортируемый или перерабатываемый продукт, а оборудование не остановлено. Горящие или тлеющие частицы, перемещаясь по технологическим коммуникациям, могут вызвать воспламенение аэровзвеси в другом оборудовании, силосе или оперативном бункере. Например, при загорании аэровзвеси пыли в головке норрии и срабатывании взрыворазрядных мембран возможны воспламенение транспортируемого продукта и перенос очага горения в загруженный бункер, в котором в этот момент концентрация пыли всегда выше нижнего концентрационного предела распространения пламени. В итоге происходит взрыв в бункере. К сожалению, опыт показывает, что случаи своевременного останова технологического оборудования при возникновении воспламенения пылевоздушной смеси достаточно редки.

13.11. Варианты развития локального взрыва аэровзвеси

Ранее были показаны варианты развития локальных взрывов в дробилках, норриях и ленточных конвейерах. Остановимся подробнее на описании взрывов в другом, наиболее опасном оборудовании: силосах (бункерах), системах аспирации, пневмотранспорта и вентиляции, а также вальцовых станках, цепных конвейерах и производственных помещениях.

13.11.1. Взрыв в силосе

Приводит к тяжелым последствиям, так как при этом часто разрушаются боковые стенки, перекрытия, деформируется и разрывается под действием давления взрыва выпускной конус. При этом возможны формирование ударной волны и выброс значительных объемов горячей смеси, продуктов взрывного горения в над- и подсилосный этажи. При взрыве пылевоздушной, газовой и гибридной смесей в замкнутом объеме (технологическом оборудовании, трубопроводах аспирации и пневмотранспорта, силосах, бункерах) и разрушении конструкции данных элементов формируются направленные газовойдушные потоки и ударные волны, которые распространяются далее по производственным помещениям, лестничной клетке, шахте лифта и так далее. Воздушная ударная волна может вызвать дополнительные разрушения строительных конструкций – деформацию или разрушение стен здания, лестничной клетки и

шахты лифта, разрушение перекрытий здания, торцевых стен над- и подсилосного помещений, перегородок, дверей, а также повреждение или разрушение самотеков, воздухопроводов, труб вентиляции.

Взрыв в силосе может произойти в следующих случаях:

- при его загрузке или очистке в процессе попадания источника зажигания (очага самовозгорания, тлеющего продукта, искры от электро- и газосварки и так далее);
- при загрузке и воспламенении аэровзвеси продуктами взрыва, происшедшего в соединенном с ним оборудовании или смежном силосе;
- при сдуве пыли со стенок струей продуктов взрывного горения от взрыва, происшедшего вне силоса, например, в норрии, самотеке, аспирационном трубопроводе или соседнем силосе, и последующем воспламенении аэровзвеси подошедшем фронтом пламени;
- при взрыве в норрии, проходящей через силос, и ее разгерметизации;
- при самовозгорании сырья, скоплении в нем горючих газов и образовании взрывоопасной газозвушной или гибридной смеси;
- при выпуске продукта, обрушении свода, если в нем есть очаг самовозгорания (тления).

Разрушающее действие взрыва многократно увеличивается, если оборудование соединено между собой вентиляционными отверстиями, расположенными в верхней части непосредственно под плитами перекрытий. Через эти отверстия пламя и продукты горения проходят из силоса, где произошел первый взрыв, в смежные силосы, вызывая серию пылевоздушных взрывов, в том случае, если в них не поступает продукт, но есть отложения пыли, что, к сожалению, объективно является вполне обычным делом. Это относится к щелям между стенками силосов и перекрытиями, не заделанными при строительстве. Так, при аварии на одном из комбикормовых заводов были вскрыты или повреждены надсилосные перекрытия практически всех силосов, так как они объединялись между собой вентиляционными отверстиями.

