

ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА



Литература

1. **Теория горения и взрыва: практикум: учебное пособие** / В.А. Девисилов, Т.И. Дроздова, С.С. Тимофеева / под общ. ред. В.А. Девисилова. - М.: ФОРУМ, 2012. - 352 с. - (Высшее образование).
2. Портола, В.А.. **Расчет процессов горения и взрыва** [Текст]: учеб. пособие для вузов / В.А. Портола, Н.Ю. Луговцова, Е.С.Торосян. – Томск: Изд-во ТПУ, 2012. – 107 с.

Теплота горения

В процессе горения горючих веществ выделяется тепловая энергия. 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 сгорания можно вычислить, используя закон Гесса. Русский химик Г.Г. Гесс в 1840 г. открыл 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 конце реакции одинаковы.



Высшей теплотой сгорания 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_n горючего вещества называется количества теплоты, которая выделяется при полном сгорании единицы горючего вещества и условии, что влага, содержащаяся в продуктах горения, находится в парообразном состоянии. Для индивидуального вещества Q_n - величина постоянная и находится по справочной литературе, а для сложных многокомпонентных горючих смесей зависит от их состава и может быть рассчитана по формуле Д. И. Менделеева.



Низшая теплота горения отличается от высшей на величину теплоты, расходуемой на испарение влаги, имеющейся в продуктах сгорания. Кроме того, количество теплоты, выделяющейся при полном сгорании единицы массы горючего вещества, зависит от того, в каком агрегатном состоянии (парообразном или жидком) находится влага в продуктах сгорания.



Высшую и низшую теплоты горения твердых и жидких горючих смесей определяют по формуле Д.И. Менделеева:

$$Q_{\text{в}} = 339,4 [C] + 1257 [H] - 108,9 ([O] - [S]);$$

$$Q_{\text{н}} = 339,4 [C] + 1257 [H] - 108,9 ([O] - [S]) - 25,1 (9 [H] + W),$$

где $Q_{\text{в}}$ и $Q_{\text{н}}$ - высшая и низшая теплоты горения, кДж/кг;

[C], [H], [S], W - содержание в горючем веществе углерода, водорода, серы и влаги, % масс;

O - сумма кислорода и азота, % масс.



Пример 2. Определить по формулам Д.И. Менделеева низшую и высшую теплоты горения 4-метил-5-β-оксиэтилтиазола (C_6H_9ONS).

Решение

1. Определим массовый состав вещества с учетом количества атомов химического элемента в молекуле по табл. 7, прил. III:

$$M = 12 \cdot 6 + 1 \cdot 9 + 1 \cdot 16 + 1 \cdot 14 + 1 \cdot 32 = 143 \text{ а. е. м.} - 100 \%;$$

$$12 \cdot 6 - C \%;$$

$$1 \cdot 9 - H \%;$$

$$1 \cdot 16 - O \%;$$

$$1 \cdot 14 - N \%;$$

$$1 \cdot 32 - S \%,$$



откуда процентное соотношение элементов в молекуле составляет:

$$C = 12 \cdot 6 \cdot 100/143 = 50,3 \ %;$$

$$H = 1 \cdot 9 \cdot 100/143 = 6,3 \ %;$$

$$O = 1 \cdot 16 \cdot 100/143 = 11,2 \ %;$$

$$N = 1 \cdot 14 \cdot 100/143 = 9,8 \ %;$$

$$S = 1 \cdot 32 \cdot 100/143 = 22,4 \ %.$$

1. Зная процентное содержание химических элементов в горючем веществе, определим низшую теплоту горения вещества :

$$Q_{\text{Н}} = 339,4 \cdot 50,3 + 1257 \cdot 6,3 - 108,9(11,2 + 9,8 - 22,4) - 25,1(9 \cdot 6,3 + 0) = 23720,2 \text{ кДж/кг.}$$

2. Высшую теплоту горения определим

$$Q_{\text{В}} = 339,4 \cdot 50,3 + 1257 \cdot 6,3 - 108,9(11,2 + 9,8 - 22,4) = 25 \ 143,38 \text{ кДж/кг.}$$



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.

