

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО РЫБОЛОВСТВУ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Калининградский государственный технический университет»
Балтийская государственная академия рыбопромыслового флота

С.И. Клячин, канд. техн. наук, профессор

ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

Часть 1

Горение

Учебное пособие
для студентов, обучающихся по направлению подготовки
«Техносферная безопасность»
всех форм обучения

БГАРФ

Калининград
Издательство БГАРФ
2019

УДК 614
К52

Клячин, С.И. Теория горения и взрыва. Часть 1. Горение: учебное пособие / С.И. Клячин. – Калининград: Изд-во БГАРФ, 2019. – 83 с.

В учебном пособии рассмотрены процессы горения с позиций физических и химических законов и явлений. Описаны условия, закономерности и особенности возникновения, распространения горения и выгорания различных горючих систем, веществ и материалов. Определены параметры и характеристики процесса горения, используемые в практике пожарного дела.

Учебное пособие предназначено для изучения дисциплины «Теория горения и взрыва» – обязательной дисциплины базовой части учебного плана бакалавриата по направлению подготовки 20.03.01 «Техносферная безопасность» профиля «Защита в чрезвычайных ситуациях» и раскрывает содержание первой части (первого раздела) дисциплины.

Рис. 9, табл. 8, библиогр. – 6 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Балтийской государственной академии рыбопромыслового флота.

Рецензенты: *Кипер А.В.*, профессор кафедры ракетного вооружения Балтийского военно-морского института им. адмирала Ф.Ф. Ушакова, доктор технических наук, профессор;
Копылов А.А., доцент кафедры «Техносферная безопасность» КГТУ (секция «Защита в чрезвычайных ситуациях» в БГАРФ), кандидат военных наук, доцент.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ	6
1.1. Горение – сложный физико-химический процесс	6
1.2. Условия возникновения, стадии, виды и режимы горения	10
1.2.1. Условия возникновения горения. Пламенное и беспламенное горение	10
1.2.2. Стадии и виды горения	11
1.2.3. Ламинарный и турбулентный режимы горения	14
1.2.4. Дефлаграция и детонация	15
1.3. Окислители, горючие вещества и топлива	16
1.3.1. Окислители	16
1.3.2. Горючие вещества.....	17
1.3.3. Топлива	19
1.4. Продукты горения и дым	20
2. ТЕПЛОТА И ТЕМПЕРАТУРА ГОРЕНИЯ	26
2.1. Теплота горения	26
2.2. Тепловой баланс процесса горения	29
2.3. Температура горения и пожара	30
3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ОСОБЕННОСТИ ВОЗГОРАНИЯ И ГОРЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ	34
3.1. Воспламенение и горение газов и пыли	34
3.1.1. Общие закономерности горения в газовой фазе	34
3.1.2. Горение пыли	35
3.1.3. Скорость распространения пламени при горении газоздушных смесей	36
3.2. Концентрационные пределы воспламенения газоздушных смесей	38
3.2.1. Сущность и определение концентрационных пределов и области воспламенения	38
3.2.2. Факторы, влияющие на область воспламенения	43
3.3. Вспышка, воспламенение и горение горючих жидкостей	46

3.3.1. Особенности горения и воспламенения горючих жидкостей	46
3.3.2. Температурные пределы воспламенения	48
3.4. Горение и выгорание твёрдых веществ	49
3.4.1. Воспламенение твердых веществ и формирование пламени	49
3.4.2. Пиролиз и горение древесины	53
3.4.3. Скорость распространения пламени по поверхности твердых материалов	57
3.4.4. Горение полимерных материалов	61
3.4.5. Горение металлов	63
3.4.6. Количественные параметры выгорания твердых материалов	65
4. САМОВОЗГОРАНИЕ	68
4.1. Тепловое самовоспламенение газоздушных смесей	68
4.1.1. Температура самовоспламенения	68
4.1.2. Условия, влияющие на температуру самовоспламенения	70
4.2. Самовозгорание гетерогенных горючих систем	72
4.2.1. Самонагревание. Виды самовозгорания	72
4.2.2. Самовозгорание твердых органических веществ и пыли	74
4.2.3. Самовозгорание масел и жиров	77
4.2.4. Химическое самовозгорание некоторых веществ	79
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	83

БГАРФ

ВВЕДЕНИЕ

Горение – один из процессов в природе, с которым столкнулся человек и стал его использовать в качестве одной из технологий, определившей развитие цивилизации. В настоящее время горением обеспечивается более 90 % всей потребляемой энергии.

Одновременно с освоением горения человек столкнулся и с пожарами – неконтролируемыми процессами горения, наносящими ущерб. Нередко в неуправляемых условиях горение может вызвать взрыв с еще более опасными последствиями.

Эти обстоятельства определяют важность и актуальность изучения процессов горения и взрывных превращений для обеспечения взрывопожаробезопасности существования человека в современной техно-сфере и продолжения исследований в этой области для обеспечения развития общества.

Учебное пособие предназначено для изучения дисциплины «Теория горения и взрыва» – обязательной дисциплины базовой части учебного плана бакалавриата по направлению подготовки 20.03.01 «Техносферная безопасность» профиля «Защита в чрезвычайных ситуациях» и раскрывает содержание первой части (первого раздела) дисциплины.

В результате изучения дисциплины обучающиеся будут:

- **знать**: физико-механические основы горения и взрывных превращений, методы определения (расчета) основных характеристик горения и взрывных превращений и оценки поражающего действия;
- **уметь**: определять термодинамические параметры реакций горения и взрывных превращений и их физические характеристики;
- **владеть**: понятийно-терминологическим аппаратом в области теории горения и взрыва, методами прогнозирования протекания реакций горения и взрыва, а также оценки возможных последствий.

Дисциплина «Теория горения и взрыва» вместе с некоторыми другими дисциплинами учебного плана способствует формированию следующих **компетенций**: способности к абстрактному и критическому мышлению, исследованию окружающей среды для выявления ее возможностей и ресурсов; способностью к принятию нестандартных решений и разрешению проблемных ситуаций; способностью использовать знания организационных основ безопасности различных производственных процессов в чрезвычайных ситуациях.

1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ

1.1. Горение – сложный физико-химический процесс

Процесс горения как физическое явление изучен достаточно полно, но дать ему единое определение трудно. Все зависит от того, с какой позиции подходить к его изучению – энергетической, теплофизической или химической. Общим во всех определениях является то, что в основе процессов горения лежат быстротекущие экзотермические обратимые окислительно-восстановительные реакции, которые подчиняются законам химической кинетики, химической термодинамики, фундаментальным физическим законам.

Для специалистов, занимающихся прекращением горения на пожаре, инженерно-технической экспертизой по расследованию возникновения, распространения горения и взрыва, можно дать следующее определение процесса горения.

Горение – сложный физико-химический процесс, при котором происходит химическая реакция взаимодействия горючего вещества с окислителем, сопровождающаяся образованием продуктов горения, интенсивным выделением тепла и (в большинстве случаев) световым излучением.

В пожарном деле в определении горения под окислителем подразумевается кислород воздуха, а определение пожара выглядит следующим образом.

Пожар – неконтролируемый процесс горения вне специально-го очага, наносящий ущерб в виде уничтожения материальных ценностей и природы и создающий опасность жизни людей.

Химической составляющей процесса горения является окислительно-восстановительная реакция, протекающая между горючим и окислителем:



где Г – горючее; О – окислитель; ПГ – продукты горения; Q – выделяющаяся тепловая энергия.

Горючие вещества являются восстановителями. Атомы, входящие в их состав, отдают электроны при протекании окислительно-восстановительного процесса.

Восстановителями являются: металлы, водород, углерод, кремний и вещества, имеющие в своей химической формуле избыток атомов этих элементов.

Окислителями, атомы которых принимают электроны, являются: кислород, галогены (хлор, фтор, бром, йод) и, соответственно, вещества, имеющие в своей химической формуле избыток атомов этих элементов.

Продуктами горения являются окислы химических элементов, участвующих в химической реакции.

Для количественного описания горения недостаточно рассматривать этот процесс только в виде конечного уравнения реакции горения, отражающего состав горючей смеси, состав основных продуктов полного сгорания и количество выделившейся тепловой энергии.

Горение любых веществ в том числе углеводородов является чрезвычайно сложным процессом, протекающим через ряд последовательных стадий. При этом образуются многочисленные более или менее стойкие промежуточные продукты. Для того чтобы выявить, через какие промежуточные стадии протекает сгорание углеводородов, было выполнено много наблюдений в условиях медленного окисления (при низких температурах или разбавлении горючих газов инертными газами). В составе продуктов окисления содержатся CO , CO_2 , H_2O , спирты, альдегиды, кислоты, сложные эфиры, кетоны и ряд нестойких перекисей различного состава. Кроме того, доказано присутствие различных короткоживущих радикалов.

Для объяснения сложных процессов окисления различных видов топлива предложена **пероксидная теория**.

Согласно этой теории молекулы кислорода перед вступлением в реакцию должны активироваться. Они либо распадаются на отдельные атомы, обладающие высокой реакционной способностью, либо присоединяются к окисляемому веществу, образуя перекисные соединения – пероксиды.

При нагревании и механических воздействиях они легко распадаются с образованием радикалов. Образующиеся при распаде перекисей радикалы являются активными центрами реакции окисления.

Таким образом, пероксидная теория позволяет уяснить механизм окислительного действия кислорода в начальной стадии окисления, однако эта теория не в состоянии объяснить некоторые особенности процесса окисления, например, существование индукционного периода, предшествующего видимой реакции окисления, резкое действие следов примесей на скорость процесса и др.

Эти особенности процесса окисления объяснены **теорией цепных реакций**.

С этой точки зрения процессы горения – это радикально цепные реакции.

Цепными называются реакции, протекающие через ряд промежуточных стадий, в которых образуются соединения, обладающие избыточной энергией, необходимой для дальнейшего развития последующих быстропротекающих реакций. Эти частицы, обладающие избыточной энергией, называются *радикалами*. Активный радикал может представлять собой атом, молекулу или группу молекул. Иными словами, *цепными* называются такие реакции, при которых наблюдается регенерация активных частиц. Они могут быть разветвляющимися и неразветвляющимися.

С точки зрения теории цепных реакций процесс горения поддерживается лавинообразным нарастанием количества радикалов в реакционной смеси и прекратится лишь после израсходования одного из основных реагентов.

Процесс горения недостаточно рассматривать только с позиций описания химической реакции.

Более полное представление о процессах воспламенения, распространения пламени, условиях прекращения горения и многих других явлениях, сопровождающих горение (например, взрыв), можно получить при рассмотрении процессов с позиций **молекулярно-кинетической теории** – законов химической кинетики, термодинамики.

Взаимодействие между молекулами горючего и окислителя, как и при любой химической реакции, возможно только при их активных соударениях, способных привести к разрыву существующих в молекуле связей, перераспределению атомов и т. д. Следовательно, химической реакции взаимодействия горючего с окислителем должен предшествовать процесс смешения горючего с окисли-

телем и физический акт сближения молекул реагирующих веществ до расстояния радиусов реагирующих молекул.

Молекулы, которые при соударении с другими молекулами способны вступать в реакцию, должны находиться в возбужденном состоянии. По своей природе такое возбуждение может быть *химическим* – при наличии у атомов или молекул вещества свободных валентностей (радикалов) или *физическим*, когда в результате медленного нагревания газа часть молекул приобретает кинетическую энергию выше критического значения. Молекулы, обладающие необходимым запасом энергии, достаточным для разрыва или ослабления связей, являются активными центрами химических реакций.

Разность между средним уровнем запаса энергии молекул в возбужденном состоянии и средним уровнем энергии неактивных молекул называется энергией активации.

Чем выше ее значение, тем труднее вступают в реакцию компоненты реакционной смеси. Поэтому ее величина является косвенным показателем степени пожарной опасности вещества.

Характерно, что энергия активации необходима не только в эндотермических реакциях, когда она расходуется на создание новых, более устойчивых связей в молекулах, но и при экзотермических реакциях, когда молекулы переходят из неустойчивого состояния в более устойчивое с выделением большого количества энергии, как это бывает при горении. Для того чтобы началось выделение энергии от взаимодействия реагентов, необходимо сначала ее затратить. Энергия расходуется на ослабление или разрыв существующих связей в молекулах горючего и окислителя, чтобы они вступили в химическое взаимодействие. Вследствие этого взаимодействия выделится количество энергии, значительно превышающее энергию, затраченную на активацию молекул горючего и окислителя. В дальнейшем этот процесс поддерживается самопроизвольно, за счет передачи части тепловой энергии, выделившийся в результате реакции горения, новым молекулам горючего и окислителя.

1.2. Условия возникновения, стадии, виды и режимы горения

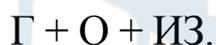
1.2.1. Условия возникновения горения. Пламенное и беспламенное горение

Главными условиями возникновения горения являются:

1. Наличие горючей смеси, т. е. определённое сочетание горючего вещества с окислителем.

2. Инициация реакции между горючим и окислителем.

В пожарном деле эти условия называются «Треугольником пожара», который определяется как одновременное наличие вне контроля горючего, окислителя и источника зажигания:



Если горение инициировано нагревом горючей смеси до определённой температуры, то возникновение горения называется самовозгоранием (самовоспламенением), если инициировано внешним источником энергии, то речь идёт о зажигании.

В подавляющем большинстве случаев горение сопровождается световым излучением.

Область газообразной среды, в которой интенсивная экзотермическая химическая реакция вызывает свечение и тепловыделение, называется *пламенем*. А внешнее проявление пламени называется *огнём*.

При горении твёрдых веществ наличие пламени необязательно. Один из видов горения твёрдых веществ – *тление* (беспламенное горение), при котором химическая реакция протекает медленно, тепловыделение слабое, свечение красного цвета может быть и незаметным.

Пламенное горение большинства видов минеральных горючих веществ в воздушной среде возможно при содержании кислорода в зоне пожара не менее 14 % по объёму, а тление возможно уже при 6 %.

Состав и наличие примесей в горючих веществах влияют на цвет пламени. Так, природный газ (в составе до 95 % метана),

по аналогии с жидкими углеводородами, горит желтоватым пламенем, аммиак – бледно-желтым, сероводород – голубым пламенем.

В практике пиротехники используются добавки солей металлов, дающих разное свечение пламени:

- соли натрия дают желтое свечение;
- соли меди – интенсивно-зелёное;
- соли стронция – ярко-красное;
- соли калия – фиолетовое;
- соли бария – желто-зеленое.

Важной особенностью, влияющей на изменение цвета пламени в условиях пожара, является не только концентрация кислорода в горячей смеси, но и температура нагрева горючих веществ и материалов. Экспериментальные данные показали, что при горении древесины, фракций нефти, пламя меняет цвет и окраску в зависимости от температуры пламени (°С) следующим образом: 482 °С – слабо-красный, 566 °С – кроваво-красный, 635 °С – темно-вишневый, 677 °С – средне-вишневый, 746 °С – светло-вишневый.

1.2.2. Стадии и виды горения

Горючее вещество и окислитель составляют горючую систему.

Химически однородными (гомогенными) называют горючие системы, в которых горючее вещество и окислитель равномерно перемешаны. Это смеси горючих газов, паров или пыли с воздухом. Горение таких смесей называют ***гомогенным***.

Химически неоднородными (гетерогенными) называется горючие смеси, в которых горючее вещество и окислитель имеют поверхность раздела (твёрдое вещество, жидкость). Горение на поверхности таких веществ, принято называть ***гетерогенным***.

В процессе горения наблюдаются две стадии:

Первая стадия – создание молекулярного контакта между горючим и окислителем (физическая стадия).

Вторая стадия – взаимодействие молекул с образованием продуктов реакции (химическая стадия), происходящее только при условии достижения молекулами активного состояния, за счёт их нагревания.

Время τ_r полного сгорания единицы массы любого вещества складывается из времени τ_ϕ возникновения физического контакта между горючим веществом и кислородом воздуха и времени τ_x протекания химической реакции горения, то есть

$$\tau_r = \tau_\phi + \tau_x. \quad (1.2)$$

В случае гомогенного горения τ_ϕ является временем смесеобразования, а при гетерогенном горении – временем диффузии кислорода из воздуха к поверхности горения.

В зависимости от соотношения τ_ϕ и τ_x различают диффузионное и кинетическое горение. Если время $\tau_\phi \gg \tau_x$, то горение называется *диффузионным*, а если время $\tau_\phi \ll \tau_x$, то горение называют *кинетическим*.

Диффузионное горение наблюдается при горении химически неоднородных горючих систем, а кинетическое – при горении химически однородных горючих систем, в которых молекулы кислорода равномерно перемешаны с молекулами горючего вещества, и не затрачивается время на смесеобразование.

Если продолжительность химической реакции и физической стадии соизмеримы, то горение протекает в так называемой промежуточной области, где на скорость горения влияют как химические, так и физические факторы.

Наличие того или иного режима горения определяет время сгорания горючего вещества. Обозначим время сгорания горючей смеси τ_r , время контакта между горючим веществом и окислителем (кислородом) – τ_k , время протекания самой химической реакции – τ_x . Тогда полное время сгорания горючей смеси τ_r будет складываться из времени, необходимого для возникновения контакта между горючим веществом и окислителем τ_k и времени, в течение которого протекает сама химическая реакция τ_x :

$$\tau_r = \tau_k + \tau_x. \quad (1.3)$$

В зависимости от соотношения этих двух слагаемых в уравнении (1.3) различают горение кинетическое и диффузионное. При горении твердых горючих веществ, время, необходимое для проникновения (диффузии) кислорода к поверхности вещества, гораз-

до больше времени самой химической реакции, $\tau_k \gg \tau_x$. Поэтому общая скорость горения полностью определяется скоростью диффузии кислорода к горючему веществу. Горение таких веществ наиболее часто встречается в практике и является **диффузионным**. В этом случае говорят, что процесс горения протекает в диффузионной области или диффузионном режиме, при этом общее время горения практически можно рассматривать как: $\tau_r \approx \tau_x$. Это означает, что процесс горения определяется в основном диффузией кислорода к горючему веществу.

Горение, скорость которого определяется скоростью химической реакции, является **кинетическим**. Необходимым условием для кинетического горения является преобладание τ_x над τ_k , т. е. $\tau_x \gg \tau_k$. В этом случае можно принять $\tau_r \approx \tau_x$ и считать, что процесс горения протекает в кинетической области или кинетическом режиме. В таком режиме горят однородные горючие системы, в которых молекулы кислорода хорошо перемешаны с молекулами горючего вещества и не затрачивается время на смесеобразование. Так как скорость химической реакции при высокой температуре велика, горение таких смесей может происходить мгновенно и носить характер взрыва.