Большая опасность развития взрыва возникает в случае соединения группы силосов между собой загрузочными перепускными отверстиями, которые обычно размещают равномерно по всей высоте силосов. При взрыве в одном силосе происходит одновременно взрыв большой разрушительной силы в секции, состоящей из четырех или шести силосов. Так, при взрыве в одном из силосов, вызванном обрушением свода горящего подсолнечника, одновременно произошел взрыв в трех других силосах, соединенных между собой перепускными отверстиями. В результате мощность взрыва была такой, что полностью разрушена надсилосная галерея, несмотря на наличие остекления, соответствующего нормам ($0,03 \text{ м}^2$ на 1 м^3 защищаемого объема), сломаны перекрытия, разрушены боковые стенки силосов, повреждены силосы, примыкающие к взорвавшимся.

При взрыве в силосе воздействию пламени и повышенного давления продуктов горения подвергаются также непосредственно соединенные с ним норрии, цепные конвейеры и другое оборудование. В норриях или цепных конвейерах возможен как дополнительный взрыв аэровзвеси в их объеме, так и дефор-

мация и разрушение их корпусов, обрыв норийных лент в результате воздействия высокого давления и динамического напора газов из смежного оборудования, в котором произошел взрыв.

Разрушающее действие взрыва усиливается в случае прохождения норий через группы силосов (бункеров), расположенных на различных отметках по высоте здания. Например, при взрыве в башмаке нории одного из элеваторов была деформирована и разорвана норийная труба. Далее продукты горения прошли через норию в надвесовой и надсепараторной бункера, что привело к взрыву в них и полному разрушению верхней части рабочего здания элеватора. Проход норий через силосы и бункера допустим только в случае гарантии прочности и герметичности норийных труб при взрыве как внутри нории, так и вне ее. Такая гарантия, в значительной мере, обеспечивается нориями с круглыми норийными трубами, однако их применение пока не нашло широкой промышленной апробации.

13.11.2. Взрыв в системах аспирации, пневмотранспорта и вентиляции

Взрывы в системах аспирации происходят при воспламенении отложений пыли в трубопроводах, фильтрах или циклонах во время проведения огневых работ на оборудовании, которое не остановлено или не очищено от пыли, попадании тлеющих частиц из аспирируемого технологического оборудования, биении лопаток вентилятора о корпус и так далее. При взрыве в системе аспирации происходит деформация и разрушение трубопроводов, разрыв циклонов, деформация и разрушение корпусов вентиляторов и корпусов рукавных фильтров. Все это сопровождается выбросом пыли, горячей аэрозвеси, пламени и продуктов взрывного горения в помещение. При взрыве в дробилке или головке нории возможен взрыв в бункере, аспирируемом той же сетью. Такой вариант развития взрыва часто встречается при возникновении первичного взрыва в технологическом оборудовании. Взрыв большой разрушительной силы возможен при установке в системе аспирации в качестве пылеулавливающих устройств пылеосадочных камер или пылевых шахт. Картина взрыва и характер разрушений будут аналогичными описанным выше при взрыве в силосах. Так как шахта соединяет все аспирационные сети, то при взрыве в ней возможно распространение пламени по всему аспирируемому оборудованию. Повторные многочисленные взрывы в оборудовании в этом случае неизбежны. Так, например, при взрыве в пылевой шахте мельничного элеватора была полностью разрушена одна стена рабочего здания, повреждено оборудование, поэтому элеватор был выведен из строя на продолжительный срок. Наиболее опасны моменты пуска и остановки вентиляторов, так как при этом имеет место нестационарный режим течения воздуха, приводящий к завихрению отложений пыли в трубопроводах и аспирационном оборудовании.

Здесь вполне уместно привести еще один пример из практики, характерной для настоящего момента. В последнее время стало едва ли не самым модным оборудовать циклоны-пылеотделители герметичными пылевыми камерами и исключить при этом шлюзовые затворы. С одной стороны, решается извечная

проблема присосов в аспирационных и пневмотранспортных установках. Однако, с другой стороны, фактически циклон из рядового неопасного оборудования превращается в пылесадочную камеру. Уже зафиксированы случаи, когда при взрыве в аспирационной сети или в аспирируемом оборудовании и достижении продуктов горения циклона в последнем происходит столь мощный взрыв, что разрушение, последующий выброс значительного объема пыли и дальнейшее развитие взрыва при установке циклона внутри помещения практически неизбежны. Для повышения взрывобезопасности аспирационных сетей необходимо учитывать дополнительные требования, направленные на предотвращение мощных многоточечных взрывов. Не следует объединять одной сетью оборудование, опасное с точки зрения возникновения взрыва (нории, вальцевые станки, дробилки и другие машины ударного действия), и другое оборудование, имеющее значительные свободные объемы (бункера, весы, смесители и так далее). Нельзя аспирировать одной сетью оборудование различных технологических линий. Число точек отсоса должно быть сокращено до минимума (принцип разукрупнения аспирационной сети).