Учитывая, что теплоемкости продуктов горения несущественно отличаются от теплоемкостей исходных веществ, можно записать формулу для расчета температуры горения:

$$T_{\text{г}} = T_{\text{о}} + \frac{Q_{\text{п.г}} - Q_{\text{исх}}}{\sum_{i=1}^k V_{\text{п.г}} \times C_{p_i}},$$



где T_r — температура горения, К;

T_0 — начальная температура горючего и окислителя, К;

$Q_{п.г}$ — количество теплоты, затраченной на нагрев продуктов горения, кДж/моль; кДж/кг; кДж/м³;

$Q_{исх}$ — количество теплоты, поступившей в зону горения с горючим и окислительной средой, кДж/моль; кДж/кг; кДж/м³;

$V_{п.г}$ — объем i -го компонента продуктов горения, кмоль/кмоль, м³/кг, м³/м³;

C_{pi} — удельная теплоемкость i -го компонента продуктов горения, кДж/(м³ · К), кДж/(кмоль · К).



Для расчета температуры горения исходят из уравнения теплового баланса: суммарное теплосодержание (энтальпия) компонентов продуктов сгорания равна количеству теплоты, затраченной на их нагрев. Отсюда формула расчета температуры горения имеет вид:

При этом адиабатическая температура горения

$$T_{\text{г}} = T_{\text{о}} + \frac{Q_{\text{н}}}{\sum C_{\text{рi}} V_{\text{п.г}}^{\text{о}}},$$

а действительная температура горения

$$T_{\text{г.д}} = T_{\text{о}} + \frac{Q_{\text{п.г}}}{\sum C_{\text{рi}} V_{\text{п.г}}},$$

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

$Q_{\text{п.г}}$ — теплота, расходуемая на нагрев продуктов горения.



Воспламенение.

Температура воспламенения

Воспламенением называется процесс возникновения горения, происходящий в результате нагрева части горючего вещества источником зажигания. При этом температура всей остальной массы горючего вещества остается первоначальной. Воспламенение сопровождается появлением пламени. Воспламенением называют также вынужденное воспламенение, возгорание или зажигание.

Причинами воспламенения могут быть не только теплота, излучаемая нагретым, раскаленным или горящим телом, но и эквивалентная по мощности теплота, получаемая в результате механической работы, химической реакции, а также теплота, выделяемая при протекании электрического тока.

При химической реакции окисления горючего вещества воспламенение можно рассматривать как начальную стадию горения, в течение которой энергия, подводимая к системе от внешнего источника теплоты, приводит к резкому ускорению химической реакции.



Наиболее распространенным возгоранием является воспламенение в результате соприкосновения с нагретыми поверхностями, телами или открытым огнем. Воспламенение горючих веществ происходит при определенной температуре — температуре воспламенения (зажигания).

Температура воспламенения — наименьшая температура горючего вещества, при которой в условиях специальных испытаний вещество выделяет горючие пары или газы с такой скоростью, что после их зажигания возникает устойчивое пламенное горение.

Температура воспламенения обозначается $T_{\text{в}}$ и измеряется в градусах Цельсия ($^{\circ}\text{C}$) или Кельвина (К).



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

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

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

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



Вспышка и воспламенения жидкостей

Вспышка — быстрое сгорание паров или газов горючей смеси, не сопровождающееся устойчивым горением. Температура при таком процессе горения называется температурой вспышки.

Температура вспышки — минимальная температура жидкости, при которой в условиях специальных испытаний происходит воспламенение паров жидкости при кратковременном воздействии высокоэнергетического источника зажигания без последующего перехода горения в стационарный диффузионный режим.

Температура вспышки обозначается $T_{всп}$ и измеряется в °С, К.

Температура вспышки принята за основу классификации жидкостей на легковоспламеняющиеся (ЛВЖ) и горючие жидкости (ГЖ). К ЛВЖ относятся жидкости, имеющие температуру вспышки в закрытом сосуде 61 °С и ниже, к горючим — с температурой вспышки более 61 °С.