Горение предварительно равномерно перемешанных газо- или паровоздушных смесей всегда протекает в кинетическом режиме, так как смесь горючего с окислителем (равномерная на молекулярном уровне смешения) существует еще до момента её воспламенения, и суммарная скорость процесса горения лимитируется только скоростью химических реакций окисления и скоростью перемешивания зоны реакций горения по горючей смеси. Если горение такой газовой смеси происходит в замкнутом или ограниченном объеме, оно воспринимается как взрыв, так как энергия, выделяющаяся при сгорании смеси, не успевает отводиться за пределы рассматриваемого объема, давление возрастает и может привести к разрушению конструкции.

Примером спокойного кинетического горения является горение газовой смеси на конфорках кухонной газовой плиты, когда смесь хорошо подготовлена и пламя имеет равномерную сине-голубую окраску (без желтых или красноватых оконечностей языков пламени). Появление желто-оранжевых зон в пламени – признак недостатка воздуха, плохого смешения, образования про-

дуктов неполного сгорания, в том числе светящихся желтым светом сажистых частиц. Также кинетическим горением является сгорание метана в устье газового факела. При истечении метана под большим давлением смешивание его с воздухом перед факелом пламени будет столь интенсивным и равномерным, что пламя будет почти полностью кинетическим.

Примером диффузионного горения является горение фонтанирующей нефти, горение при пожарах в резервуарах с легковоспламеняющимися жидкостями (ЛВЖ), горючими жидкостями или штабелей древесины.

1.2.3. Ламинарный и турбулентный режимы горения

В зависимости от газодинамического состояния горючей смеси, а именно характера потока горючей смеси и окислителя, различают *ламинарный* и *турбулентный* режимы горения.

Газодинамическое состояние характеризуется интенсивностью поступления в зону реакции горючей смеси.

Ламинарный режим горения характеризуется спокойным поступлением в зону горения компонентов горючей смеси. При таком режиме горения наблюдается плавный переход от зоны смешения в зоне горения и далее – к зоне формирования потока продуктов горения. Зона горения представляет собой тонкий слой, в котором протекает непосредственно горение. В этом слое возникают диффузионные процессы: соприкосновение слоев воздуха и горючего.

При ***турбулентном режиме горения*** компоненты горючей смеси поступают в зону горения бурно, образуя завихрения. Такой режим характерен для горения газов.

Под турбулентностью следует понимать поступление газоздушных смесей из емкостей или аппаратов с большой скоростью движения газового потока. При таком режиме происходит интенсивное перемешивание горючих газов.

На рис. 1.1 показаны режимы ламинарного и турбулентного горения паровоздушной горючей смеси. Зона горения при ламинарном режиме имеет четкую границу ($\delta_{\text{лам}}$); при турбулентном режиме зона горения размыта ($\delta_{\text{т}}$).

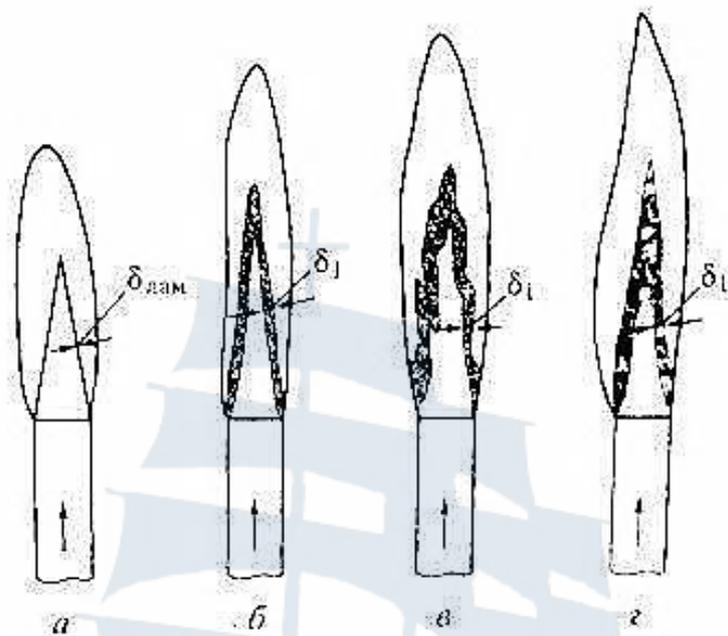


Рис. 1.1 Режимы горения:
а – ламинарное; *б* – мелкомасштабная турбулентность;
в – масштаб турбулентности превышает толщину зоны горения;
г – крупномасштабная турбулентность

1.2.4. Дефлаграция и детонация

Для оценки взрывоопасности огромное значение имеет скорость распространения горения. Она определяется скоростью химической реакции и внешними факторами (ветер, влажность, турбулентность).

С точки зрения скорости химической реакции процесс разделяется на *дефлаграцию* и *детонацию*.

При небольшой скорости распространения пламени наблюдается спокойная *дефлаграция* – обычное горение.

При дефлаграции скорость дозвуковая, потому что энергия передаётся от слоя к слою путём теплопередачи.

При скорости большей 50 м/с, но меньшей скорости звука, происходит взрывное горение называемое еще *дефлаграционным взрывом* или тепловым взрывом. В названии этого вида горения используется слово «взрыв», так как формируется сильная волна давления.

Горение, распространяющееся со сверхзвуковой скоростью (от нескольких сотен до нескольких тысяч метров в секунду) является **детонационным**.

При детонации скорость сверхзвуковая, так как передача энергии от слоя к слою осуществляется сверхзвуковой ударной волной. Это является взрывным превращением со всеми характерными признаками взрыва. Оно формирует особый вид волны давления – ударную волну со всеми признаками взрыва. Более подробно такой процесс рассматривается в следующем разделе.

1.3. Окислители, горючие вещества и топлива

1.3.1. Окислители

Окислитель – вещество, способное обеспечивать химическую реакцию окисления горючего вещества. Это обеспечивается тем, что в химическом составе содержится избыток «окисляющих» элементов.

В качестве окислителей могут выступать не только кислород или воздух, но и множество других веществ и соединений: хлор, бром, сера, марганцовокислый калий, различные перекиси и другие кислородосодержащие вещества. Однако на практике чаще всего горение протекает в атмосфере воздуха.

Воздух представляет собой смесь газов, основными компонентами которого являются: азот – 78,084 %; кислород – 20,948 %; аргон – 0,934 %. В незначительных количествах присутствуют неон, гелий, криптон, аммиак, диоксиды углерода и серы и др. Аргон, содержащийся в воздухе, является инертным газом и в процессе горения участия не принимает. Азот также не участвует в химическом взаимодействии с горючим веществом. Однако азот оказывает существенное влияние на скорость протекания процесса горения. Присутствие азота следует учитывать, так как он участвует во многих физических процессах, сопровождающих горение: участвует в диффузии воздуха в горючее вещество; выступает в качестве инертного разбавителя горючего и окислителя (кислорода); влияет на скорость нагревания и скорость горения горючей смеси.

1.3.2. Горючие вещества

Горючее – вещество, способное к горению при взаимодействии с окислителем. Такое вещество имеет в своем химическом составе избыток «горючих» элементов. Потенциальную горючесть любого вещества можно определить по его химической формуле, для чего вычисляется коэффициент горючести.

Коэффициент горючести K_r является безразмерным коэффициентом и служит для определения горючести вещества и расчета температуры вспышки вещества, исходя из температуры кипения. Коэффициент горючести можно рассчитать по следующей формуле:

$$K_r = 4n_c + 4n_s + n_h + n_n - 2n_o - 2n_{cl} - 3n_f - 5n_{br}, \quad (1.4)$$

где $n_c, n_s, n_h, n_n, n_o, n_{cl}, n_f, n_{br}$ – соответственно число атомов углерода, серы, водорода, азота, кислорода, хлора, фтора и брома в молекуле данного вещества.

Если коэффициент горючести K_r меньше единицы, то вещество негорючее. Если коэффициент горючести больше единицы, вещество является горючим.

На практике для оценки пожароопасности веществ и материалов их горючесть оценивается по многим показателям, характеризующим физико-химические свойства, агрегатное состояние, особенности возгорания и распространения горения. Основные показатели приведены в табл. 1.1. Знак «+» означает применяемость, знак «-» – неприменяемость показателя.

Таблица 1.1

Основные показатели пожаровзрывоопасности

Показатель	Агрегатное состояние веществ			
	твердое	жидкое	газы	пыли
Группа горючести	+	+	+	+
Температура				
тления	+	-	-	+
вспышки	-	+	-	-
воспламенения	+	+	-	+

Показатель	Агрегатное состояние веществ			
	твердое	жидкое	газы	пыли
самовоспламенения	+	+	+	+
самовозгорания	+	–	–	+
Концентрационные пределы распространения пламени (нижний и верхний)	–	+	+	+
Температурные пределы распространения пламени	–	+	+	–
Скорость выгорания	–	+	–	–
Коэффициент дымообразования	+	–	–	–
Способность взрываться и гореть при взаимодействии с водой, кислородом воздуха и другими веществами	+	+	+	+

По горючести вещества и материалы подразделяются на три группы:

- негорючие (несгораемые),
- трудногорючие (трудносгораемые);
- горючие (сгораемые).

Негорючие вещества не могут гореть на воздухе (металлы, их сплавы, керамические материалы и др.)

Трудногорючие вещества и материалы могут загораться на воздухе от источника зажигания, но не способны самостоятельно гореть после его удаления. К таким веществам относятся полихлорвиниловые изделия, фенолформальдегидный стеклопластик, древесина, подвергнутая поверхностной огнезащитной обработке и др.

Горючие вещества и материалы способны самовозгораться или возгораться от источника зажигания и самостоятельно гореть после его удаления (древесина, торф, уголь, нефтепродукты, органические химические вещества и пр.).

1.3.3. Топлива

Если процесс горения используется с целью получения теплоты или другого вида энергии, то вещества участвующие в горении составляют **топливо**.

Если горючие и окислители хранятся и подаются в зону горения отдельно, то такое топливо является многокомпонентным. Наиболее распространены двухкомпонентные топлива.

Если горючее и окислитель до использования находятся в смешанном состоянии или в составе одного вещества, то такие топлива – однокомпонентные. Такие топлива используются там, где использование кислорода воздуха в качестве окислителя невозможно или трудно реализуется, например, в космосе, в двигателях ракет.

На практике, в теплоэнергетике и в быту, в качестве окислителя выступает кислород воздуха и поэтому горючее вещество отождествляется с топливом.

Топлива представляют собой сложные химические соединения. Элементный химический состав таких веществ включает углерод (С), водород (Н), серу (S), а также кислород (О), азот (N). Кроме того, в смеси горючих веществ (например, в нефти, мазуте и др.) могут присутствовать минеральные примеси, превращающиеся при сжигании в золу (А) и влагу (W).

В общем виде элементный химический состав топлив может быть представлен следующим образом:

$$C^p + H^p + O^p + N^p + S^p + A^p + W^p = 100 \% , \quad (1.5)$$

где индекс *p* означает рабочую массу топлива, поступающего к потребителю. Например, рабочая масса древесины имеет состав: 49 % С, 6 % Н, 43 % О и 2 % других примесей, включая влагу.

Важное значение имеет содержание в составе топлив золы (А) и влаги (W), так как эти составляющие определяют качество и теплотехнические характеристики топлив, условия хранения, подготовку к использованию и т. д.

Для сравнительной теплотехнической оценки топлив ввели условные понятия **сухой, горючей и органической масс топлив**.

Содержание сухой, горючей и органической масс выражается в процентах (%) и обозначается соответственно индексами «с», «г», «о» вместо рабочей массы «р».

Сухое горючее вещество не содержит влаги, и такое топливо называется *обезвоженным*. Элементный состав сухого горючего топлива записывается с индексом «с».

Топливо, которое содержит влагу, либо приобретает влагу при хранении, транспортировке, называется *воздушно-сухим*, и состав такого топлива записывается с индексом «а».

Безводная и беззольная масса топлив называется *горючей*, и состав ее отмечается индексом «г».

Топлива с органической массой – это особый вид топлив, в которых присутствует сера в виде органических соединений и отсутствует сера в неорганической форме (например, нет примесей серного колчедана). Уравнение таких топлив записываются с индексом «о», указывающим на органическую массу.

Расчет содержания в топливе сухой, горючей, органической или воздушно-сухой массы определяет качество топлива. Такие характеристики топлива представляют значительный интерес для теплоэнергетиков.

1.4. Продукты горения и дым

При горении веществ и материалов образуются продукты горения. Состав продуктов горения зависит от состава горючего вещества и условий протекания горения.

Горение может быть *полным и неполным*. В том случае, когда в зону горения поступает окислительная среда в количестве, достаточном для полного окисления компонентов горючего вещества, образуются продукты полного сгорания. При *полном сгорании* веществ образуются продукты, не способные к дальнейшему горению: диоксид углерода, вода, азот, сернистый ангидрид и другие высшие окислы.

В условиях пожара окислительной средой является воздух. Поэтому в состав продуктов сгорания будет входить азот, поступающий в зону горения вместе с кислородом воздуха. В том случае, когда в зону горения поступает воздуха больше, чем требуется

по стехиометрии реакции, в состав продуктов сгорания будет входить и избыток кислорода. Полное сгорание на практике происходит при избытке кислорода.

Если в зону горения поступает воздуха меньше, чем требуется по стехиометрии реакции горения, или когда горение осуществляется при низкой температуре, кроме продуктов полного сгорания, образуются продукты неполного сгорания. При *неполном сгорании* горючих веществ образующиеся продукты способны к дальнейшему горению. Продуктами неполного сгорания являются оксид углерода (угарный газ), сажа, продукты термоокислительной деструкции спиртов, кетонов и других органических соединений. Неполное сгорание горючих веществ происходит при недостатке кислорода.

Состав продуктов термоокислительной деструкции зависит от природы горючего вещества, температуры и условий взаимодействия горючей смеси с окислителем. Если в состав горючего вещества входят С, Н, О, Cl, N, то ими являются углеводороды, диоксины (хлорсодержащие органические соединения), синильная кислота, спирты, альдегиды, кислоты, оксиды азота и т. п. При сгорании древесины, например, образуется более 200 компонентов продуктов сгорания, а при сгорании поливинилхлорида (полимер ПВХ) образуется более 75 различных компонентов.

Если сгорают неорганические вещества, в составе которых есть Р (фосфор), Na (натрий), К (калий), Са (кальций), Al (алюминий), Mg (магний), то продуктами сгорания будут оксиды этих веществ, находящиеся в твердом состоянии: P_2O_5 , Na_2O , K_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 . Эти продукты сгорания находятся в воздухе в дисперсном состоянии в виде плотного дыма. Признаком неполного сгорания вещества органического состава также является наличие дыма, содержащего несгоревшие частички углерода.

Дым представляет собой дисперсную систему, состоящую из мельчайших твердых частиц, взвешенных в смесях продуктов сгорания с воздухом. Диаметр частиц дыма колеблется от 10^{-4} до 10^{-6} см (от 1 до 0,01 мк). Объем дыма, образующегося при горении единицы массы или объема горючего вещества, приведен в табл. 1.2.

Объем дыма при сгорании некоторых горючих веществ

Наименование горючего вещества	Объем дыма на единицу массы или объема горючего вещества	
	м ³ /кг	м ³ /м ³
Ацетон	8,14	–
Бензин	12,59	–
Бумага	4,21	–
Древесина (сосна):		–
воздушно-сухая (W=20 %)	4,40	–
в конструкциях зданий (W=7 %)	4,90	–
Каучук синтетический	10,82	–
Керосин	12,80	–
Резина	10,82	–
Ацетилен	–	12,40
Бутан	–	33,44
Водород	–	2,88
Метан	–	10,52
Оксид углерода	–	2,88
Пропан	–	25,80
Природный газ	–	10,40
Этан	–	18,16

Продукты неполного сгорания, как при термической, так и при термоокислительной деструкции, являются токсичными.

Под токсичностью обычно понимают степень вредного воздействия химического вещества на живой организм. К числу наиболее опасных соединений, в составе продуктов сгорания которых образуются вещества, характеризующиеся высокой токсичностью, относятся полимерные материалы, строительные материалы (линолеум, пенопласты), резинотехнические изделия. При сгорании этих материалов образуются монооксид углерода (угарный газ), циановодород, хлористый водород, оксиды азота, акролеин, фосген, синильная кислота и другие опасные вещества.

В табл. 1.3 приведены некоторые материалы, образующие при разложении и горении токсичные вещества.

Таблица 1.3

Токсичные вещества, образующиеся при горении некоторых материалов

Наименование материала	Токсичные вещества
Бутадиен-нитрильный каучук	Синильная кислота, оксид углерода
Винилпласт, пластикат	Хлористый водород, оксид углерода
Капрон, анид	Синильная кислота
Линолеум	Сероводород, сернистый газ
Органическое стекло	Оксиды азота, акрилонитрил
Пенополиуретан	Синильная кислота, толуидендиизоцианат
Фторопласты	Фтористый водород, фторфосген
Хлоропреновый каучук	Хлористый водород

Угарный газ является наиболее распространенным продуктом неполного сгорания. Это бесцветный газ без запаха и вкуса, с плотностью $1,25 \text{ кг/м}^3$, слабо растворимый в воде, который горит синим пламенем, с образованием CO_2 .

Общий характер токсического действия монооксида углерода заключается в том, что данный газ, попадая в кровь, вытесняет кислород из оксигемоглобина крови, образуя карбоксигемоглобин. Химическое сродство CO с гемоглобином в 200-300 раз выше, чем у кислорода. Содержание кислорода в крови может снижаться с 18-20 до 8 %, вызывая и понижение содержания оксигемоглобина. В присутствии CO в крови ухудшается способность оксигемоглобина к диссоциации, вследствие которой выделяется кислород и передается тканям. Из-за нарушения транспортировки и передачи кислорода тканям развивается кислородная недостаточность организма, к которой очень чувствительны нервная и сердечно-сосудистая системы. Таким образом, данный газ оказывает непосредственное токсическое действие на клетки, нарушая тканевое дыхание, уменьшая потребление тканями кислорода. Моно-

оксид углерода соединяется также и с геминовыми ферментами (биокатализаторами), например, миоглобином. Угнетает их активность в печени, сердце и мозге. Возможны острые и хронические отравления СО. Особенно чувствительны к ним молодые люди и беременные женщины. Понижение и повышение температуры воздуха, повышенная физическая нагрузка, шум усиливают токсическое действие угарного газа.