Аварийная ситуация может возникнуть в системе пневмотранспорта. Например, взрыв на одном из мукомольных заводов начал свое развитие при вспышке азровзвеси в пылесадочной камере, установленной после вентилятора высокого давления. Причиной взрыва стало разрушение подшипника вентилятора, биение ротора о крышку и интенсивное искрообразование. Последовательность установки воздуходувной машины и пылеотделительных устройств во всасывающих пневмотранспортных системах весьма важна для взрывобезопасности, так как при правильной установке создаваемое воздуходувной машиной разряжение как бы направляет энергию взрыва, возникшего в воздуходувке, в сторону, противоположную к пылеотделителю, то есть в атмосферу. Однако при взрыве в другом оборудовании пневмотранспортной или аспирационной установки взрывная волна распространяется во все стороны, при этом величина создаваемого воздуходувной машиной давления или разряжения абсолютно недостаточна для сдерживания и направления в нужное русло энергии взрыва. И еще один пример из практики. В настоящее время зачастую разгрузка материала в нагнетающих пневмотранспортных установках осуществляется по принципу «без циклона-разгрузителя», то есть непосредственно в бункер. Воздух, поступающий в бункер вместе с продуктом, вытесняется из него через рукавный фильтр, врезанный в перекрытие. Поэтому при каждом возгорании как в бункере, так и в пневмотранспортной установке взрывной волне обеспечен практически свободный проход в любом направлении. Так, например, на одном из предприятий произошел взрыв со значительными разрушениями склада бестарного хранения. Из основного производства в склад продукт перемещался с помощью нагнетающей разветвленной пневмоустановки, выполненной на основе поршневого компрессора. Неисправность маслоотделителя компрессора привела к накоплению в ресивере масла, его отложению в трубопроводе, повышению температуры нагнетаемого воздуха, насыщению его маслом. Высокая температура вызвала вспышку масляных отложений, которая мгновенно переместилась по материалопроводу в бункер и спровоцировала в нем

мощный взрыв полученной гибридной (пылевоздушной с добавлением масла) смеси. Если бы разгрузка продукта осуществлялась через разгрузитель, укомплектованный шлюзовым затвором, то взрыва можно было бы избежать, так как шлюзовые затворы способны выполнять функции пламягасителя.

Приточная вентиляция (воздушное отопление) может являться естественным путем распространения взрыва из одного помещения в другое. Так, например, при использовании подпора воздуха в тамбур-шлюзах этот вид приточной вентиляции, по сути, нивелирует саму идею установки тамбуров как конструкций, предотвращающих распространение взрыва из одного помещения в другое. С одной стороны, применение подпора в тамбур-шлюзах вынуждает выполнять дверной проем открывающимся наружу, а не вовнутрь опасного производственного помещения, так как при обратной (правильной) установке двери давление подпора будет постоянно ее открывать. Применение каких-либо самозакрывающихся устройств в этом случае неэффективно, так как их усилия, как правило, недостаточно, а дополнительное усилие данных устройств приведет к невозможности свободного прохода персонала. Однако, с другой стороны, при взрыве в опасном производственном помещении (категория «Б») мощности взрывной волны, как правило, вполне хватает, чтобы не только распахнуть дверь тамбура со стороны данного помещения, несмотря на противодействие, но и проникнуть по вентиляционным каналам системы подпора в другое помещение.