Методы расчета температуры вспышки

Температуру вспышки можно рассчитать. Наиболее распространенным и достаточно точным является расчет температур вспышки и воспламенения по формуле В.И. Блинова:

$$T_{\text{всп(в)}} = \frac{A}{p_{\text{н.п}} D n},$$

где $T_{\text{всп(в)}}$ — температура вспышки (воспламенения);

$p_{\text{н.п}}$ — давление насыщенного пара при температуре вспышки (воспламенения);

D — коэффициент диффузии паров горючего вещества;

n — стехиометрический коэффициент при кислороде — количество молей кислорода, необходимое для полного окисления 1 моля горючего вещества;

A — константа метода определения, приведенная ниже:



Температура, К:	Значение параметра A , $\text{м}^2 \cdot \text{К} \cdot \text{Па}$:
Вспышка в закрытом тигле	28
Вспышка в открытом тигле	45,3
Воспламенение	53,3

Коэффициенты диффузии некоторых газов и паров при нормальных условиях (D_0) приведены в табл. 10 прил. III.

Простым, но менее точным, является расчет температуры вспышки в закрытом тигле по *форме Элея*:

$$T_{\text{всп}} = t_{\text{кип}} - 18\sqrt{k},$$

где k — коэффициент, определяемый по формуле

$$k = 4m_{\text{C}} + m_{\text{H}} + 4m_{\text{S}} + m_{\text{N}} - 2m_{\text{O}} - 2m_{\text{Cl}} - 3m_{\text{F}} - 5m_{\text{Br}},$$



Пример 1. Определить температуру вспышки *n*-пропилового спирта, если $t_{\text{кип}} = 97,8 \text{ }^\circ\text{C}$.

Решение

Определяем коэффициент горючести пропилового спирта ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) по формуле

$$k = 4m_{\text{C}} + m_{\text{H}} + 4m_{\text{S}} + m_{\text{N}} - 2m_{\text{O}} - 2m_{\text{Cl}} - 3m_{\text{F}} - 5m_{\text{Br}},$$

где $m_{\text{C}}, m_{\text{H}}, m_{\text{S}}, m_{\text{N}}, m_{\text{O}}, m_{\text{Cl}}, m_{\text{F}}, m_{\text{Br}}$ — количество элементов углерода, водорода, серы, азота, кислорода, хлора, фтора, брома в молекуле горючего вещества. Так как в составе горючего вещества присутствует только углерод, водород и кислород, учитываем лишь количество этих элементов.

$$n_{\text{C}} = 3; n_{\text{H}} = 8; n_{\text{O}} = 1;$$

$$K = 4 \cdot 3 + 8 - 2 \cdot 1 = 18.$$

Определяем температуру вспышки пропилового спирта

$$T_{\text{всп}} = 97,8 - 18\sqrt{18} = 97,8 - 76,37 = 21,4 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Ответ. Температура вспышки пропилового спирта $21,4 \text{ }^\circ\text{C}$.



Температуру вспышки в закрытом тигле можно определить по следующей формуле, зная нижний температурный предел воспламенения (t_n):

$$T_{\text{всп}} = \frac{t_n + 2}{0,875}.$$

Эта формула справедлива при определенных условиях:

$$60 \text{ }^\circ\text{C} > T_{\text{всп}} \geq 0.$$

Пример 2. Определить температуру вспышки растворителя РС-1, если $t_n = 5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Решение

Определяем температуру вспышки подстановкой значения нижнего температурного предела воспламенения в вышеприведенное выражение:

$$T_{\text{всп}} = \frac{5 + 2}{0,875} = 8 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Ответ. Температура вспышки растворителя РС-1 равна $8 \text{ }^\circ\text{C}$.



Горючие и легковоспламеняющиеся жидкости, испаряясь, образуют паровоздушные смеси. Эти смеси при наличии источника зажигания могут воспламеняться, и тогда паровоздушная смесь становится взрывоопасной.

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

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 обозначаются КПВ. Концентрационные пределы воспламенения называют также **пределами взрываемости**.



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

Рассмотрим, в чем заключается сущность этих понятий.

На производствах 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 %.



Рисунок  иллюстрирует условия воспламенения горючих смесей. На горизонтальной оси отложены возможные концентрации го-