Концентрации СО, обуславливающие гибель человека за время от 1 до 3 мин., находятся в пределах 0,2-1 % (2 300-11 500 мг/м³). Сравнительно большой выход СО наблюдается при термическом разложении и горении полимерных материалов. Во время пожаров в зданиях, имеющих полимерные материалы, наибольшее содержание СО в дыме находилось в пределах 1,3-5,6 %. Эти концентрации намного больше смертельных. Максимально допустимые концентрации СО, вызывающие снижение работоспособности человека при различном времени пребывания в опасной зоне, но позволяющие ему выйти из нее и принять участие в ликвидации аварии, составляют:

- 10 мин. – 600 мг/м³;
- 15 мин. – 400 мг/м³;
- 30 мин. – 300 мг/м³;
- 60 мин. – 200 мг/м³.

Эти данные можно использовать при разработке и обосновании нормативных требований по обеспечению безопасности людей в условиях пожара. При вдыхании концентраций данного газа выше указанных (>600 мг/м³), возникает сильная боль в висках, головокружение, шум в ушах, покраснение и жжение кожи лица, учащение пульса, тошнота, рвота. Отравленный может терять сознание. Все эти факторы мешают человеку выйти из опасной зоны.

К числу наиболее распространенных продуктов горения органических веществ и полимерных материалов относятся оксиды азота (NO₂, NO). При определенных условиях горения возможно образование оксидов азота путем связывания азота воздуха.

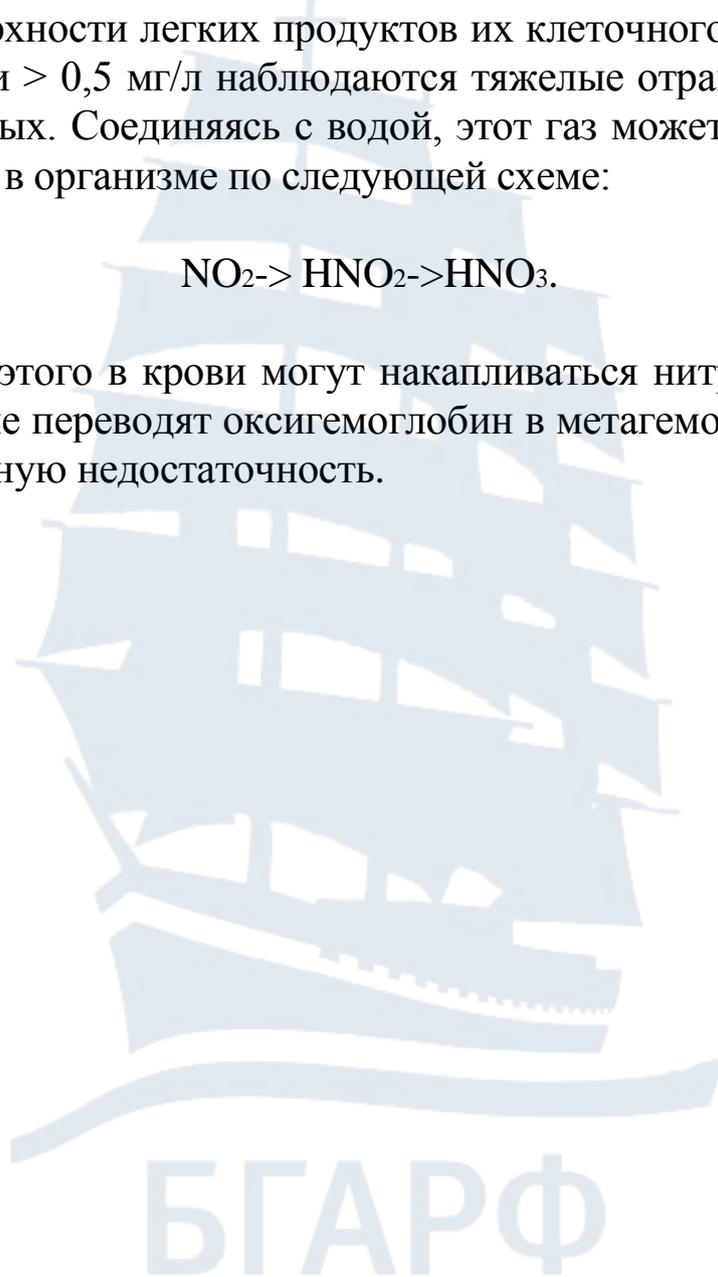
Оксиды азота также являются распространенными продуктами горения органических веществ. Окись азота (NO) – бесцветный газ, «кровавый яд», оказывает действие на центральную нервную систему. При остром отравлении наблюдается общая слабость, головокружение, онемение ног. Диоксид азота – бурый газ с удушливым

запахом. При концентрации 1-5 мг/л NO токсичнее NO₂. При содержании в воздухе 0,2-0,7 мг/л и воздействии 6-8 ч NO₂ токсичнее NO. Максимальная неощутимая концентрация NO₂ – 0,0001 мг/л, при концентрации 0,008 мг/л – ощущение запаха и раздражения во рту.

Отравление NO₂ приводит к токсическому отеку легких, не исключено и общее токсическое действие за счет всасывания в кровь с поверхности легких продуктов их клеточного распада. При концентрации > 0,5 мг/л наблюдаются тяжелые отравления вплоть до смертельных. Соединяясь с водой, этот газ может претерпевать превращения в организме по следующей схеме:



За счет этого в крови могут накапливаться нитриты и нитраты. Последние переводят оксигемоглобин в метагемоглобин, вызывая кислородную недостаточность.



2. ТЕПЛОТА И ТЕМПЕРАТУРА ГОРЕНИЯ

2.1. Теплота горения

В процессе горения горючих веществ выделяется тепловая энергия.

Основная доля теплоты, выделяющаяся в процессе горения, поступает в зону горения за счет тепловыделения. Тепловыделение происходит в результате химической реакции горючего с окислителем. Причем разные горючие вещества при сгорании выделяют различное количество теплоты.

*Количество теплоты, выделяющейся при сгорании единицы массы вещества или единицы объема горючего вещества с образованием продуктов полного горения, называется **теплотой горения** и обозначается $Q_{гор}$.*

Теплоту горения можно вычислить, используя закон Гесса о тепловых эффектах химических реакций. Русский химик Г.Г. Гесс в 1840 г. сформулировал этот закон, который является частным случаем закона сохранения энергии.

Закон Гесса формулируется следующим образом.

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

Таким образом, теплота горения химического вещества или смеси веществ ($Q_{гор}$) равна разности между теплотой образования продуктов сгорания ($H_{пр}$) и теплотой образования сгоревших химических веществ (H_r):

$$Q_{гор} = H_{пр} - H_r. \quad (2.1)$$

Теплота горения горючих веществ подразделяется на высшую теплоту горения Q_v и низшую теплоту горения Q_n .

Высшей теплотой горения Q_v называется количество теплоты, выделяющейся при полном сгорании единицы горючего вещества при условии, что образующиеся в продуктах горения пары конденсируются с образованием жидкой воды.

Низшей теплотой горения Q_H горючего вещества называется количество теплоты, которая выделяется при полном сгорании единицы горючего вещества и условии, что влага, содержащаяся в продуктах горения, находится в парообразном состоянии.

Соотношение между низшей и высшей теплотами горения можно записать в следующем виде:

$$Q_B - Q_H = W H_p, \quad (2.2)$$

где W – масса влаги, участвующей в горении 1 кг горючего вещества;

H_p – теплота парообразования, условно принимается равной 2,51 МДж/кг.

Низшая теплота горения горючего вещества рассчитывается с использованием справочных данных стандартных теплот образования каждого компонента, участвующего в процессе горения, по следующей формуле:

$$Q_H = \sum_{i=1}^k (H_i m_i) - H_r n_r, \quad (2.3)$$

где H_i , H_r – соответственно стандартные теплоты образования i -го продукта горения и горючего, для большинства веществ эти величины приведены в термодинамических справочниках;

n_r , m_i – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции горения.

Для индивидуального вещества Q_H – величина постоянная и находится по справочной литературе, а для сложных многокомпонентных горючих смесей зависит от их состава и может быть рассчитана.

В зависимости от имеющихся исходных данных, существуют различные способы расчёта теплоты горения.

Определение теплоты горения смеси газов сводится к тому, что теплота горения определяется как сумма теплот горения горючих компонентов смеси:

$$Q_H^{см} = \sum_i Q_{H_i} \frac{\varphi_i}{100}, \quad (2.4)$$

где Q_{H_i} – низшая теплота горения i -го горючего компонента газовой смеси;

φ_i – %-содержание i -го горючего компонента в газовой смеси.

Универсальным способом определения высшей и низшей теплот горения любых веществ и их смесей является использование **формулы Д.И. Менделеева:**

$$Q_B = 339,4[C] + 1257[H] - 108,9 ([O] + [N] - [S]); \quad (2.5)$$

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

где Q_B и Q_H – высшая и низшая теплоты горения, кДж/кг;

$[C]$, $[H]$, $[S]$, $[O]$, $[N]$, W – содержание в горючем веществе углерода, водорода, серы, кислорода, азота и влаги, % масс.

Существует предел теплоты горения, ниже которого вещества становятся не способными к горению в атмосфере, а именно, если их низшая теплота горения не превышает 2 100 кДж/кг.

Данные о теплоте горения используются при экспериментальном определении температуры самонагрева веществ, группы горючести, расчете пределов воспламенения, температуры горения, удельной теплоты пожара и в других случаях. Однако следует отметить, что горючесть твердых веществ и материалов зависит от их состояния. Так лист бумаги, легко воспламеняющийся от пламени спички, будучи нанесенным на гладкую поверхность металлической плиты или бетонной стены, становится трудногорючим.

Таким образом, горючесть зависит также от скорости отвода теплоты из зоны горения, которая определяется таким параметром как скорость (интенсивность) тепловыделения при горении, являющаяся по сути тепловым потоком:

$$q = Q_H v_M, \quad (2.6)$$

где q – интенсивность тепловыделения кВт;

Q_H – низшая теплота горения, кДж/кг;

v_M – массовая скорость выгорания, кг/с.

Удельная интенсивность тепловыделения при горении (пожаре) определяется как тепловой поток с единицы площади горения (пожара):

$$q_{уд} = q / F = Q_n v_M / F, \quad (2.7)$$

где q – интенсивность тепловыделения, кВт;
 F – площадь горения (пожара), м².

2.2. Тепловой баланс процесса горения

Основную опасность при горении на пожаре представляют большой тепловой эффект и возникающее в результате повышение температуры в зоне горения, а также тепловое взаимодействие очага горения с окружающей средой.

Поэтому для полной оценки степени нагрева объектов в зоне горения необходим анализ теплового баланса процесса горения.

С учетом всех источников и потребителей тепла *тепловой баланс* зоны горения имеет вид:

$$Q_n + Q_{исх} - Q_{нж} = Q_{пг} + Q_{пот}, \quad (2.8)$$

где Q_n – низшая теплота горения горючего вещества или смеси;

$Q_{исх}$ – теплосодержание исходных продуктов, участвующих в горении;

$Q_{нж}$ – количество тепла, не реализованного в зоне горения вследствие химического и механического недожога;

$Q_{пг}$ – количество тепла, затраченного на нагрев продуктов горения;

$Q_{пот}$ – количество тепла, уходящего (теряемого) из зоны горения.

Слагаемые левой части уравнения (2.8) характеризуют возможное количество тепла, поступающего в результате теплового эффекта химической реакции горения. Теоретически оно составляет величину Q_n . Фактически оно меньше на величину $Q_{нж}$.

Количество тепла $Q_{нж}$, не реализованного вследствие недожога, зависит от вида горючего материала и условий горения и составляет 5-25 % от величины Q_n .

Величина $Q_{исх}$ состоит из теплосодержания горючего и окислителя, поступающих в зону горения, и составляет, например, для горячей на воздухе древесины при обычной температуре, примерно 3 % от Q_n , а для метана меньше 1 %. В практических расчетах этот вид теплоты, как правило, не учитывается.

Слагаемые правой части уравнения (2.8) формируют обстановку зоны горения. За счет $Q_{пг}$, например, до высоких температур (более 1 000 °С) нагреваются продукты горения, создающие опасность для людей, прогревающие горячие и еще не горячие вещества и материалы, а также строительные конструкции до наступления предела их огнестойкости. Нагретые до высоких температур продукты горения создают конвективные потоки, способствующие притоку воздуха к очагу горения и интенсифицирующие процесс распространения горения, а также способствующие переносу горящих частиц на большие расстояния.

Тепло, излучаемое зоной горения, прогревает горючие материалы и строительные конструкции, за счет чего возникает опасность перехода пламени через противопожарные разрывы между сооружениями и зданиями. Лучистый тепловой поток от очага горения также опасен для людей и техники.

В качестве потерь тепла $Q_{пот}$ из зоны горения рассматриваются прежде всего потери на излучение факела пламени в виде лучистого теплового потока, а также кондуктивно-конвективные потери тепла в окружающую среду.

Эти виды тепловых потоков также опасны для людей и окружающих объектов, наносят ущерб, поэтому они находятся в правой части уравнения (2.8). А название «потери» применено к ним потому, что они уменьшают $Q_{пг}$, а значит влияют на температуру в зоне горения. Такие потери могут достигать в условиях пожара до 30-40 % от Q_n .

2.3. Температура горения и пожара

Пожарная опасность горючих веществ характеризуется температурными параметрами, одним из которых является температура горения.

В зоне горения выделившаяся теплота тратится на разогрев продуктов сгорания, вследствие чего их температура достигает высоких значений.

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

Различают калориметрическую, адиабатическую, теоретическую и действительную (практическую) температуры горения.

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

– начальная температура воздуха и горючего вещества равна 0 °С или $T_0 = 273,15 \text{ К}$;

– происходит полное сгорание горючего вещества, т. е. коэффициент избытка воздуха равен единице;

– вся выделяющаяся при горении теплота расходуется на нагревание продуктов сгорания, потери теплоты равны нулю, т. е. $Q_{\text{пр}} = Q_{\text{н}}$.

Калориметрическая температура горения зависит только от состава горючего вещества и не зависит от его количества.

Адиабатическая температура горения отличается от калориметрической тем, что учитывается состав горючей смеси, для которой коэффициент избытка воздуха не равен единице.

Теоретическая температура горения определяется в том случае, когда часть теплоты расходуется на диссоциацию (распад) продуктов горения.

Теоретическая температура, в отличие от калориметрической, характеризует горение с учетом эндотермических процессов диссоциации продуктов сгорания, протекающих при очень высокотемпературных температурах:



Практически диссоциацию продуктов сгорания необходимо учитывать только при температуре выше 1 700 °С. В реальных условиях в диффузионном режиме горения действительная температура горения не достигает таких значений. Поэтому на практике этот вид температуры горения не используется.

Действительной (практической) температурой горения называется та температура, при которой нагреваются продукты горения в реальных условиях, т. е. при учёте всех видов потерь.

Как выяснилось при анализе теплового баланса, в процессе сгорания веществ наблюдается до 25-30 % потерь теплоты на неполноту горения, до 30-40 % – на излучение и т. д. Соответственно практическая температура горения оказывается значительно ниже калориметрической и адиабатической.

Разница между действительной (практической) и калориметрической температурой учитывается в расчётах коэффициентом теплопотерь η .

При этом теплота, которая пошла на нагрев продуктов горения, определяется по формуле:

$$Q_{\text{пг}} = Q_{\text{н}}(1-\eta), \quad (2.11)$$

где η – доля теплопотерь в результате излучения энергии, химического и механического недожога и других факторов;

$Q_{\text{н}}$ – низшая теплота горения вещества;

$Q_{\text{пг}}$ – теплота, расходуемая на нагрев продуктов горения.

В практике пожарного дела используют термины температуры пожара. При этом различают температуру внутреннего и наружного пожара.

Температура внутреннего пожара – средняя температура дыма в помещении, где происходит пожар. **Температура наружного пожара** – это температура пламени, равная действительной температуре горения.

Для расчёта температуры горения исходят из того, что суммарное теплосодержание (энтальпия) компонентов продуктов сгорания равна количеству теплоты, затраченной на их нагрев.

$$Q_{\text{пг}}^{T_{\text{г}}} = \sum_{i=1}^k V_{\text{пг}i} C_{\text{p}i} (T_{\text{г}} - T_0), \quad (2.12)$$

где $Q_{\text{пг}}^{T_{\text{г}}}$ – теплота продуктов горения, нагретых до температуры $T_{\text{г}}$, кДж/м³;

$V_{\text{пг}i}$ – объем i -го компонента горючей смеси, м³;

C_{p_i} – удельная объемная теплоемкость i -го компонента горючей смеси, кДж/(м³ К);

T_r – температура горения, К;

T_o – начальная температура горючего и окислителя, К.

Отсюда формула расчёта температуры горения имеет вид:

$$T_r = T_o + \frac{Q_{пг}}{\sum C_{p_i} V_{пгi}} \cdot \quad (2.13)$$

Решить уравнение (2.13) относительно T_r непосредственно нельзя, так как удельная теплоемкость газов является функцией температуры. Поэтому задачу по определению T_r решают методом последовательных приближений: задаваясь величиной T , находят теплосодержание (энтальпию) продуктов горения при ней. Та температура продуктов горения, при которой выполняется равенство (2.12) и является температурой горения.

Действительная температура горения на пожаре большинства газообразных, жидких и твёрдых веществ изменяется в достаточно узких пределах (1 300-1 800 К). В связи с этим расчетная оценка действительной температуры горения может быть значительно упрощена, если теплоемкость продуктов горения выбирать при температуре 1 500 К (табл. 2.1). Обозначив ее $C_{p_i}^*$, получим:

$$T_r = T_o + \frac{Q_{пг}}{\sum C_{p_i}^* V_{пгi}} \cdot \quad (2.14)$$

Таблица 2.1

Теплоёмкость продуктов горения при $T = 1\ 500\ К$

Вещество	Теплоемкость	
	кДж/м ³ ·К	кДж/моль·К
CO ₂	2,27	50,85·10 ⁻³
H ₂ O (пар)	1,78	39,87·10 ⁻³
N ₂	1,42	31,81·10 ⁻³

3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ОСОБЕННОСТИ ВОЗГОРАНИЯ И ГОРЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ

3.1. Воспламенение и горение газов и пыли

3.1.1. Общие закономерности горения в газовой фазе

Горение любого вещества проходит в газовой или паровой фазе. Поэтому описание процесса горения газов является описанием завершающей стадии горения любого вещества.