13.11.3. Взрыв в вальцовом станке

Ранее уже отмечалась высокая взрывоопасность вальцовых станков. Взрыв в станке может быть вызван попаданием в него металлического предмета, перекосом вальцов, разрядом статического электричества в продукте и другими техническими неисправностями станка. При взрыве в вальцовом станке, работающем вхолостую, пламя и продукты взрывного горения проходят по самотекам в нории, бункера и другое оборудование, вызывая повторные взрывы большой разрушительной силы. Горящие или тлеющие частицы пыли могут попасть в зону отсоса аспирации станка и пройти в аспирационную сеть, вызвав взрывы как в оборудовании аспирации, так и в технологическом оборудовании, с которым вальцовый станок объединен общей аспирационной сетью. В случае использования в размольном отделении пневмотранспорта взрывная волна из вальцового станка по материалопроводам перемещается в разгрузители, воздуходувные машины и, при взрывах большой силы, в производственные помещения.

13.11.4. Взрыв в цепных и винтовых конвейерах

Воспламенение и взрыв транспортируемых мелкодисперсных продуктов возможны при перегреве подшипников, разрыве цепи, трении цепи (винта) о корпус, вызывающих местный нагрев части корпуса и последующее загорание продукта. При взрыве в конвейерах деформируется крышка, продукты горения могут быть выброшены в производственное помещение, а тлеющий продукт может пройти далее по технологической цепочке, вызвав последующие взрывы

в оборудовании и бункерах. Однако взрыв в конвейерах – это достаточно редкое явление. Более опасен случай подпора продукта, в результате которого, при отсутствии датчиков подпора или сливных клапанов, весьма вероятно возникновение очагов тления и последующее попадание тлеющего продукта в другое оборудование (нории, бункера и т. д.).

13.11.5. Взрыв в производственном помещении

Как уже не раз отмечалось, отложения пыли на оборудовании и строительных конструкциях создают предпосылки для возникновения взрыва в объеме всего производственного помещения при выбросе продуктов горения из оборудования или при прохождении по помещению ударной волны. Распределение взрыва по производственным помещениям происходит по следующим основным направлениям:

- через отверстия в междуэтажных перекрытиях и монтажные проемы взрывная волна, пламя и продукты взрывного горения проходят в смежные помещения, переводя во взвешенное состояние отложения пыли с последующим воспламенением образовавшейся аэровзвеси;

- через открытые люки продукты горения и пламя попадают в бункера и силосы, сдувая отложения пыли со стенок, что приводит к взрыву образующейся аэровзвеси. Если при этом происходит загрузка продукта в силос или бункер, вероятность взрыва в них возрастает;

- через дверные проемы при неправильно выполненных тамбур-шлюзах;

- через вентиляционные шахты;

- через лестничные клетки и лифтовые шахты.

При повышении давления в помещении в результате взрыва происходит разрушение и срыв оборудования, самотечных труб и аспирационных трубопроводов; при этом может произойти выброс в помещение пылевидных продуктов и последующий взрыв. Разрушение перегородок или перекрытий при взрыве приводит к выбросу пламени в смежные помещения и последующему взрыву при наличии в них отложений пыли, завалов и россыпи пылевидных продуктов. При этом процесс может носить цепной характер и сопровождаться интенсивным выбросом пламени из здания. При взрыве в производственных помещениях практически во всех случаях пламя и продукты взрывного горения выбрасываются на лестничную клетку, связывающую между собой производственные помещения, расположенные на двух этажах. Наличие отложений пыли может привести к взрывам по всей лестничной клетке и распространению взрывов в другие помещения здания.

Разрушение перекрытий силосов, сброс крышек оборудования, деформация шахт лифтов возможны без взрыва внутри них в результате повышения давления при взрыве в надсилосном или другом производственном помещении. Давление в надсилосном помещении при разрушении стен или кровли резко сбрасывается, в то время как перекрытие силоса находится под воздействием избыточного остаточного давления внутри силоса. Если это остаточное давление выше разрушающего, то происходит сброс, деформация или полное разру-

шение перекрытия. Так, например, при взрыве в надсилосном этаже склада сырья и готовой продукции на одном из комбикормовых заводов за счет повышения давления было повреждено перекрытие пустого чистого силоса, в котором не обнаружено никаких следов нагара. Такой же эффект наблюдали при взрывах на лестничной клетке при аварии на некоторых элеваторах и комбикормовых заводах. Днище кабины лифта, обшивка лифтовой шахты и пол образовали замкнутое пространство, при котором при взрыве была создана зона высокого давления за счет проникновения в нее продуктов сгорания через зазоры между кабиной и стенками шахты. В результате резкого сброса давления в лестничной клетке при ее деформации и разрушении избыточным давлением была подброшена вверх кабина лифта и деформирована обшивка шахты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем учебном пособии рассмотрены современные научные представления о физико-химических основах горения, самовоспламенения, взрывов. Изложены виды горения, различные категории горения и виды взрывов, основные свойства пыли, показатели пожарной опасности технологических сред.