Горение газов начинается в результате воспламенения или самовоспламенения газозооушной смеси.

Воспламенением называется процесс возникновения пламенного горения, происходящий в результате нагрева части горючей смеси источником зажигания.

Наименьшая температура нагрева, при которой возможно возникновение устойчивого пламенного горения, называется **температурой воспламенения**.

Для оценки пожарной опасности горючих газов используется другой температурный параметр – температура самовоспламенения.

Самовоспламенение – процесс возникновения пламенного горения, происходящий в результате протекания экзотермической химической реакции окисления, приводящей к самопроизвольному нагреванию горючей смеси.

Температура нагрева горючей смеси, при которой начинается резкое увеличение скорости химической реакции, заканчивающейся пламенным горением называется **температурой самовоспламенения**.

После возникновения процесса горения пламя нагревает близлежащий слой газа, в котором также начинается химическое превращение. Горение данного слоя инициирует воспламенение следующего слоя и так до полного выгорания горючей смеси.

Таким образом, в горючей смеси горит только тонкий слой разогретого газа. Зона горения, в которой происходит химическое превращение и интенсивный разогрев сгорающего газа, перемещается по смеси, обеспечивая распространение пламени. Толщина фронта пламени газовых смесей при атмосферном давлении незначительная и составляет несколько десятых долей миллиметра.

При перемещении фронта пламени температура несгоревшей части горючей смеси постепенно возрастает. Передачу тепла обеспечивает излучение пламени, диффузия (распространение) нагретых молекул, а также повышение давления смеси.

Увеличение давления смеси происходит в результате теплового расширения продуктов сгорания и самой смеси. При этом происходит и увеличение скорости движения пламени.

3.1.2. Горение пыли

Пыль – это дисперсная система, состоящая из газообразной дисперсионной среды и твердой дисперсной фазы. Обычно дисперсионной средой является воздух, а дисперсной фазой – раздробленное до частиц менее 100 мкм твердое вещество.

Пыль может находиться в осевшем и взвешенном состоянии. Осевшая пыль называется аэрогелем (пыль-гель), а находящаяся во взвешенном состоянии – аэрозолем (пыль-аэровзвесь).

Аэрогели являются гетерогенными системами. Склонность аэровзвесей к слипанию и осаждению частиц обуславливает меньшую вероятность взрыва по сравнению с газоздушными смесями; кроме того, для воспламенения аэровзвеси требуется более высокая энергия зажигания (примерно на два порядка выше, чем для газоздушной смеси).

Аэровзвеси по своим свойствам занимают промежуточное положение между аэрогелями и гомогенными газоздушными смесями.

Основные особенности горения пылевоздушных смесей (по сравнению с газоздушными смесями) заключаются в следующем.

При нагревании пыли в виде аэрозоля или аэрогеля до некоторой температуры, возникает ее окисление, которое при достижении определенной скорости реакций переходит в самовоспламенение и горение. Первоначальное воспламенение может возникнуть и от высокотемпературного источника. Дальнейшее распространение пламени по пылевоздушной смеси происходит за счет прогрева последующего холодного слоя лучистым тепловым потоком от зоны горения.

Твердые частицы пыли, поглощая лучистую энергию, нагреваются. Затем нагретые частицы разлагаются с выделением горючих газообразных продуктов, которые образуют горючие смеси с воздухом.

Особенностью распространения пламени по пылевоздушным смесям является то, что глубина прогрева и разложения твердых частиц лучистым потоком достаточно велика, поэтому перед фронтом пламени образуется слой парогазовоздушной смеси, прогретой до высокой температуры, соизмеримой с температурой разложения твердых частиц. Подтверждением такого влияния излучения от фронта пламени на процесс распространения горения по пылевоздушным смесям, можно считать установленную экспериментально неспособность к горению аэрозолей, имеющих очень мелкие частицы. Аэрозоль, имеющая очень мелкодисперсные по размерам частицы, быстро сгорает в зоне воздействия источника зажигания. Интенсивность излучения возникшего при этом фронта пламени оказывается недостаточной для разложения частиц, поэтому стационарного устойчивого распространения пламени по таким смесям не происходит.

3.1.3. Скорость распространения пламени при горении газозвудушных смесей

По скорости распространения пламени горение подразделяют на ***дефлаграционное***, протекающее с дозвуковыми скоростями, и ***детонацию***, распространяющуюся со сверхзвуковой скоростью.

Горение при пожарах протекает, как правило, в режиме дефлаграционного горения и с относительно небольшими скоростями. Например, скорость распространения пламени в начале горения твердых материалов составляет примерно 0,1 м/с, горючих жидкостей 0,5 м/с, бензина 2,4 м/с, горючих газов (пропан, этан, бутан) 6-12 м/с.

Горение химических взрывчатых веществ, а также газозвудушных и пылевоздушных смесей, связанное с взрывчатыми превращениями, представляет самостоятельную область исследований и представлено во втором разделе дисциплины «Теория горения и взрыва».

Известно, что большая часть взрывов, наблюдавшихся в различных промышленных и транспортных авариях, сопровождавшихся образованием облака газоздушных смесей (ГВС), происходило в режиме, когда часть горючего вещества сгорает, а часть взрывается.

Суть этого явления в том, что в зависимости от размеров и концентрации горючей примеси в облаке ГВС, возможно прогрессирующее увеличение скорости распространения огня, возникающее вследствие интенсивного прогревания смеси тепловым излучением перед фронтом пламени, и существенного повышения давления продуктов сгорания за фронтом.

На скорость распространения пламени влияет также характер подстилающей поверхности. Неровности местности, наличие предметов и зданий, способствуют ускорению распространения пламени за счет его турбулизации, то есть перехода от ламинарного горения к турбулентному.

При скорости распространения пламени более 50 м/с, но менее скорости звука в данной среде, происходит взрывное горение или, иначе, дефлаграционный взрыв и формируется сильная волна давления.

Применительно к авариям, сопровождающимся выбросом горючих газов и формированием облака ГВС, под дефлаграционным взрывом подразумевают горение облака со скоростью 50÷300 м/с и образованием волны давления с максимальным давлением 20÷100 кПа.

Основным параметром, характеризующим специфику дефлаграционного взрыва, является скорость распространения пламени V , м/с.

Газоздушные и паровоздушные смеси классифицируются по степени «чувствительности к ускорению пламени» вследствие автотурбулизации при распространении фронта горения по определенному типу подстилающей поверхности, способной изменять скорость распространения пламени.

Чувствительность смеси к ускорению пламени:

– группа А – особо чувствительные вещества (водород H_2 , ацетилен C_2H_2 , окись этилена C_2H_4O и др.);

– группа Б – чувствительные вещества (пропан C_3H_8 , этан C_2H_6 , бутан C_4H_{10} и др.);

– группа В – слабо чувствительные вещества (пары бензина C_7H_{13} , метан CH_4 и др).

При отсутствии сведений о свойствах вещества, по соображениям безопасности его следует относить к группе А.

Типы подстилающей поверхности:

– тип «а» – свободное и слабо загроможденное пространство (отдельно стоящие предметы внутри облака ГВС);

– тип «б» – средне загроможденное пространство (повторяющиеся предметы вдоль направления горения облака);

– тип «в» – сильно загроможденное пространство (повторяющиеся препятствия на всем пространстве распространения фронта горения облака).

Скорость горения газоздушных и паровоздушных смесей с учетом чувствительности и типа поверхности обычно составляет:

– веществ группы А: при распространении фронта пламени по поверхности типа «а» – $V=85\div 170$ м/с, по поверхности типа «б» – $V=170\div 340$ м/с, по поверхности типа «в» – вероятна детонация;

– веществ группы Б: при распространении фронта пламени по поверхности типа «а» – $V=35$ м/с, по поверхности типа «б» – $V=70$ м/с, по поверхности типа «в» – $V=120$ м/с;

– веществ группы В: при распространении фронта пламени по поверхности типа «а» – $V=17$ м/с, по поверхности типа «б» – $V=35$ м/с, по поверхности типа «в» – $V=70$ м/с.

3.2. Концентрационные пределы воспламенения газоздушных смесей

3.2.1. Сущность и определение концентрационных пределов и области воспламенения

Наличие горючих газов в воздухе, а так же испарение горючих и легковоспламеняющихся жидкостей, образуют газоздушные и паровоздушные смеси.

Количество горючего газа или пара в единице объема смеси называется *концентрацией*. Концентрация может быть массовой и объемной. При исследовании взрывопожароопасности горючих газоздушных смесей принято рассматривать объемные процентные концентрации.

Взрывопожароопасность горючей смеси возникает тогда, когда концентрация газов или паров в воздухе составляет определенные величины (не больше и не меньше). Эти величины определяют концентрационные пределы воспламенения (КПВ).

Концентрационные пределы воспламенения – это предельные концентрации горючего вещества в воздухе или другой окислительной среде, при которых еще возможно распространение пламени по всей горючей смеси от источника зажигания.

Концентрационные пределы воспламенения являются также *пределами взрываемости*, так как горение газов при определенных условиях может переходить во взрыв.

Различают *нижний (НКПВ)* и *верхний (ВКПВ)* пределы, характеризующиеся соотношением минимального и максимального содержания горючего вещества в смеси.

Рассмотрим, в чем заключается сущность этих понятий.

На производстве могут образовываться любые смеси горючего газа или пара с воздухом. Особенно часто с этим приходится сталкиваться при получении водорода, на ацетиленовых станциях, в цехах рекуперации и ректификации органических растворителей, в цехах стержневой полимеризации синтетического каучука, на складах баллонов с горючими газами и др. Концентрация горючего в этих смесях может изменяться от долей процента почти до 100 %.

Однако не все эти концентрации взрывопожароопасны.

Рис. 3.1 иллюстрирует условия воспламенения горючих смесей. На горизонтальной оси отложены возможные концентрации горючих газов и паров в смеси с воздухом, а на вертикальной оси – давление при взрывах горючих газов и паров с воздухом.



Рис. 3.1. Зависимость давления горящих газопаровоздушных смесей от концентрации горючего вещества в смеси с воздухом

Все смеси горючего с воздухом до точки Н не способны воспламеняться даже от мощной электрической искры – это область безопасных концентраций. Только в точке Н смесь горючего с воздухом способна воспламеняться и сгорать с распространением пламени на весь объем горючей смеси.

Минимальная концентрация горючих газов или паров, при которой смесь воспламеняется от постороннего источника зажигания, является нижним концентрационным пределом воспламенения (НКПВ).

Нижний концентрационный предел воспламенения (НКПВ) – это наименьшая концентрация горючих паров, газов или пыли в смеси с воздухом, при которой смесь уже может воспламеняться от источника зажигания и пламя распространяется на весь объем горючей смеси.

При концентрации горючего в смеси выше нижнего концентрационного предела воспламенения (за точкой А) горение происходит с большей скоростью, давление повышается и может произойти дефлаграционный взрыв. Это объясняется тем, что по мере увеличения содержания горючего, содержание воздуха уменьшается, теплота, выделившаяся в результате химической реакции, меньше расходуется на нагрев не участвующего в реакции избытка воздуха.

Соотношение горючих веществ и воздуха, при котором реакция протекает полностью без отсутствия избытка или недостатка какого-либо компонента горючей смеси называется **эквивалентным**, а концентрация горючей смеси, соответствующая такому соотношению, называется **стехиометрической**.

При стехиометрической концентрации скорость химической реакции горения будет максимальной и давление горящих газов будет максимальным (точка С на рис. 3.1).

Следует отметить, что на практике такой случай горения достигается при концентрации несколько выше стехиометрической при коэффициенте избытка воздуха равном $1,05 \dots 1,1$.

Недостаток воздуха в смесях, богатых горючим, ведет к тому, что смесь может терять способность воспламеняться (за точкой В на рис. 3.1).

Для различных смесей концентрация горючего, при которой смесь уже не способна воспламеняться, не одинакова. Например, для смеси оксида углерода с воздухом наивысшей концентрацией СО, при которой еще возможно воспламенение, является 74 % оксида углерода. Выше этой концентрации никакие смеси оксида углерода с воздухом воспламеняться не могут, хотя в них присутствует некоторое количество воздуха.

Та наивысшая концентрация горючих газов или паров, при которой смесь еще воспламеняется от постороннего источника зажигания, является верхним концентрационным пределом воспламенения (ВКПВ).

Верхний концентрационный предел воспламенения (ВКПВ) – это наибольшая концентрация горючих паров, газов или пыли в смеси с воздухом, при которой смесь еще способна воспламеняться от источника зажигания с распространением пламени на весь ее объем.

Верхний концентрационный предел воспламенения характеризуется избытком горючего и малым количеством воздуха. При воспламенении такой газовой смеси часть тепла химической реакции расходуется на нагрев не участвующего в реакции горючего, поэтому продукты горения нагреваются не до максимальной температуры, при этом давление может составлять всего 3-4 МПа, что существенно снижает вероятность реализации взрыва.

Смесь воздуха с горючим газом, паром или пылью на нижнем концентрационном пределе воспламенения содержит избыток воздуха, а при верхнем концентрационном пределе – недостаток воздуха.

Интервал концентраций газов или паров в воздухе между нижним и верхним концентрационными пределами воспламенения называется **областью воспламенения**.

Область воспламенения газов (паров) в воздухе определяется при атмосферном давлении 760 мм рт. ст. (0,1 МПа) и характеризуется тем, что внутри нее все смеси горючего с воздухом способны воспламеняться от внешнего источника зажигания с последующим распространением горения на весь объем смеси.

Область воспламенения обозначается φ_v . Для области воспламенения справедливо выражение:

$$\text{НКПВ} \leq \varphi_v \leq \text{ВКПВ}. \quad (3.1)$$

Смесь воздуха с горючим газом или паром на нижнем концентрационном пределе воспламенения содержит избыток воздуха, значение которого зависит от конкретного горючего вещества. Так, для смеси воздуха с метаном коэффициент избытка воздуха равен 2, с оксидом углерода – 2,6, с сероуглеродом – 6,9 и т. д.

Область воспламенения различных газовых и паровоздушных смесей не одинакова. Наибольшая область воспламенения характерна для оксида этилена, водорода, ацетилен и др. Наименьшая – для паров бензина, паров керосина, пропана, бутана и других веществ. Чем меньше нижний концентрационный предел воспламенения и больше область воспламенения газов, тем они представляют большую взрывопожарную опасность.

Наиболее точно параметры области воспламенения определяются экспериментальными способами. Для большинства горючих газов и паров, горючих жидкостей, они приведены в справочниках пожарной опасности веществ.

Стехиометрическая концентрация может быть довольно просто рассчитана по химической реакции горения путем составления соответствующей пропорции. Приближенный расчет КПВ предусматривает применение эмпирических коэффициентов.

В практике пожарного дела безопасными считаются концентрации только ниже НКПВ. Концентрации выше ВКПВ остаются пожароопасными, так как при рассеивании облака горючей смеси ее концентрация уменьшается и может достигнуть значений, входящих в область воспламенения.

Знание областей безопасных и пожароопасных концентраций дает возможность в процессе применения и хранения газов и горючих жидкостей поддерживать такой режим, при котором концентрации горючего были бы выше верхнего или ниже концентрационного пределов воспламенения. Это достигается созданием соответствующих давлений и температур в аппаратах, хранилищах и различных емкостей. Концентрационные пределы используют при расчете допустимых концентрационных газов внутри взрывоопасного технологического оборудования, систем рекуперации, вентиляции и т. п., а также при расчете предельно допустимой, взрывоопасной концентрации горючего газа, при работе с огнем, при классификации производств, связанных с синтезом, применением или хранением горючих газов, по степени пожарной опасности.

3.2.2. Факторы, влияющие на область воспламенения

При определении пожарной опасности технологических процессов необходимо учитывать изменение пределов воспламенения смеси в зависимости от ряда факторов.

Концентрационные пределы воспламенения зависят от следующих факторов:

- температуры смеси;
- давления смеси;
- объема и диаметра емкости;
- наличия флегматизатора.

Начальная **температура** горючей смеси влияет на пределы воспламенения следующим образом.

С повышением температуры увеличивается скорость химической реакции, и область воспламенения расширяется. Наиболее сильное влияние оказывает температура на верхний концентрационный предел воспламенения (ВКПВ).

Результаты исследований КПВ для некоторых горючих смесей при начальных температурах от 0 до 450 градусов представлены на рис. 3.2.

Например, для аммиачно-воздушной смеси при атмосферном давлении, нижний концентрационный предел воспламенения (НКПВ) снижается с 18 до 14,5 % аммиака, а ВКПВ возрастает с 25,5 до 32 % аммиака в составе воздушной смеси. Аналогичные результаты получены для смесей воздуха с водородом, окисью углерода, метаном, а также ацетиленом, этиленом, пентаном и другими смесями.

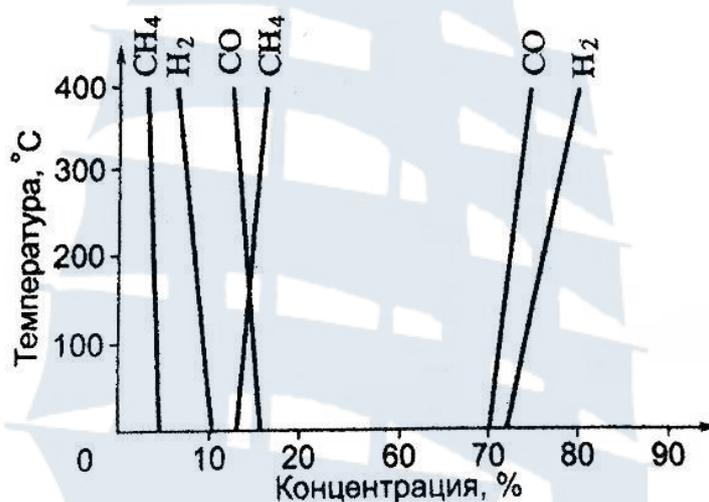


Рис. 3.2. Зависимость КПВ от начальной температуры

С повышением начальной температуры горючей смеси увеличивается скорость горения при предельных концентрациях этих смесей. Смесей, сильно разбавленных горючим или воздухом и неспособных гореть при низких температурах, напротив, становятся горючими при высоких температурах.