Учебное пособие позволит более осмысленно и творчески изучать и выбирать способы предотвращения, локализации и ликвидации аварий на предприятиях, окажет неоценимую помощь в подготовке курсовых работ, дипломном проектировании, обучении в аспирантуре, применении и создании новых способов и технических решений при последующей практической инженерной и научной деятельности.

14. РЕКОМЕНДУЕМЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Что такое «горение», «пожар», «самовозгорание»? Какие противоречия с практикой обнаружены в пиритной, бактериальной и фенольной теориях (гипотезах)?
2. Чем отличаются однородные и неоднородные горючие системы, гомогенное и гетерогенное горение?
3. Диффузионное пламя. Строение ламинарного диффузионного пламени.
4. Расход воздуха на горение. Продукты сгорания. Что представляет из себя дым?
5. Теплота сгорания. Температура горения. Оценка горючих веществ по их пределам.
6. Виды горения метановоздушных смесей.
7. Механизм образования и распространения волны горения. Схема распространения и структура волны горения.
8. Критические условия воспламенения (зажигания) горючей смеси.
9. Критические явления: самовоспламенение, зажигание и концентрационные пределы распространения пламени. Есть ли различие и в чем оно состоит?
10. Перекисная теория окисления. Предположения А.Н. Баха и К. Энглера о переходе молекулярного кислорода в активное состояние с образованием би-радикала. Пояснить.
11. Что такое пожарная опасность? Какие материалы относятся к пожароопасным?
12. Горючие, легковоспламеняющиеся, трудновоспламеняющиеся, трудногорючие и негорючие вещества, материалы, смеси, изделия. Дать определение этим веществам.
13. Какое учение называют химической кинетикой? Влияние концентрации вещества и температуры на скорость химических реакций.
14. Влияние посторонних веществ на скорость химических реакций. Катализаторы и ингибиторы, дать им характеристику.
15. Что называют цепными реакциями? Нарисовать схему неразветвляющейся и разветвляющейся цепной реакции.
16. Какие процессы называют самовоспламенением? Тепловое и цепное самовоспламенение. Дать определение.
17. Температура самовоспламенения. Период индукции самовоспламенения.
18. Тепловое самовозгорание. Способность масел и жиров к самовозгоранию. Условия их самовозгорания. Какие вещества являются катализаторами для самовозгорания масел?
19. Причины самовозгорания углей (каменных, бурых). Условия возникновения самовозгорания угля в шахтах.
20. Условия предотвращения самовозгорания угля в штабелях при хранении.
21. Дефлаграционное горение, фронт пламени. Дать определение этим

понятиям.

22. Виды горения газовых смесей. Механизм образования и распространения волны горения горючей газовой смеси.

23. Горение жидкостей. Чем оно характеризуется?

24. Температура вспышки. Температурные пределы воспламенения. Дать определения.

25. Деление легковоспламеняющихся жидкостей на три разряда. Скорость горения жидкостей в резервуарах. Возможно ли самотушение и каковы его условия?

26. Скорость распространения пламени: линейная, нормальная, максимальная, детонационная. Отличительные особенности детонации.

27. Определение взрыва. Специальные и случайные взрывы.

28. Источники энергии химических взрывов.

29. Энергия физических взрывов. Потенциально опасные вещества, дать определение.

30. Воздушная, водная и сейсмозрывная волны. Зоны действия ударной волны.

31. Концентрационные пределы взрываемости метана и сложных метановодородовоздушных сред.

32. Флегматизаторы метановоздушных сред. Хладоны, концентрация их для флегматизации газовых метановоздушных сред.