Начальное **давление** горючей смеси влияет существенным образом на концентрационные пределы воспламенения.

КПВ меняются вследствие изменения скорости распространения горения при повышении давления. Горючие смеси при повышении давления ведут себя по-разному, так как их физико-химические свойства различны. С повышением давления область воспламенения расширяется, главным образом, за счет повышения ВКПВ. Например, при давлении 10^5 Па (1 атм.) НКПВ метана составляет 5,6 %, тогда как ВКПВ — 14,3 %. При давлении

$12,5 \cdot 10^5$ Па (12,5 атм.) НКПВ = 5,7 % (т. е. практически не изменился), а ВКПВ = 45,7 %. Произошло изменение ВКПВ больше, чем в три раза.

Установлено, что для всех газовых смесей при понижении давления наблюдается сужение области воспламенения вплоть до ее ликвидации.

Наиболее типичная кривая зависимости изменения пределов воспламенения от давления представлена графиком на рис. 3.3. Кривая имеет минимум, который показывает, что для каждой газовой горючей смеси существует минимальное давление, ниже которого при любом составе этой смеси возгорание невозможно.

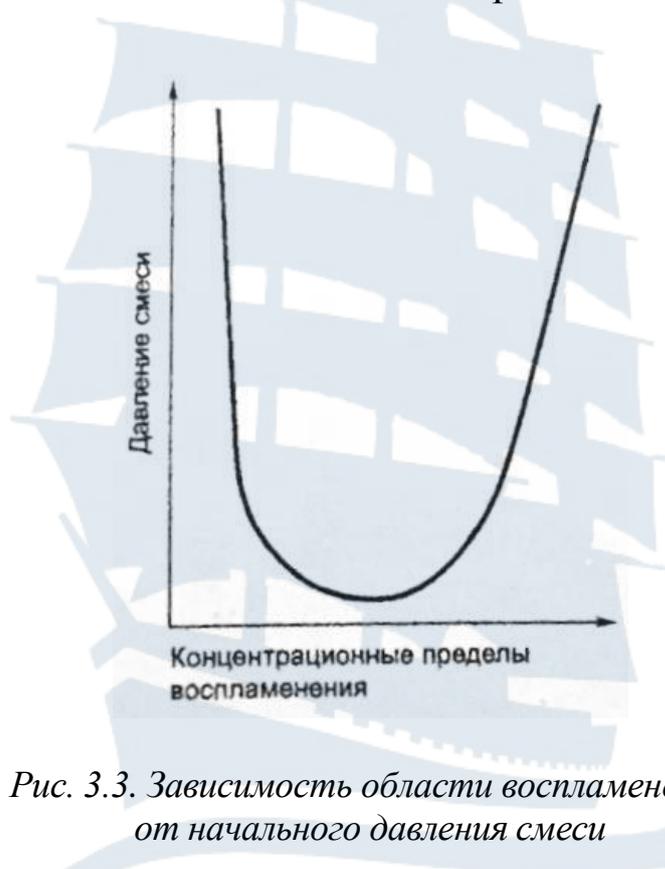


Рис. 3.3. Зависимость области воспламенения от начального давления смеси

При уменьшении **объема емкости и его диаметра** увеличивается поверхность теплоотдачи, приходящейся на единицу объема смеси. Установлено, что для каждой газовой смеси существует объем и диаметр, ниже которых при любом составе смеси зажигание и распространение горения становится невозможными.

Введение **флегматизаторов** в горючую смесь приводит к сужению области воспламенения.

В качестве флегматизаторов выступают негорючие газы. В частности, для обеспечения пожаро- и взрывобезопасности некоторых технологических процессов, предусматривается флегматизация углекислым газом CO_2 .

Чем выше концентрация флегматизатора, тем уже область воспламенения, причем большее влияние оказывается на ВКПВ. Содержание флегматизатора, при котором горючая смесь становится неспособной к воспламенению, принимают за минимальную флегматизирующую концентрацию данного флегматизатора для исследуемого горючего вещества.

Введение флегматизатора в горючую смесь понижает не только концентрацию горючего, но и содержание кислорода. При снижении концентрации горючего в смеси, вероятность ее воспламенения, с распространением пламени по всему объему, уменьшается. Концентрация кислорода в горючей смеси, состоящей из горючего, воздуха и флегматизатора, меньше которой распространение пламени в смеси становится невозможным при любой концентрации горючего в смеси, разбавленной данным флегматизатором, называется *минимальным взрывоопасным содержанием кислорода (МВСК)*.

3.3 Вспышка, воспламенение и горение горючих жидкостей

3.3.1. Особенности горения и воспламенения горючих жидкостей

Горение горючих жидкостей происходит в газовой фазе. При нагревании происходит ее испарение и над поверхностью жидкости образуется паровая подушка. При взаимной диффузии паровой подушки и кислорода воздуха формируется зона горения. Упрощенная схема зоны горения изображена на рис. 3.4.

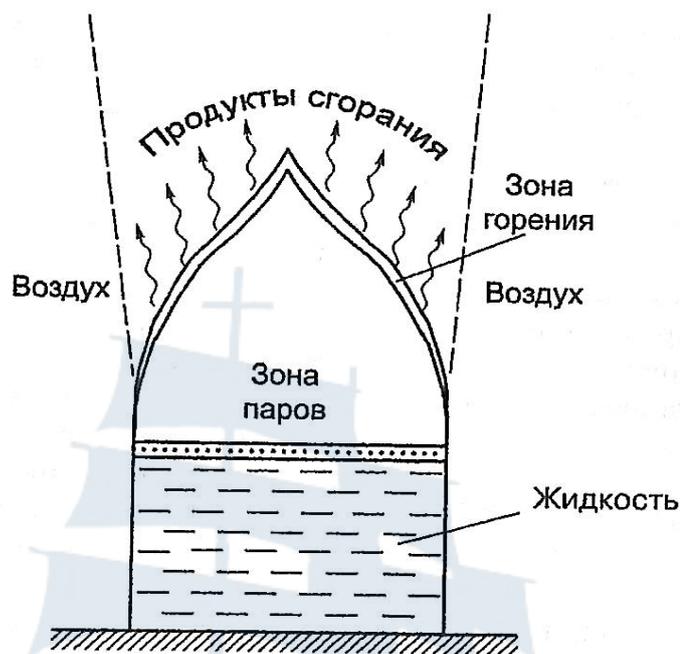


Рис. 3.4. Схема формирования зоны горения жидкостей

Зоной горения является тонкий светящийся слой, в который с поверхности жидкости поступают горючие пары, а из воздуха диффундирует кислород. В результате постоянного испарения происходит выгорание жидкости.

Для оценки пожароопасности горючих жидкостей важное значение имеют такие параметры, как температура вспышки и температура воспламенения.

При зажигании паров горючей жидкости может наблюдаться такое явление как **вспышка** – быстрое сгорание накопившихся паров горючей смеси, не сопровождающееся устойчивым горением.

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

При этой температуре устойчивого горения жидкости не возникает, так как скорость испарения жидкости меньше, чем скорость сгорания паров.

Устойчивое горение возникает лишь при температуре воспламенения, при которой скорость испарения жидкости становится равной или больше скорости ее горения.

Температурой воспламенения называется наименьшая температура жидкости, при которой она, испаряясь, образует

концентрацию пара в смеси с воздухом, способную воспламениться под действием источника зажигания и продолжать гореть после его удаления.

Температура вспышки имеет большое практическое значение.

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

По температуре вспышки применяемой жидкости определяются типы помещений:

- взрывоопасные (В) – с применением ЛВЖ;
- пожароопасные (П) – с применением ГЖ.

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

У легковоспламеняющихся жидкостей температура воспламенения выше, чем температура вспышки, на 1-5°, при этом, чем ниже температура вспышки, тем меньше разность между температурами воспламенения и вспышки.

У горючих жидкостей, имеющих высокую температуру вспышки, разница между этими температурами доходит до 25-35°.

3.3.2. Температурные пределы воспламенения

Для горючих жидкостей вводится понятие ***температурных пределов воспламенения (ТПВ)***. Это связано с тем, что температура в значительной степени определяет интенсивность испарения жидкости, а значит и подачу горючих паров в зону горения.

Температура, при которой создается концентрация паров, равная НКПВ, называется нижним температурным пределом воспламенения (НТПВ).

Температура, при которой создается концентрация паров и газов, равная ВКПВ, называется верхним температурным пределом воспламенения (ВТПВ).

Температурные пределы для различных веществ различны и зависят от их физико-химических свойств. Например, для ацетона НТПВ равен –20 °С, ВТПВ равен +13 °С.

Как и КПВ, температурные параметры воспламенения жидкостей (температуры вспышки и воспламенения, НТПВ и ВТПВ) наиболее точно определяются экспериментальными способами. Для большинства используемых горючих жидкостей они приводятся в справочниках пожарной опасности веществ.

Установлено, что НТПВ меньше температуры вспышки всего на несколько градусов. Поэтому при оценке пожароопасности горючих жидкостей эти понятия отождествляют, называя НТПВ температурой вспышки.

Температурные параметры воспламенения жидкостей могут быть приближенно рассчитаны. Все методы расчета связаны с применением эмпирических коэффициентов и основаны на известных значениях температуры кипения жидкости или давления насыщенных паров при соответствующих концентрациях.

Наиболее точным является уравнение 3.2 (методика ГОСТ 12.1.044-89):

$$t_i = \alpha_1 t_{\text{кип}} + \alpha_2 + \alpha_3, \quad (3.2)$$

где t_i – температуры вспышки, воспламенения, НТПВ, НКПВ;

$t_{\text{кип}}$ – температура кипения жидкости;

α_1, α_2 – безразмерный и размерный эмпирические коэффициенты (положительные или отрицательные);

α_3 – добавка к коэффициенту α_2 , определяемая по специальной методике в зависимости от количества и вида определенных структурных групп в химической формуле вещества.

3.4. Горение и выгорание твёрдых веществ

3.4.1. Воспламенение твердых веществ и формирование пламени

Механизм воспламенения твёрдых горючих материалов во многом сходен с механизмом воспламенения горючих жидкостей, однако, имеются и существенные отличительные особенности.

Сходством является то, что воспламенение твёрдых веществ, так же как газов и жидкостей – является протекание в газовой фазе химической реакции окисления.

Особенности горения твёрдых горючих веществ и материалов заключаются в переходе их из твёрдой фазы в газообразную следующими путями:

- плавлением с последующим испарением;
- разложением (пиролизом);
- возгонкой (сублимацией).

Воспламенение твердых веществ и материалов сопровождается первоначально их нагреванием. Для некоторых твердых веществ далее следует процесс плавления и газификации. Плавление может протекать как без разложения исходного вещества (например, парафин, стеарин и др.), так и с разложением (каучуки, полимеры и др.)

Для других веществ переход из твердой фазы в газообразную протекает, минуя жидкую фазу. Такой процесс называется возгонкой (сублимацией).

Для третьей группы твердых веществ газификация осуществляется при термическом разложении (пиролизе) с выделением горючих газов (как правило углеводов). Большинство таких твердых веществ, например, древесина, торф, уголь, сланцы, пластмассы, содержащие негорючие наполнители (тальк, сажу) и др. разлагаются не полностью, а с образованием углистого (не выгоревшего) остатка. Следует отметить, что образование нелетучего твердого остатка возможно и при сублимации некоторых веществ.

При переходе жидкости в парообразное состояние всегда наблюдается эндотермический процесс. Для твердых веществ этот процесс в большинстве случаев также является эндотермическим.

Известны также случаи, когда разложение твердых веществ сопровождается выделением теплоты. Тогда, превращение твердой фазы в газообразную может представлять экзотермический процесс. Так, например, в случае возгорания опилок в результате их длительного хранения при температуре более 100 °С протекает экзотермический процесс. Это происходит в результате интенсивного протекания химической реакции между активными промежуточными соединениями первичного распада твёрдого горючего. Такие реакции окисления, как правило, являются самоускоряющимися

автокаталитическими реакциями, то есть катализируются продуктами разложения.

Если при горении жидкостей тепловой поток, поступающий к поверхности от зоны пламени, расходуется только на нагрев и испарение жидкой фазы, то для твёрдых веществ, кроме этого, необходимы ещё и теплотраты на плавление и разложение этого вещества.

Рассмотрим теперь более подробно все стадии воспламенения твердого вещества, формирования и распространения пламени.

При контакте твердых горючих веществ с нагретым до высокой температуры источником зажигания возникают теплообменные процессы, которые осуществляются следующими путями:

- конвекцией;
- излучением;
- кондукцией.

Вид теплообмена зависит от типа источника зажигания. При воспламенении, например, от открытого пламени (горящая спичка, газовая горелка и т. п.) превалирует теплообмен конвекцией. Нагретая спираль, не имеющая непосредственного контакта с горючим материалом, также воспламеняет горючее. Это происходит за счет лучистого тепла. Воспламенение от тлеющих частей (искр) протекает, главным образом, за счет теплообмена теплопроводностью (кондукцией).

При воздействии теплового потока от высокотемпературного источника зажигания горючий материал нагревается, затем в некотором интервале температур (для веществ растительного происхождения 50-150 °С) из него испаряется влага.

После испарения влаги, горючий материал вновь нагревается до температуры начала газообразования. Температура разложения для растительных материалов составляет примерно 250 °С. Результатом этого процесса является выделение в окружающую атмосферу нагретых летучих продуктов. Параллельно с этим протекает смешение летучих компонентов с окислителем и образование парогазовоздушной смеси. Если мощность источника зажигания достаточна, то при достижении горючей смесью концентрации, равной НКПВ, произойдет зажигание с появлением пламенного горения.

Зажигание может произойти и от раскаленного углистого слоя в том случае, если концентрация парогазовой смеси будет находиться в области воспламенения.

Таким образом, общая продолжительность процесса воспламенения складывается из стадий нагрева влажного материала, сушки, нагрева сухого материала, газификации и собственно воспламенения газовоздушной смеси.

Практика показывает, что для материалов растительного происхождения наиболее продолжительными являются стадии сушки влажного и нагрева сухого материала, которые составляют соответственно 55 и 25 % от общей продолжительности воспламенения.

Распространение пламени по поверхности твердых веществ происходит за счет передачи части тепла, выделяющегося в зоне пламени, к поверхности горящего материала. Передача тепла от факела пламени осуществляется за счет лучеиспускания, конвекции и теплопроводности (кондукции). В зависимости от условий горения соотношение количества тепла, поступающего за счет этих видов теплопередачи, может быть различным. Это обстоятельство и является одной из главных причин зависимости скорости распространения пламени по поверхности твердых горючих материалов от условий горения.

Прогрев участков поверхности, расположенных перед фронтом пламени, приводит к газификации слоев твердого вещества с образованием летучих продуктов, которые смешиваются с воздухом, образуя гомогенную кинетическую систему.

При превышении концентрации горючих компонентов нижнего предела их воспламенения смесь воспламеняется от пламени и сгорает в кинетическом режиме.

Схема распространения пламени по поверхности твердого вещества представлена на рис. 3.5.

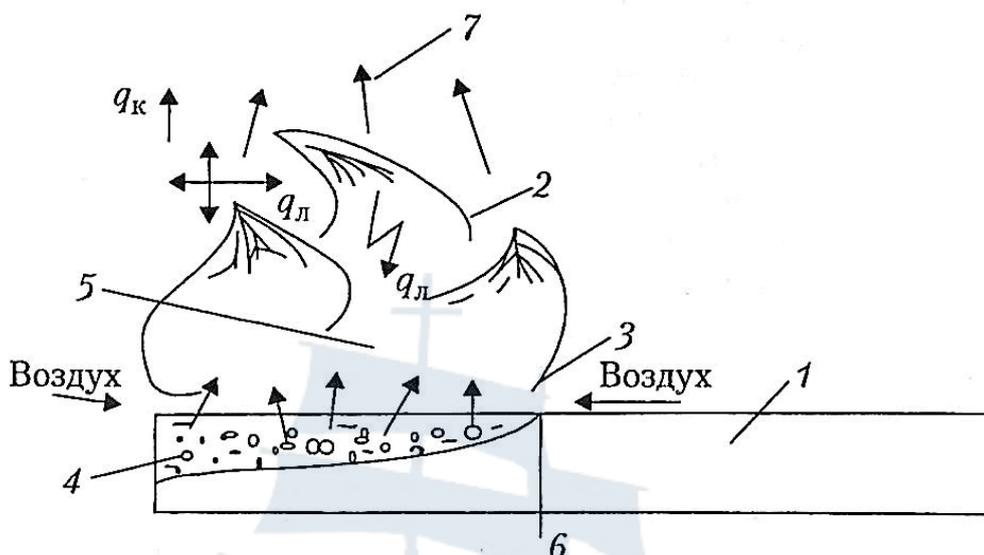


Рис. 3.5 Схема распространения пламени по поверхности твёрдого материала:

- 1 – исходный материал; 2 – зона диффузионного горения;
 3 – зона кинетического пламени (носик); 4 – зона газификации;
 5 – зона газообразных продуктов разложения; 6 – зона разложения материала перед фронтом пламени; 7 – продукты горения;
 q_k – конвективный поток; q_l – лучистый поток

Таким образом, процесс распространения пламени по твёрдым материалам характеризуется двумя существенными признаками:

- скорость перемещения пламени равна скорости образования горючей смеси над поверхностью материала;
- горение на передней кромке пламени (носике) всегда протекает в кинетическом режиме, т. е. горит предварительно возникшая смесь горючего и окислителя.

3.4.2. Пиролиз и горение древесины

Термическое разложение твердых горючих веществ и материалов называется **пиролизом**.

На пиролиз оказывают влияние следующие факторы:

- вид горючего;
- температура разложения;
- время контакта горючего с окислителем;
- размер пиролизуемого образца, его формы и др.

При повышении температуры твердого вещества происходит разрыв химических связей с образованием более простых химических веществ (твердых, жидких и газообразных) или их отдельных компонентов.

В зависимости от температуры различают пиролиз:

- *изотермический*, при котором температура образца постоянна и во время всего периода разложения не меняется;
- *неизотермический*, при котором температура может меняться как во времени всего периода разложения, так и по глубине образца.

При горении древесины и большинства органических веществ имеет место неизотермический пиролиз твердой фазы.

Древесина имеет сложный химический состав с веществами различного строения и свойств. Основными ее компонентами являются *гемицеллюлоза, целлюлоза и лигнин*.

Целлюлоза является высокомолекулярным полисахаридом с эмпирической формулой $(C_5H_{10}O_5)_m$. Молекулярная масса целлюлозы составляет свыше 1 500 000 у.е.

Гемицеллюлозы имеют в составе пентозаны ($C_5H_8O_4$), гексозаны ($C_6H_{10}O_5$) и полиурониды, количественный состав их зависит от типа древесины: лиственная или хвойная и др.

Структура лигнина так же зависит от разновидности природного материала и представляет собой ароматические соединения различного строения и различных классов.

В зависимости от породы, возраста, места произрастания, соотношение этих компонентов может быть различным, однако, в основном (усредненные значения) древесина состоит из 25 % гемицеллюлозы, 50 % целлюлозы и 25 % лигнина. Это очень пористый материал, объем пор может составлять до 50-70 % объема.

Вещества, входящие в состав древесины, обладают различным строением и неодинаковой термической стойкостью. Наименее термоустойчивы – гемицеллюлозы, наибольшей термической стойкостью обладает лигнин. Так, если начало интенсивного разложения целлюлозы соответствует температуре 285 °С, лигнин интенсивно разлагается лишь при достижении температуры 350-450 °С. Большая термическая устойчивость лигнина объясняется его химическим строением. Рассмотренный выше состав древесины указывает на сложность её термического разложения.

Схема горения древесины представлена на рис. 3.6 и включает 4 характерные зоны:

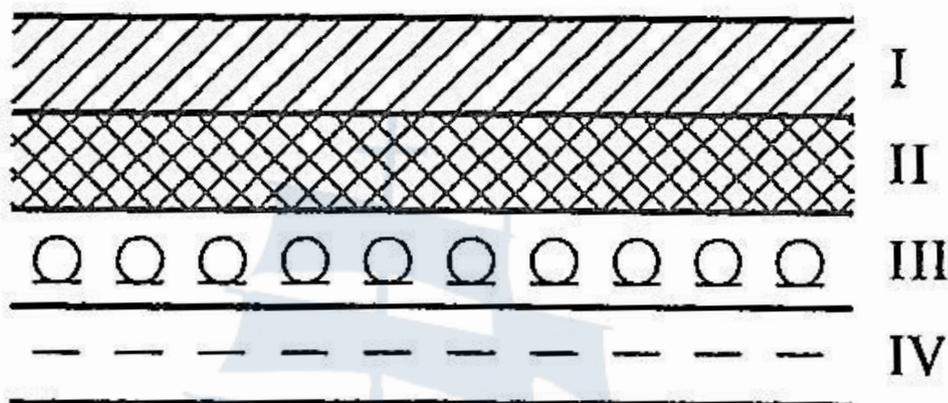


Рис. 3.6. Зоны горения древесины:

- I – растрескавшийся древесный уголь (99 % – углерод);*
- II – древесина с различной степенью пиролизованности;*
- III – зона неохваченная пиролизом (сухая древесина);*
- IV – исходная влажная древесина*

Для пиролиза древесины характерны следующие этапы:

1. Сушка – выделение физической воды при 120-150 °С;
2. Выделение внутрикапиллярной и химически связанной влаги при 150-180 °С;
3. Разложение компонентов древесины с наименьшей термостойкостью при 150-180 °С;
4. Пиролиз (в основном гемицеллюлозы) с выделением газов: CO, CH₄, H₂, CO₂, H₂O при 250-300 °С;
5. Интенсивный пиролиз при 350-450 °С.

При температурах 350-450 °С происходит интенсивный пиролиз древесины и выделяется основная масса горючих газов – 40 % от максимально возможного количества. Выделяющаяся в этой области пиролиза газообразная смесь состоит из 25 % водорода и 40 % предельных и ненасыщенных углеводородов.

Процесс сопровождается выделением теплоты. В среднем для древесины низшая теплота сгорания равна 15 000 кДж/кг.

При температурах 500-550 °С скорость термического разложения образца древесины резко снижается. Выход летучих продуктов практически прекращается, поскольку разложение образца

в основном заканчивается при более низких температурах. При температуре 600 °С разложение древесины на газообразные продукты и углистый остаток завершается.

Таким образом, температура в твердой фазе древесины при ее горении изменяется от 20 до 600 °С. Поскольку древесина является сложным веществом с различной термической устойчивостью ее компонентов, то ее разложение осуществляется не только по внешней поверхности, но и в прогретых слоях в глубине твердой фазы.

Аналогично разложению древесины будет протекать пиролиз торфа и каменного угля, однако, максимальные скорости выхода летучих продуктов будут иметь место при соответственно других температурах.

Торф начинает разлагаться уже при 100-105 °С и более интенсивное разложение происходит при 150 °С.

Каменный уголь состоит из более термостойких углеродосодержащих компонентов и разложение его протекает менее интенсивно даже при более высоких температурах, чем разложение древесины и торфа, а заметный выход газообразных продуктов происходит при температуре более 500 °С.

Древесина, как и многие другие твердые органические горючие вещества, горит с образованием углистого остатка. С учетом этого процесс выгорания протекает в несколько этапов.

Первый этап – активное пламенное горение в результате пиролиза. Процесс формирования пламени описан выше.

Далее, по мере выделения летучих продуктов из твердой фазы при горении древесины происходит ее переугливание на все большую глубину. При этом повышается термическое сопротивление углистого слоя, снижается скорость прогрева и пиролиза еще не разложившихся слоев древесины и, соответственно, скорость пламенного горения вплоть до его прекращения. Теплота аккумулируется углистым остатком, так как коэффициент теплопроводности его в четыре раза меньше коэффициента теплопроводности древесины. Количество теплоты возрастает, линейная скорость выгорания понижается, но теплосодержание прогретого слоя возрастает.

Прекращение пламенного горения древесины открывает доступ новых порций кислорода воздуха к углю, нагретому до 650-700 °С. Начинается **второй этап** горения древесины – гетеро-

генное окисление углистого слоя в виде беспламенного горения (тления) угля.

В результате протекания этой реакции выделяется теплота. Температура углистого слоя поднимается до 800 °С, и процесс гетерогенного горения угля становится более интенсивным. Углистый слой может растрескиваться, через трещины осуществляется выход летучих продуктов разложения твердой фазы. Наступает **третий этап** – смешанный гомогенно-гетерогенный режим горения: пламя не сплошное, разбивается на отдельные очаги. Над поверхностью трещин протекает гомогенное горение, а остальная часть углистого слоя окисляется по гетерогенному механизму (горючее – твердое, воздух и продукты горения – газообразные).

Если к окончанию этого этапа горения исходный материал закончился, то углистый остаток постепенно и медленно догорает переходя в тление. Именно это мы наблюдаем при горении древесного угля, который продается в магазинах.

Если же исходный древесный материал не выгорел полностью, то в результате реакции гетерогенного окисления углерода уменьшается толщина углистого слоя и растет доля тепла, поступающая за счет теплопроводности вглубь твердой фазы. При определенных условиях это может интенсифицировать пиролиз твердой фазы и увеличить скорость выделения летучих продуктов разложения, которые при смешении с воздухом над поверхностью образуют горючую смесь, способную вновь воспламениться. В этом случае источником зажигания является раскаленный углистый слой и это приводит к повторному гомогенному горению древесины, что может считаться **четвертым этапом**.

3.4.3. Скорость распространения пламени по поверхности твердых материалов

Исходя из рассмотренного анализа процесса горения твердых веществ, все факторы, влияющие на скорость распространения пламени, можно разделить на три группы:

1. Физико-химические свойства вещества, определяющий процесс газообразования (способ разложения, скорость и температуру газификации, наличие углистого остатка и др.).

2. Начальное состояние вещества (температура, влажность, состояние поверхности, геометрия образца и др.).

3. Внешние условия (пространственная ориентация, скорость и направление ветра и др.).

Рассмотрим влияние наиболее важных факторов.

Интенсивность разложения твердой фазы, а значит и скорость газификации оказывают значительное влияние на скорость распространения пламени и скорость выгорания.

Если разложение твердой фазы протекает в узком приповерхностном слое без образования углистого слоя, то в этом случае горение протекает с постоянной скоростью. На поверхности твердой фазы после воспламенения устанавливается постоянная температура, равная температуре кипения или возгонки вещества.

Скорость распространения пламени при горении веществ с образованием углистого остатка в большой степени зависит от плотности материала и внешних условий горения.

Снижение скорости распространения пламени с увеличением влажности связано главным образом с затратами тепла на ее испарение с поверхностных слоев материала, вследствие чего скорость разложения вещества замедляется. Кроме того, пары воды, являющиеся флегматизаторами, поступая в газовую зону, снижают температуру пламени и тем самым уменьшают его излучательную способность.

Основное влияние на скорость распространения пламени оказывает **геометрия (толщина) образца материала**. Различают термически тонкие и термически толстые образцы. Такое деление основано на сравнении геометрической или физической толщины с термической, под которой понимают толщину слоя твердого материала, прогретого перед фронтом пламени выше начальной температуры к моменту поступления пламени на данный участок поверхности.

Если физическая толщина превышает термическую, образец называют *термически толстым*, если наоборот, – *термически тонким*. Температура образца со стороны, противоположной той, по которой распространяется пламя, перед фронтом пламени для термически толстого равна начальной температуре, а для термически тонкого – выше.

При увеличении толщины термически тонких образцов материала снижение скорости распространения пламени происходит главным образом вследствие увеличения теплопотерь от поверхности горения, связанных с прогревом материала в глубине. Для термически толстых образцов материала скорость распространения пламени не зависит от их толщины: если физическая толщина превышает термическую, то дальнейшее увеличение толщины не приводит к изменению характера распределения температуры в глубине материала перед фронтом пламени и скорость горения остается неизменной.

Одновременно с распространением пламени по поверхности материала наступает процесс его выгорания. Закономерности выгорания твердых материалов существенно зависят от характера превращения твердой фазы в газообразные продукты.

Рассмотрим влияние **пространственной ориентации и состояния поверхности**.

Скорость распространения пламени зависит от расположения твердого горючего материала и направления движения пламени (рис. 3.7).

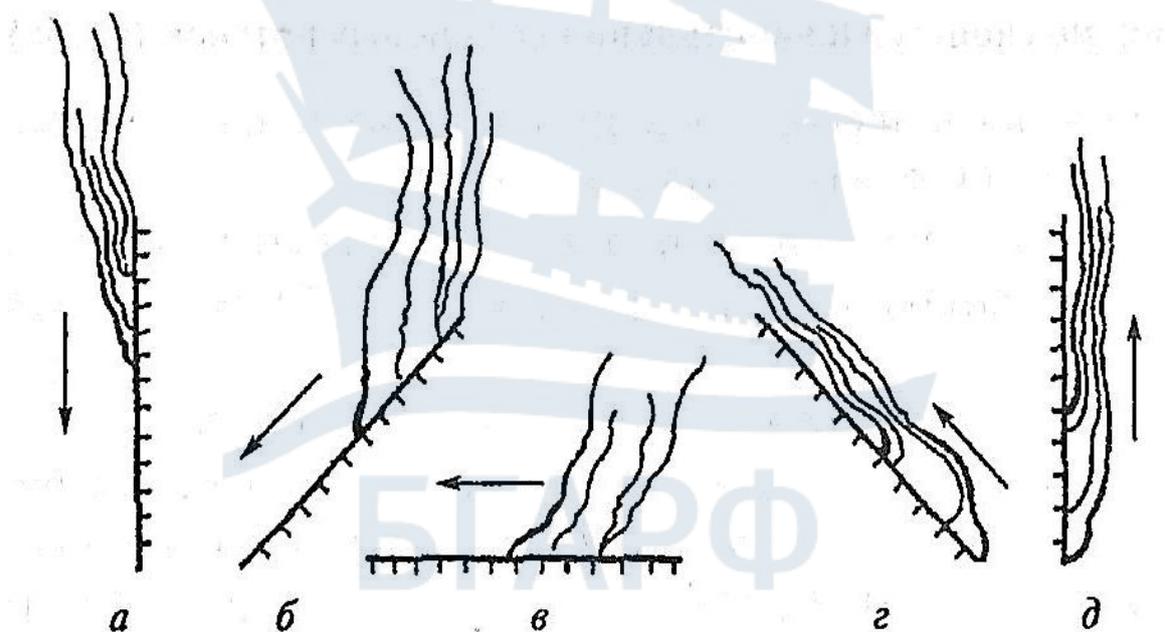


Рис. 3.7. Распространение пламени при различных углах наклона горячей поверхности

Если поверхность расположена горизонтально, то горение происходит медленно, так как нагрев поверхности достигается только за счет лучистого теплообмена.

При распространении пламени вертикально вниз, скорость пламени самая медленная. При таком распространении пламени скорость прогрева поверхности твердого материала осуществляется только за счет теплоты, передаваемой теплопроводностью и лучистой энергией от факела пламени.

Увеличение скорости горения наблюдается при распространении пламени вверх. Это объясняется двумя факторами. Во-первых, захват воздушных масс ограничен одним направлением. Наибольшая скорость перемещения пламени наблюдается по вертикальной поверхности снизу вверх. Поэтому при вертикальном горении установившееся пламя будет быстро удлиняться по всей поверхности горючего материала. Во-вторых, нагрев поверхности материала происходит за счет конвективного и лучистого теплообмена. Возникающие конвективные потоки обеспечивают быстрый отвод летучих газов от поверхности материала и стимулируют увеличение скорости горения распространения пламени.

Скорость перемещения пламени будет больше, если поверхность материала шероховатая и еще больше, если материал пористый или рыхлый, так как при этом значительно быстрее происходит ее прогрев до температуры воспламенения.

Величина скорости перемещения пламени по целлюлозным материалам может достигать 500 м/мин (солома), температура пламени 1 100-1 300 °С.

Скорость распространения пламени зависит от **направления и скорости ветра (воздушного потока)**. При усилении ветра в направлении распространения пламени скорость сначала растет линейно, а затем подчиняется степенной или даже экспоненциальной зависимости. Очевидно, что механизм влияния ветра аналогичен механизму влияния угла наклона материала.

Рассмотрим, как меняется скорость распространения пламени в зависимости от скорости воздушных потоков, направленных против движения пламени (противоток). При охлаждении нагретых участков поверхности перед фронтом пламени скорость распространения пламени будет снижаться. В то же время поток воздуха интенсифицирует смешение продуктов пиролиза с окислителем,

образование гомогенной горючей смеси происходит быстрее, носик пламени приближается к поверхности твердого материала что, в свою очередь, приводит к дальнейшему увеличению интенсивности и ускоряет распространение пламени. Кроме того, перед фронтом пламени наблюдается образование ламинарных вихрей, которые способствуют появлению конвективного прогрева поверхности перед фронтом пламени. При малых скоростях движения воздуха определяющее влияние оказывают интенсификация смещения продуктов и появление ламинарных вихрей, в результате скорость распространения пламени растет. При увеличении скорости ветра усиливается эффект аэродинамического торможения и охлаждения поверхности материала, в результате скорость распространения пламени уменьшается, вплоть до его срыва.

3.4.4. Горение полимерных материалов

Полимерные материалы незаменимы во многих отраслях промышленности и в производстве предметов бытового назначения.

Горение полимеров и способы снижения их горючести – это одно из актуальных направлений развития науки о полимерах. Проблема снижения горючести полимерных материалов имеет комплексный характер. Ее решение связано не только с вопросами химии ВМС, но также с вопросами химической кинетики (изучением цепных реакций горения, термической и термоокислительной деструкции), органической химии (синтез и свойства добавок, понижающих горючесть полимерных материалов, так называемых антипиренов), с различными разделами физики.

Установление закономерностей и механизма процессов воспламенения и горения полимерных материалов необходимо для разработки способов их прекращения.

Возникновение горения полимерных материалов чаще всего обусловлено их вынужденным воспламенением. Кислородный индекс (минимальная концентрация кислорода) в газовой смеси, при которой воспламеняется полимер, достаточно высок.

Температурой воспламенения полимеров считают наименьшую температуру подачи газообразного окислителя, при которой образец выделяет горючий газ в количестве, достаточном для того,

чтобы возникло пламенное горение при приближении источника зажигания.

Горение обычных полимерных материалов рассматривают как процесс, имеющий в основном тепловую природу. Большинство полимеров при нагревании плавится и образует в процессе горения на поверхности жидкий слой, который может стекать с вертикальных и наклонных поверхностей, распространяя горение на негорящие еще предметы. Окисляющим агентом при этом является кислород воздуха. Взаимодействие кислорода с полимером и горючими продуктами его разложения зависит от диффузии реагентов.

Поэтому горение полимерных материалов на воздухе рассматривают как гомогенный или гетерогенный процесс, протекающий в диффузионном режиме. Он может быть гетерогенным, так как при высокотемпературном разложении полимеров образуется новая фаза – карбонизованный слой, который выгорает при взаимодействии окислителя с поверхностью углерода.

Горение полимеров является процессом многостадийным. Можно выделить процессы, протекающие в твердой фазе, где осуществляется «подготовка» материала к горению, и процессы, протекающие в газовой фазе, где идет реакция горения. Основными стадиями горения полимеров являются нагрев, деструкция, воспламенение, горение. Целесообразно рассматривать пять пространственных зон горения.

Первая зона – слои полимерного материала, прилегающие к поверхностному слою; здесь протекает пиролиз при незначительной доле процессов окисления.

Вторая зона – поверхностный слой полимерного материала, который подвергается термоокислительной деструкции.

Третья зона – газообразная, предпламенная. В этой зоне низкомолекулярные продукты, образующиеся в первых двух зонах, смешиваются с нагретым воздухом, разлагаясь и окисляясь под действием кислорода.

Четвертая зона – зона пламени, или реакции горения, начинается там, где создается концентрация продуктов разложения, достаточная для распространения пламени. Здесь выделяется основная часть тепловой энергии и наблюдается максимальная температура и световое излучение.

Пятая зона – зона продуктов сгорания или догорания. Здесь завершаются окислительно-восстановительные реакции, выделяющаяся тепловая энергия поступает к неповрежденным участкам полимерного материала за счет конвекции и излучения. В этой зоне в зависимости от химического состава исходного полимерного материала могут содержаться паро- и газообразные CO, CO₂, H₂S, HCl, HCN, Cl₂, SO₂ и др. в концентрациях, опасных для человека. Во избежание отравлений тушение пожара необходимо проводить в кислородных изолирующих противогазах.