33. Ингибирующие огнетушащие вещества. Комбинированные составы. Что такое «синергизм»?

34. Механизм огнетушащего действия комбинированных составов.

35. Способы предупреждения взрывов угольной пыли. Три группы предупреждения взрывов пыли.

36. Механизм действия флегматизаторов на взрывчатость пылевоздушных смесей.

37. Предупреждение взрывов пылевоздушных смесей с помощью ингибиторов.

38. Три механизма действия сланцевых и водных заслонов: тепловой, кинематический и аэродинамический. Пояснить.

39. Локализация взрывов газовой смеси и газопылевой смеси.

40. Теория горения аэрозвесей. Скорость распространения фронта пламени.

41. Пределы воспламенения аэрозвесей. Условия, необходимые для быстрого протекания реакции горения.

42. Влияние влажности воздуха и пыли, зольности и дисперсности пыли на воспламенение и распространение пламени.

43. Фазы горения древесины. Температура воспламенения древесины.

44. Взрывоопасные и пожароопасные классы пыли в зависимости от величины нижнего концентрированного предела воспламенения.

45. Катализаторы и ингибиторы. Наиболее эффективные ингибиторы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бах, А.Н. О роли перекисей в процессах медленного окисления / А.Н. Бах // Журнал русского физико-химического общества. С.Петербург. – 1897. – № 29. – Вып. 6.
2. Бесчастнов, М.В. Взрывобезопасность и противоаварийная защита химико-технологических процессов / М.В. Бесчастнов. – М.: Химия, 1983.
3. Бесчастнов, М.В. Промышленные взрывы. Оценка и предупреждение / М.В. Бесчастнов. – М.: Химия, 1991.
4. Бондарь, В.А. Электрооборудование для взрывоопасных и пожароопасных зон производств различных отраслей промышленности: учебное пособие / В.А. Бондарь. – М.: ООО «Издательство Пожнаука», 2008.
5. Взрывчатые явления. Оценка и последствия. – М.: Мир, 1986.
6. Демидов, П.Г. Горение и свойства горючих веществ / П.Г. Демидов, В.А. Шандыба, П.П. Щеглов. – М.: Химия, 1973.
7. Зельдович, Я.Б. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений / Я.Б. Зельдович, Ю.П. Райзер. – М.: Наука, 1966.
8. Корольченко, А.Я. Процессы горения и взрыва / А.Я. Корольченко. – М.: Пожнаука, 2007.
9. Ксандопуло, Г.И. Химия газофазного горения / Г.И. Ксандопуло, А.И. Дубинин. – М.: Наука, 1987.
10. Льюис, Б. Горение, пламя и взрывы в газах. Пер. с нем. / Б. Льюис, Г. Эльбе. – М.: Мир, 1968.
11. Математическая теория горения и взрыва / Я.Б. Зельдович, Г.И. Баренблатт, В.Б. Либрович, Г.М. Махвиладзе. – М.: Наука, 1980.
12. Налбандян, А.Б. Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений / А.Б. Налбандян. – Ереван, 1986.
13. Новожилов, Б.В. Цепное и тепловое пламя / Б.В. Новожилов. – М.: Знание, 1980.
14. Переход горения конденсированных систем во взрыв / А.Ф. Беляев, В.К. Боболев и др. – М.: Наука, 1973.
15. Проблемы химической кинетики. – М., 1979.
16. Розловский, А.И. Взрывобезопасность парогазовых систем в технологических процессах / А.И. Розловский. – М.: Наука, 1973.
17. Семенов, Н.Н. Развитие теории цепных реакций и теплового воспламенения / Н.Н. Семенов. – М., 1969.
18. Семенов, Н.Н. Химическая кинетика и цепные реакции / Н.Н. Семенов. – М., 1966. – 604 с.
19. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов / Г.Б. Манелис, Г.М. Назин, Ю.И. Рубцов, В.А. Струнин. – М.: Наука, 1996.
20. Ударно-волновые явления в конденсированных средах / Г.И. Канель, С.В. Разоренов, А.В. Уткин, В.Е. Фортов. – М.: Янус-К, 1996.
21. Умнов, А.Е. Предупреждение и локализация взрывов в подземных условиях / А.Е. Умнов, А.С. Голик. – М.: Недра, 1990.
22. Хитрин, Л.Н. Физика и химия взрыва: учебное пособие для университетов / Л.Н. Хитрин. – М., 1957.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
1. Основоположники развития теории горения.....	4
2. Общие понятия о горении.....	8
2.1. Виды горения.....	8
2.2. Гомогенное и гетерогенное горение.....	10
2.3. Взрывное горение.....	11
2.4. Детонация.....	12
3. Физико-химические основы горения.....	15
3.1. Расход воздуха на горение.....	18
4. Пламя.....	23
4.1. Формы и особенности диффузионных пламен.....	23
5. Физика, химия горения.....	31
5.1. Агрегатное состояние веществ.....	36
5.2. Источники зажигания.....	38
6. Теории горения.....	42
6.1. Тепловое самовоспламенение.....	42
6.2. Автокаталитически-тепловое самовоспламенение.....	46
6.3. Теория окисления.....	47
6.4. Цепная теория окисления и самовоспламенения.....	48
7. Показатели пожарной опасности технологических сред.....	54
7.1. Номенклатура показателей пожарной опасности технологических сред.....	54
7.2. Характеристика показателей пожарной опасности технологических сред.....	57
8. Общие сведения о взрывных явлениях.....	67
8.1. Основные понятия и определения.....	67
8.2. Закон действующих масс. Понятие о стехиометрических процессах реакций.....	68
9. Взрывчатые вещества и взрывоопасные среды.....	70
9.1. Конденсированные взрывчатые вещества.....	70
9.2. Взрывоопасные парогазовые смеси.....	72
9.3. Перегретые жидкости.....	77
9.4. Сжатые газы.....	77
10. Пылевоздушные смеси.....	79
11. Ядерные, космические и иные виды взрывов.....	83
11.1. Реакция окисления с участием азота.....	85
11.2. Взрывные реакции.....	86
11.3. Химический взрыв.....	87
12. Понятие об ударной волне.....	89
13. Основные свойства пыли.....	92
13.1. Общие положения.....	92
13.2. Понятие о пыли.....	92

13.3. Классификация пыли.....	93
13.4. Дисперсность пыли.....	94
13.5. Действие пыли на организм.....	94
13.6. Коагуляция пыли.....	96
13.7. Электрические свойства пыли.....	97
13.8. Пожаровзрывоопасность пыли.....	98
13.9. Возникновение источника зажигания.....	100
13.10. Развитие взрывов.....	106
13.11. Варианты развития локального взрыва аэровзвеси.....	108
13.11.1. Взрыв в силосе.....	108
13.11.2. Взрыв в системах аспирации, пневмотранспорта и вентиляции.....	110
13.11.3. Взрыв в вальцовом станке.....	112
13.11.4. Взрыв в цепных и винтовых конвейерах.....	112
13.11.5. Взрыв в производственном помещении.....	113
Заключение.....	115
14. Рекомендуемые вопросы для самоподготовки.....	116
Список литературы.....	118

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

Голик Анатолий Степанович
Иванов Юрий Иосифович
Зубарева Вера Андреевна
Токарев Олег Сергеевич

ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

Учебное пособие

Для студентов вузов

Нач. редакции *А.С. Обвинцева*
Редактор *А.В. Проскурина*
Технический редактор *Е.В. Кадочникова*
Художественный редактор *О.В. Оскорбина*

ЛР № 020524 от 02.06.97
Подписано в печать 29.12.11. Формат 60×84^{1/16}
Бумага типографская. Гарнитура Times
Уч.-изд. л. 7,5. Тираж 100 экз.
Заказ № 125

Оригинал-макет изготовлен в редакционно-издательском центре
Кемеровского технологического института пищевой промышленности
650056, г. Кемерово, б-р Строителей, 47

ПЛД № 44-09 от 10.10.99.
Отпечатано в редакционно-издательском центре
Кемеровского технологического института пищевой промышленности
650010, г. Кемерово, ул. Красноармейская, 52