Основной количественной мерой горючести полимерных материалов является скорость горения. Она зависит от теплофизических свойств конденсированной и газовой фаз, кинетических параметров реакции пиролиза и реакции в пламени, коэффициентов диффузии окислителя и продуктов разложения, размеров полимерного образца, условий окружающей среды.

По обычным показателям горючести материал может быть признан негорючим, но большинство полимеров при температуре свыше 500 °С (в условиях пожара) воспламеняются и горят.

К трудногорючим полимерам относятся политетрафторэтилен, ПВХ, фенольные смолы. Их пониженная горючесть обусловлена либо выделением при деструкции негорючих летучих продуктов, либо протеканием коксования.

Для снижения горючести полимерных материалов используют специальные добавки – антипирены. Антипирены могут быть инертными и реакционноспособными. Реакционноспособные – органические и элементарноорганические соединения. Инертные – окислы, гидроокиси, соли металлов, производные фосфорных кислот, галогенсодержащие соединения. Для получения полимеров пониженной горючести полимеризационного типа используют антипирены, содержащие двойные или тройные связи (кратные связи), циклические соединения, так как они приводят к сшивке полимера.

3.4.5. Горение металлов

Пожары, связанные с горением металлов и их соединений, занимают небольшую долю в общем количестве пожаров. Возникают

они при производстве порошкообразных металлов, обработке легких металлов, их сплавов и др. Особенно опасно горение радиоактивных металлов, отработанного ядерного топлива, так как при их горении образуются дымовые аэрозоли, способные привести к заражению местности.

Металлы на пожаре могут гореть сплошной массой (K, Ca, Na, Mg) или в виде стружек, порошков (Al, Ti и др.).

Характер горения зависит от температуры плавления металлов, температуры кипения металлов и их окислов.

По характеру горения металлы делятся на *летучие* и *нелетучие*.

Летучие металлы (Li, K, Na, Mg, Ca) имеют низкую температуру плавления и при горении находятся в жидком состоянии. Температура их кипения ниже температуры кипения окислов, поэтому на жидком металле может быть корка твердого окисла. При поднесении к этим металлам источника зажигания они нагреваются и окисляются. Их окислы – пористые вещества, они не способны изолировать металл от дальнейшего окисления. Металл расплавляется и начинает испаряться. Пары его диффундируют через корку окисла в воздух. Когда концентрация паров достигнет нижнего концентрационного предела воспламенения, возникает горение. Зона диффузионного горения устанавливается вблизи поверхности окисла. Большая часть тепла реакции передается металлу, в результате чего он нагревается до кипения, что вызывает разрыв корки окисла. Пары металла в воздухе превращаются в твердые частички окиси – дым. Образование белого плотного дыма – один из признаков горения летучих металлов.

Нелетучие металлы – Al, Be, Ti. Пленка их окислов прочно сцепляется с поверхностью металла и замедляет его окисление. Поэтому горение таких металлов происходит, когда они находятся в виде порошков, аэрозолей без образования плотного дыма.

Тушить металлы, используя обычные средства (воду, пену), обычные газовые составы, огнетушащие порошки общего назначения, нельзя. При их взаимодействии с водой происходит выделение водорода, который образует «гремучие» смеси с воздухом. Контакт воды с радиоактивными металлами (обогащенными ураном, плутонием) приводит к уменьшению их критической массы, а в ряде случаев к возникновению самопроизвольной цепной реак-

ции (распаду). Только порошкообразное железо разрешается тушить распыленной водой и пеной.

Большинство металлов при горении на воздухе могут взаимодействовать не только с кислородом воздуха, но и с азотом (цирконий, титан, магний, алюминий, уран горят даже в атмосфере N_2 и CO_2), поэтому при объемном тушении металлов используют аргон (например, тушение металлов в технологическом оборудовании).

Основным средством тушения металлов являются порошковые составы специального назначения, основой которых является хлорид калия KCl , не взаимодействующий ни с одним из металлов. Кроме того, хлорид калия эффективно ингибирует горение органических жидкостей и газов. Эти порошки марок ПХК по сравнению с порошками общего назначения имеют меньшую коррозионную активность и гигроскопичность.

3.4.6. Количественные параметры выгорания твердых материалов

Основным количественным параметром, характеризующим выгорание твердых материалов, является **скорость выгорания**, которая определяет динамику пожара, тепловой режим пожара (величину и скорость изменения температуры пожара). Это позволяет считать допустимое время эвакуации, фактическую огнестойкость конструкции, а также определить скорость распространения пламени пожара.

Различают массовую и линейную скорости выгорания. Однако для твердых материалов в практике пожарно-технических расчетов чаще используют приведенную массовую скорость выгорания:

$$W_{пр.} = \frac{h}{\Delta\tau}, \quad (3.3)$$

где h – глубина выгорания образца, м;

$\Delta\tau$ – время выгорания, с.

Приведённая массовая скорость выгорания – количество вещества, выгорающего в единицу времени с единицы площади пожара.

Связь между действительной и приведенной скоростями выгорания выражается соотношением:

$$W_{\text{пр.}} = W \cdot K_{\text{п}}, \quad (3.4)$$

где $W_{\text{пр.}}$ – приведенная массовая скорость выгорания, $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$;

W – удельная массовая скорость выгорания (с единицы поверхности горения), $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$;

$K_{\text{п}}$ – коэффициент поверхности горения.

$$K_{\text{п}} = \frac{S_{\text{пг.}}}{S_{\text{пож}}}, \quad (3.5)$$

где $S_{\text{пг.}}$ – поверхность горения, м^2 ;

$S_{\text{пож}}$ – площадь пожара, м^2 .

Например, при горении образца твердого материала в виде куба, лежащего на одной из граней $K_{\text{п}} = 5$.

Массовая скорость выгорания не является константой горючего, ее величина зависит от условий горения. По физической сущности скорость выгорания эквивалентна скорости пиролиза материала, приведенной к единице поверхности, под влиянием теплового потока от пламени той или иной интенсивности. Она также зависит от природы материала, влажности образца, его толщины, пространственной ориентации. Экспериментально ее определяют на установке «Камера-весы» (камера – модель помещения, пол которого соединен с платформой весов). Фиксируется потеря массы испытуемого материала во времени. Производная кривой потери массы горючего, отнесенная к площади пола камеры, во времени представляет собой приведенную массовую скорость выгорания. Массовая скорость выгорания некоторых материалов приведена в табл. 3.1.

В условиях пожара массовая скорость выгорания существенно зависит от условий газообмена. При ее расчете вводят эмпирические поправочные коэффициенты.

Таблица 3.1

Массовая скорость выгорания некоторых материалов

Материал	Массовая скорость выгорания, $W \cdot 10^{-3}$, кг/м ² ·с	
	действительная	приведённая
Бумага разрыхленная	7-8	8
Древесина	17-23	15
Каучук натуральный	–	13,3
Каучук синтетический	–	8,8
Натрий металлический	12-15	–
Органическое стекло	–	16
Полистирол	–	14,3
Резина	–	11,2
Текстолитовые изделия	–	6,7
Торф (влажность 40 %)	–	3
Хлопок разрыхленный	–	4
Штапельное волокно разрыхленное	–	6,7
Фенопласты	–	5,8



4. САМОВОЗГОРАНИЕ

4.1. Тепловое самовоспламенение газозвудушных смесей

4.1.1. Температура самовоспламенения

При нагревании горючей смеси (паров горючей жидкости или горючего газа с воздухом) согласно закону Аррениуса скорость реакции окисления экспоненциально растет с повышением температуры.

Теплота, выделяющаяся в зоне реакции окисления, частично отводится в окружающую горючую среду и стенки сосуда, а частично расходуется на повышение теплосодержания смеси и ее температуры.

Если начальная температура горючей смеси высокая и выделяющаяся теплота не успевает отводиться во внешнюю среду, то при достижении некоторого критического теплосодержания происходит лавинообразный процесс ускорения реакции и повышения температуры, заканчивающийся воспламенением. Такой процесс называется *самовоспламенением* или *тепловым взрывом*.

Самовозгорание (самовоспламенение) – процесс возникновения горения, происходящий в результате протекания экзотермической химической реакции окисления, приводящей к самопроизвольному нагреванию смеси.

Самовоспламенение характеризуется резким повышением температуры, бурным выделением теплоты и появлением пламени. Температура, при которой возникает самовоспламенение горючей смеси, называется *температурой самовоспламенения*.

Например, для смеси водорода с кислородом при повышении температуры смеси скорость реакции практически не возрастает, вплоть до некоторого критического значения (примерно 550 °С). При дальнейшем повышении температуры скорость данной химической реакции резко возрастает, давление резко увеличивается, появляется пламя. Воспламенение сопровождается резким хлопком, за что эта смесь названа гремучей.

Самовоспламенение характеризуется резким повышением температуры, бурным выделением теплоты, появлением и распространением пламени.

Температура самовоспламенения – самая низкая температура вещества, при которой в условиях специальных испытаний происходит резкое увеличение скорости экзотермической химической реакции, заканчивающейся пламенным горением.

Температура самовоспламенения является одним из важнейших показателей пожароопасности, так как определяет условия безопасного нагрева вещества. Опасность самовоспламенения возникает в условиях пожара, при нарушении условий теплообмена в технологических процессах, нарушении условий хранения.

Существует много методов определения температуры самовоспламенения, которые отличаются, главным образом, способами нагрева смеси и смешивания горючего с окислителем.

В справочниках пожарной опасности веществ приведены значения стандартной температуры самовоспламенения, определенной в нормальных условиях испытаний для стехиометрического состава смеси в сосудах стандартных размеров методом впуска.

В реальных условиях температура самовоспламенения может быть ниже указанной в справочной литературе, поскольку на её величину оказывают влияние объем реакционного сосуда, материал стенок сосуда и ряд других факторов.

Различным химическим соединениям свойственны различные значения $T_{св}$, так как склонность горючих смесей к реакциям окисления неодинакова. Окислительно-восстановительные реакции, лежащие в основе воспламенения и горения, протекают по цепному механизму, через разрыв связей в молекулах и образование промежуточных активных молекул и радикалов. Чем выше энергия разрыва связи, тем труднее идет реакция окисления и, следовательно, выше и температура самовоспламенения.

У углеводородов способность к самовоспламенению (реакции окисления) понижается с увеличением разветвлений в молекуле. В каждом гомологическом ряду с увеличением молекулярной массы происходит изменение агрегатного состояния соединений: от газов – к жидкостям и твердым веществам. Поэтому с переходом к высшим гомологам ряда зависимость $T_{св}$ от химического строения проявляется уже не так наглядно, сказываются физические эффекты взаимодействия в конденсированной фазе.

В табл. 4.1 приведена температура самовоспламенения некоторых углеводородов.

Температура самовоспламенения углеводородов

Название и класс соединения	Химическая формула (брутто)	T_{CB} , К
Предельные		
Метан	CH_4	810
Этан	C_2H_6	788
Пропан	C_3H_8	777
Бутан	C_4H_{10}	704
Пентан	C_5H_{12}	557
Гексан	C_6H_{14}	534
Непредельные		
Этилен	C_2H_4	813
Пропилен	C_3H_6	638
Бутилен	C_4H_8	657
Амилен	C_5H_{10}	571
Гексилен	C_6H_{12}	545
Ароматические		
Бензол	C_6H_6	864
Толуол	C_7H_8	841
Этилбензон	C_8H_{10}	733
Диэтилбензол	$C_{10}H_{14}$	677

4.1.2. Условия, влияющие на температуру самовоспламенения

Температура самовоспламенения горючей смеси не является постоянной величиной. Она зависит от свойств смеси, ее концентрации, материала реакционного сосуда, объема сосуда, поверхности и др.

Температура самовоспламенения смесей горючих паров или газов с воздухом изменяется в зависимости от их **состава**. Самая низкая температура самовоспламенения у стехиометрической горючей смеси.

Горючие смеси, которые по своему составу (соотношению компонентов горючего и окислителя) отвечают уравнению хими-

ческой реакции, называются *смесью стехиометрического состава*. Например, для полного сгорания 2 молей водорода необходим 1 моль кислорода:



где коэффициенты химического уравнения перед водородом (2) и кислородом (1) являются стехиометрическими коэффициентами в процессе горения этой горючей смеси.

Для стехиометрического состава водородно-кислородной смеси (29,5 % об.) температура самовоспламенения равна 510 °С.

Типовая зависимость температуры самовоспламенения от концентрации горючей смеси представлена на рис. 4.1 на примере оксида углерода (угарного газа) CO.

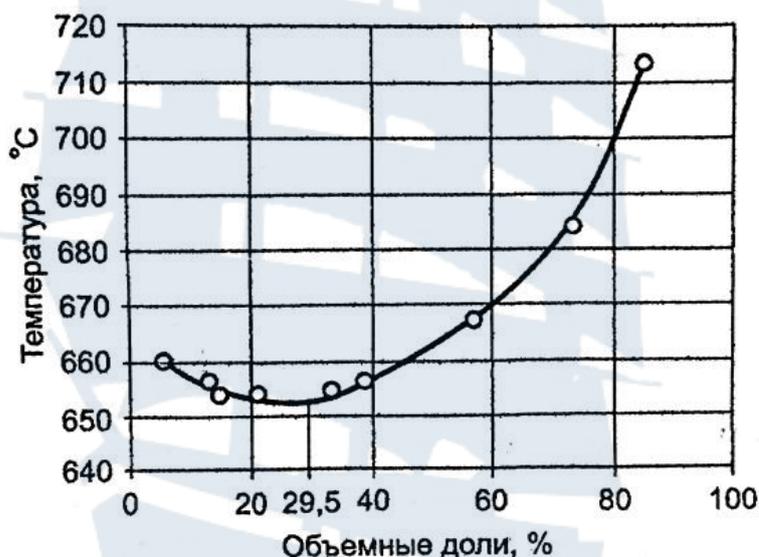


Рис. 4.1. Температура самовоспламенения смеси оксида углерода с воздухом

Из графика видно, что и для такого газа наименьшая температура самовоспламенения наблюдается у стехиометрической смеси (29,5 % об.)

Температура самовоспламенения горючих смесей зависит от **давления**. Чем выше давление, тем ниже температура самовоспламенения. Данные, приведенные в табл. 4.2, подтверждают влияние давления на температуру самовоспламенения.

Температура самовоспламенения при различном давлении

Давление $p \cdot 10^{-5} \text{ Па}$	1	5	10	15	20	25
Вещество	$t_{\text{св}}, ^\circ\text{C}$					
бензин	480	350	310	290	280	250
бензол	680	620	590	520	500	490
керосин	460	330	250	220	210	200

Температура самовоспламенения горючей смеси уменьшается при повышении давления в связи с увеличением скорости химической реакции.

Очень большое влияние на температуру самовоспламенения газов и жидкостей оказывают **катализаторы**, которые её снижают.

Катализаторы – это химические вещества, ускоряющие скорость химической реакции.

Катализаторы непосредственно вводятся в горючее вещество. Кроме химических катализаторов, каталитическими свойствами могут обладать даже стенки сосудов (тары и т. п.), в которых находится горючая смесь, или же нагретые поверхности твердого тела, являющиеся источником воспламенения.

4.2. Самовозгорание гетерогенных горючих систем**4.2.1. Самонагревание. Виды самовозгорания**

Тепловое самовозгорание вызывается тепловым самонагреванием, возникшим под воздействием внешнего источника нагрева вещества. Основными температурными показателями этого процесса являются *температура самонагревания и температура тления*.

Некоторые горючие вещества способны к самовозгоранию. Однако, в отличие от самовоспламенения газопаровоздушных смесей, источник нагрева не внешний.

Самовозгорание – возникновение горения вещества (пламенного или беспламенного) в результате самонагревания.

Самонагревание веществ, находящихся в атмосфере воздуха, обусловлено химическими и физическими процессами, происходящими в них с выделением тепла: окисление, разложение, полимеризация, адсорбция и др. Склонность вещества к самонагреванию определяется: скоростью физико-химического процесса с выделением теплоты, коэффициента теплопроводности, удельной поверхности теплоотвода и т. д.

Температура самонагревания – наименьшая температура окружающей среды, при которой в веществе или материале возникают экзотермические процессы, приводящие к самонагреванию.

Температура самонагревания многих горючих веществ и материалов ниже обычной комнатной температуры. Так, например, алюминиевый порошок при соприкосновении с воздухом способен окисляться и самонагреваться до возникновения горения уже при 10 °С. Это объясняется тем, что теплопроводность алюминиевого порошка в 3 200 раз меньше теплопроводности кускового алюминия. Вследствие этого выделяющееся при окислении тепло аккумулируется порошком, что ведет к подъему температуры, повышению скорости реакции окисления и к самовозгоранию. Низкой температурой самонагревания обладают также скипидар, силаны (SiH₄), фосфины (PH₃), бромацетилен (C₂Br₂) и некоторые другие вещества.

*Вещества, имеющие температуру самонагревания менее 50 °С, условно выделены в отдельную группу и названы **пирофорными**.*

В зависимости от причин выделения теплоты в начальной стадии самонагревания различают *самовозгорание тепловое, химическое и микробиологическое.*

Тепловое самовозгорание возникает под воздействием внешнего нагрева вещества выше температуры самонагревания. К нему способны масла, жиры, каменные угли, некоторые химические соединения. Их самонагревание обуславливается процессами самоокисления.

Химическим называется самовозгорание, возникающее в результате химического взаимодействия веществ. Оно возникает в

месте контакта реагирующих веществ, протекающего с выделением теплоты.

Самовозгорание в результате самонагревания, возникшего под действием жизнедеятельности микроорганизмов в массе материала, называется *микробиологическим*. К нему способны многие растительные материалы (сено, хлопок, силосная масса и др.)

Основные стадии самовозгорания:

а) самонагревание при условии, что тепловыделение превышает теплоотвод;

б) самоускорение экзотермического физико-химического процесса, приводящее к горению.

Таким образом, самовоспламенение и самовозгорание, приводящие к возникновению горения веществ и материалов, имеют одну и ту же сущность. Различия этих процессов определяются разными скоростями физико-химических экзотермических процессов, лежащих в их основе. При возникновении самовоспламенения горение горючей смеси протекает сразу во всем объеме. Самовозгорание приводит к возникновению очага пожара.

4.2.2. Самовозгорание твердых органических веществ и пыли

Тепловое самовозгорание твердых органических веществ возможно в двух формах: пламенной (самовоспламенение) и беспламенной (тление).

Какая форма самовозгорания произойдет раньше – определяется интенсивностью газообразования и условиями воздухообмена, определяющими концентрацию газовой смеси и интенсивность горения. При изменении условий вялотекущий процесс тления может перейти в самовоспламенение. Механизм самовозгорания следующий.

Все органические твердые вещества и материалы при нагревании разлагаются (пиролизуются) с образованием горючих газообразных и парообразных веществ, которые, смешиваясь с кислородом воздуха, образуют взрывопожароопасные смеси. Оставшийся твердый остаток (кокс) также способен к окислению, а следовательно, при определенных условиях и самовоспламеняться.

Вопрос о том, что раньше самовоспламенится: твердый остаток или газовая фаза, зависит от многих факторов, например, химического состава газообразных продуктов разложения; температуры, при которой они смешиваются с воздухом; условий массо- и теплообмена в конденсированной фазе горючего. Например, твердый остаток хлопка имеет $T_{св} = 478 \text{ К}$, а газы при его окислении воспламеняются при температуре 680 К.

Наиболее склонны к самовозгоранию большие скопления пористых материалов растительного происхождения (сено, солома, торф, щепа, опилки, хлопок и хлопковые изделия, зернопродукты).

Такие материалы склонны не только к тепловому самовозгоранию, но и микробиологическому, возникающему как результат самонагревания вещества в процессе жизнедеятельности микроорганизмов. Способностью к микробиологическому самовозгоранию обладают фрезерный торф, сено, листья, хлопок и другие материалы, особенно недосушенные, поскольку влага и тепло способствуют размножению микроорганизмов. Известны также случаи самовозгорания древесных опилок в больших кучах.

К тепловому самовозгоранию способны каменный и бурый угли, хранящиеся в кучах и штабелях. Основными причинами их самовозгорания являются способность углей окисляться и адсорбировать пары и газы при низких температурах. Несмотря на то, что процесс окисления идет медленно и тепла выделяется мало, в больших скоплениях угля самовозгорание все же происходит. Для предотвращения самовозгорания углей рекомендуется уменьшить поверхность окисления и увеличить её теплоотдачу. Для этого необходимо ограничивать высоту штабелей и производить уплотнение угля в них.

Для оценки пожаробезопасности твердых органических веществ при длительном хранении применяются следующие параметры и методика их определения.

Температура тления – наименьшая температура твердых горючих веществ, при которой в результате самонагревания возникает тление.

Температура самонагревания – наименьшая температура окружающей среды, при которой в веществе или материале возникают экзотермические процессы, приводящие к самонагреванию.

При температурах окружающей среды ниже температуры самонагрева опасность отсутствует.

Безопасной температурой t_d *длительного нагрева* – называют температуру окружающей среды, не превышающую 90 % температуры самонагрева

$$t_d \leq 0,9 \cdot t_{сн}. \quad (4.2)$$

Для вычисления $t_{св}$ и времени нагрева твердого материала используется следующая экспериментально выявленная зависимость между температурой окружающей среды (термостата), массой вещества и времени нагревания до момента его самовоспламенения:

$$\lg t = A_p + n_p \lg S, \quad (4.3)$$

$$\lg t = A_B - n_B \lg \tau, \quad (4.4)$$

где t – температура окружающей среды, °С;

A_p, A_B, n_p, n_B – константы из экспериментального опыта, зависят от давления среды и условий хранения;

S – удельная поверхность образца, м²;

τ – время нагревания образца, ч.

На практике большую пожарную опасность представляют аэрозоли (пыли) и аэрогели, которые по воспламенению во многом сходны с газовыми смесями. При нагревании до определенной температуры они самовоспламеняются. При сравнении $T_{св}$ аэрогеля и аэрозоля, оказывается, что более низкой температурой обладает аэрогель, так как концентрация его в единице объема выше, чем у аэрозоля, и условия теплового равновесия наступают при более низкой температуре. Например, аэрогель древесной муки самовоспламеняется при температуре 548 К, а аэрозоль – при температуре 1 048 К. Поскольку при проведении технологических процессов (сушка, дробление, транспортировка) аэрогели образуются очень легко, то при оценке пожарной опасности пылей необходимо ориентироваться на $T_{св}$ аэрогеля.

Таким образом, величина удельной поверхности, ее физическое состояние: сплошной массив твердого горючего, пористый

дисперсный слой материала или аэрозоль – оказывают существенное влияние на условия самовоспламенения.

4.2.3. Самовозгорание масел и жиров

По своему происхождению масла подразделяются на минеральные, растительные и животные. Минеральные масла представляют собой смесь глицеридов предельных карбоновых кислот, не имеющих двойных связей. Растительные и животные жиры – это смесь глицеридов предельных и непредельных кислот. Глицериды – сложные эфиры глицерина и карбоновых кислот.

Масла с высоким содержанием глицеридов предельных кислот незначительно подвержены самонагреванию и самовозгоранию, с малым содержанием глицеридов предельных кислот не склонны к нему. Масла с высоким содержанием глицеридов непредельных карбоновых кислот имеют склонность к самонагреванию и самовозгоранию.

У многих органических веществ способность самоокисляться связана с наличием в их структуре двойных связей. Электроны таких связей подвижны и легко поляризуемы. При взаимодействии с кислородом воздуха они легко раскрываются, присоединяя кислород и образуя пероксиды.

О количестве двойных связей, а значит и способности масла к самовозгоранию, можно судить по величине йодного числа (m_j).

Йодное число m_j – масса йода, которую присоединят 100 г масла.

Чем выше m_j , тем более склонно масло к самовозгоранию.

Масла, у которых:

$m_j > 100$ – склонны к самовозгоранию;

$m_j < 100$ – мало склонны к самовозгоранию;

$m_j < 50$ – не склонны к самовозгоранию.

Ниже в табл. 4.3 приведены m_j некоторых растительных масел и животных жиров:

Значения йодного числа для некоторых масел и жиров

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

Самое большое йодное число имеет льняное масло. Волокнистые материалы, пропитанные льняным маслом, при всех прочих равных условиях самовозгораются быстрее, чем материалы, пропитанные другими маслами. Олифа, приготовленная из льняного масла, способна самовозгораться, хотя ее йодное число меньше, чем льняного масла. Объясняется это тем, что в олифу добавляют сиккатив, ускоряющий её высушивание, т. е. окисление и полимеризацию. Полунатуральные олифы, представляющие собой смеси окисленных льняных масел с растворителями, имеют небольшие йодные числа и мало способны к самовозгоранию. Искусственные олифы совершенно не способны самовозгораться.

Жиры рыб и морских животных имеют высокое йодное число, но обладают незначительной способностью к самовозгоранию, что обусловлено присутствием в них продуктов, замедляющих окисление.

Масла, жиры или олифы, хранящиеся в бочке, бутылки или резервуаре, самовозгораться не могут, так как поверхность соприкосновения их с воздухом (поверхность окисления) очень мала. Для того чтобы создать условия самовозгорания, необходимо увеличить поверхность окисления, например, смочить маслом, жиром или олифой волокнистые или мелко раздробленные и пористые вещества (вату, обтирочные концы, тряпки, паклю, стружки, опилки и т. п.).

Для самовозгорания необходимо также, чтобы поверхность окисления была значительно больше поверхности теплоотдачи. Такие условия создаются в том случае, когда промасленные материа-

лы сложены в кучи, штабеля, пакеты и прилегают близко один к другому. При этом, если в вате или ткани содержится большое количество масла, оно не способно к самовозгоранию, так как масло закрывает поры ткани и склеивает волокна, в результате чего поверхность окисления уменьшается. Соотношение материалов при самовозгорании определяется как свойствами пропитанного материала, так и свойствами масел и жиров. Например, самовозгорание хлопковой ваты, смоченной олифой, наиболее вероятно при соотношении 2:1, т. е. две части олифы (по массе) на одну часть ваты. Для других веществ это соотношение может быть иным, его можно определить экспериментально при приборе Маккея.

Способность масел и жиров к самовозгоранию тем выше, чем больше уплотнен промасленный материал. Но, если материал слишком уплотнен, способность промасленного материала к самовозгоранию уменьшается, так как при сжатии поверхность окисления уменьшается, и подвод кислорода к маслу сокращается.

Способность промасленных материалов к самовозгоранию увеличивается в случае присутствия в них катализаторов, ускоряющих окисление и полимеризацию масел, а также при повышении температуры воздуха. Катализаторами для самовозгорания масел являются соли различных металлов – марганца, свинца, кобальта, так называемых сиккативов. Наиболее низкая температура, при которой на практике наблюдали самовозгорание масел и жиров, составила 10-15 °С.

4.2.4. Химическое самовозгорание некоторых веществ

Химическим – называется самовозгорание, возникающее в результате химического взаимодействия веществ.

Как и для всех веществ, склонных к самовозгоранию, причиной является саморазогрев горючей смеси. Однако, в случае химического самовозгорания, оно происходит сразу при наличии контакта химически реагирующих веществ в обычных условиях и даже при низких температурах окружающей среды. Условно такие вещества разделяются на группы, самовозгорающиеся при контакте с кислородом (чистым или в составе воздуха), сильными окислителями, водой. Это разделение условное, так как многие вещества

самовозгораются при контакте и с кислородом, и с окислителями или их самовозгоранию способствует влага.

К группе веществ, самовозгорающихся от воздействия на них кислорода воздуха, относятся:

- фосфор белый (желтый);
- фосфористый водород (фосфин);
- водородистый кремний (силан) SiH_4 ;
- магний и его соединения;
- цинковая пыль и соединения цинка;
- алюминиевая пудра и алюминийорганические продукты (АОП);
- карбиды щелочных металлов;
- сульфиды железа, рубидия, цезия и др.

Фосфор интенсивно окисляется при комнатной температуре и загорается с образованием белого дыма. Хранить и резать фосфор следует под водой.

Алюминиевая пудра при соприкосновении с воздухом, имеющим температуру более $10\text{ }^\circ\text{C}$, способна окисляться и самонагреваться. Для предотвращения самовозгорания алюминиевой пудры ее готовят в среде инертного газа и затем перетирают с жирами, пленка которых предохраняет от окисления.

Сульфиды железа FeS , FeS_2 , Fe_2S_3 , способны самовозгораться на воздухе даже при низких температурах. Пирит FeS_2 встречается в природе – в каменном угле, в рудах цветных металлов и железной руде. Другие сульфиды образуются в технологическом оборудовании, где обрабатываются или хранятся продукты, содержащие сероводород, серу и органические сернистые соединения.

Целый ряд веществ, в основном органических, способен самовозгораться при смешивании или соприкосновении с сильными окислителями. К таким окислителям относятся: сжатый кислород, азотная кислота, четырехокись азота, перекиси натрия и бария, селитры, хлориты и другие вещества. Нельзя хранить эти окислители вместе с легковоспламеняющимися жидкостями.

Следует отметить, что сжатый кислород вызывает самовозгорание веществ (минеральных масел), которые не самовозгораются в кислороде воздуха при нормальном давлении.

Галогены (соль рождающие) хлор, фтор, бром и йод в воздушной среде активно соединяются с некоторыми горючими веще-

ствами. При этом выделяется большое количество тепла, и вещества самовозгораются.

Ацетилен, водород, метан, этилен в смеси с хлором самовозгораются на свету (или от света горящего магния).

Скипидар, смачивающий какое-либо пористое вещество (бумагу, ткань, вату), самовозгорается в хлоре и при определенных условиях даже просто в воздушной среде.

Азотная кислота, разлагаясь, выделяет кислород, поэтому является сильным окислителем, способным вызвать самовозгорание ряда веществ:



При соприкосновении с азотной кислотой самовозгораются скипидар, этиловый спирт, солома, лен, хлопок, древесные опилки, стружки и некоторые жидкие углеводороды.

Сильным окислителем является хромовый ангидрид.

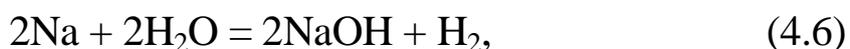
Смеси селитр, хлоратов способны самовозгораться при действии на них серной, а иногда и азотной кислот.

К веществам, самовозгорающимся при действии на них воды, относятся:

- щелочные металлы K, Na, Cs, Pb;
- гидриды щелочных металлов;
- карбиды щелочных и некоторых других металлов;
- металлоорганические соединения;
- силициды некоторых металлов;
- негашеная известь (оксид кальция) CaO и др.

Перечисленные металлы и их соединения самовозгораются по реакции соединения с водой с выделением водорода или газообразных предельных углеводородов.

Взаимодействие щелочных металлов калия, натрия, рубидия, цезия с водой сопровождается выделением водорода и большого количества тепла, например:



Выделяющийся водород самовоспламеняется и горит совместно с металлом. Данный процесс иногда сопровождается тепловым взрывом и разбрызгиванием расплавленного металла.

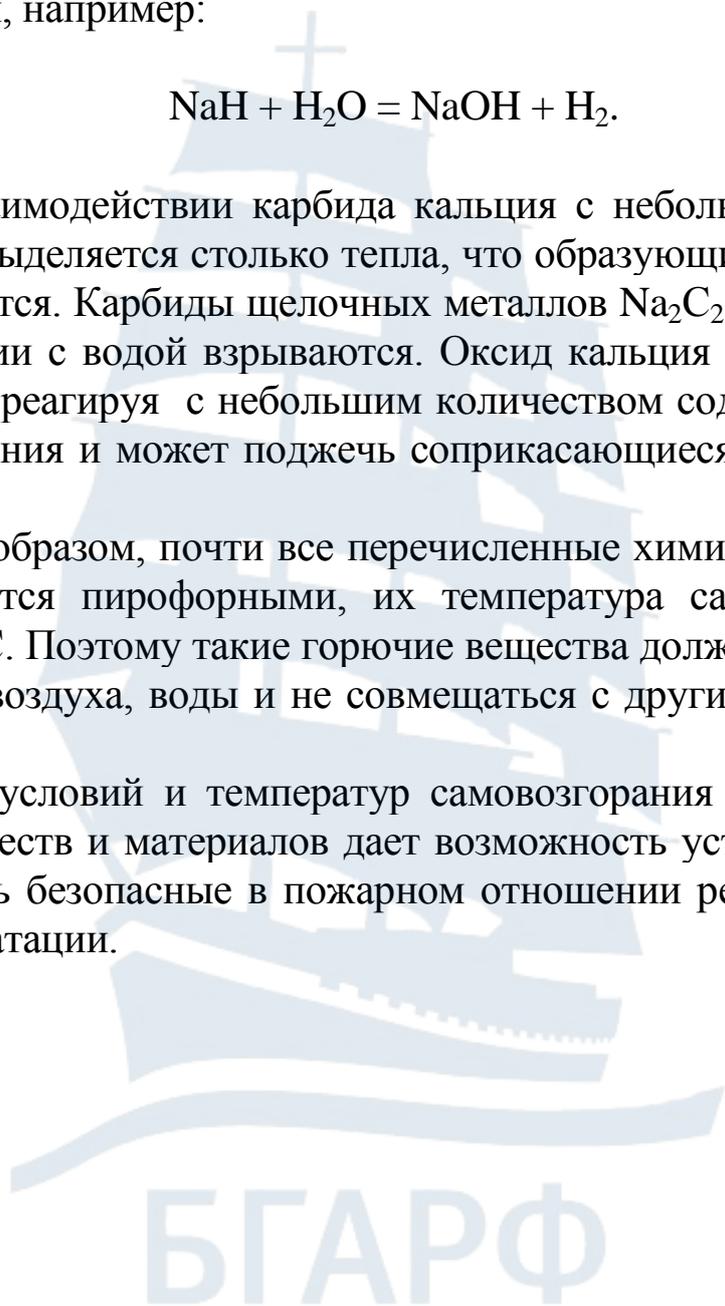
Так же ведут себя гидриды щелочных и щелочноземельных металлов KH , NaN , CaH_2 при взаимодействии с небольшим количеством воды, например:



При взаимодействии карбида кальция с небольшим количеством воды выделяется столько тепла, что образующийся ацетилен самовозгорается. Карбиды щелочных металлов Na_2C_2 , K_2C_2 при соприкосновении с водой взрываются. Оксид кальция CaO (негашеная известь), реагируя с небольшим количеством соды, разогревается до свечения и может поджечь соприкасающиеся горючие материалы.

Таким образом, почти все перечисленные химические соединения являются пирофорными, их температура самонагрева меньше 50°C . Поэтому такие горючие вещества должны храниться без доступа воздуха, воды и не совмещаться с другими горючими материалами.

Знание условий и температур самовозгорания и возгорания горючих веществ и материалов дает возможность устанавливать и поддерживать безопасные в пожарном отношении режимы хранения и эксплуатации.



СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тотай А.В., Казаков О.Г. Теория горения и взрыва: учебник и практикум для прикладного бакалавриата. – М.: Издательство Юрайт, 2016. – 295 с. – Серия: Бакалавр. Прикладной курс.
2. Девисилов В.А., Дроздова Т.И., Скушникова А.И. Теория горения и взрыва: учебник. – М.: ИНФРА-М, 2017. – 262 с.
3. Девисилов В.А., Дроздова Т.И., Тимофеева С.С. Теория горения и взрыва: практикум: учебное пособие. – М.: ИНФРА-М, 2015. – 384 с.
4. Баратов А.Н. Горение – пожар – взрыв – безопасность. – М.: Химия, 2003. – 444 с.
5. Демидов П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П. Горение и свойства горючих веществ. – М.: Химия, 1981.
6. Баратов А.Н., Иванов Е.Н., Корольченко А.Я. Пожарная безопасность. Взрывобезопасность. Справочник. – М.: Химия, 1987.





978980002068

Сергей Иванович Клячин

ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

Часть 1

Горение

Учебное пособие
для студентов, обучающихся по направлению подготовки
«Техносферная безопасность»
всех форм обучения

Ведущий редактор: Н.В. Желтухина

Младший редактор: Г.В. Деркач

Компьютерное редактирование:

О.В. Савина

Подписано в печать 12.08.2019.

Усл. печ. л. 5,0. Уч.-изд. л. 5,3.

Лицензия № 021350 от 28.06.99.

Печать офсетная.

Формат 60 x 90 1/16.

Тираж 80 экз. Заказ № 1416.

*Доступ к архиву публикации и условия доступа к нему:
<http://bgarf.ru/academy/biblioteka/elektronnyj-katalog/>*

БГАРФ ФГБОУ ВО «КГТУ»

Издательство БГАРФ,

**член Издательско-полиграфической ассоциации университетов России
236029, Калининград, ул. Молодежная, 6.**