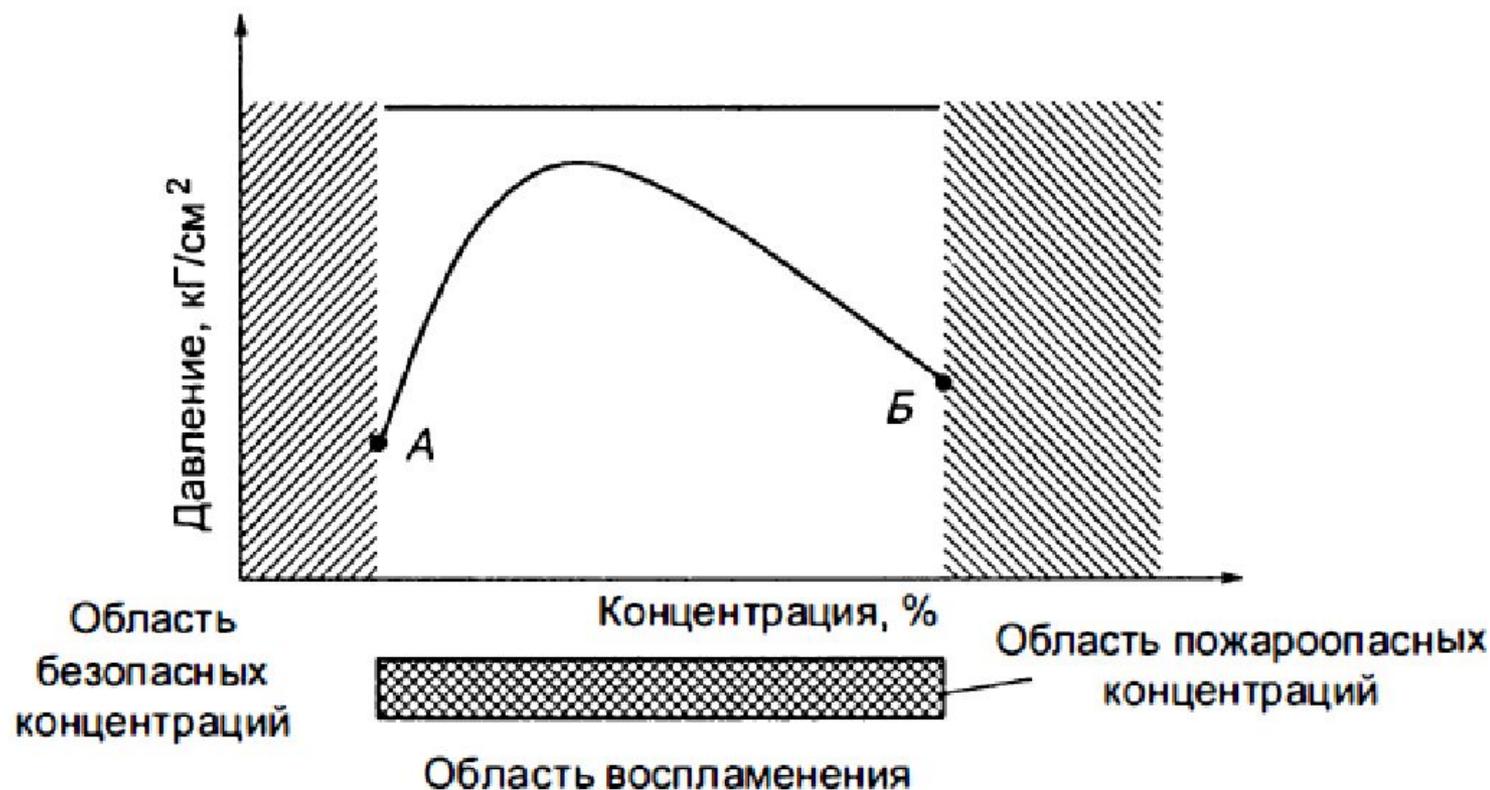


Рис.  Зависимость давления горючих газо-, паровоздушных смесей от концентрации горючего вещества в смеси с воздухом

рючих газов и паров в смеси с воздухом, а на вертикальной оси — давления при взрывах горючих газов и паров с воздухом.



чего с воздухом до точки A не способны воспламеняться даже от мощной электрической искры — это область безопасных концентраций. Только в точке A смесь горючего с воздухом способна воспламеняться и сгорать со скоростью взрыва с распространением пламени на весь объем горючей смеси.

Та 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 *A*) горение происходит с большей скоростью, давление повышается и происходит взрыв. Это объясняется тем, что по мере увеличения содержания горючего содержания воздуха уменьшается, теплота, выделившаяся в результате химической реакции, меньше расходуется на нагрев не участвующего в реакции избытка воздуха.

Недостаток воздуха в смесях, богатых горючим, ведет к тому, что смесь может терять способность воспламеняться. Для различных смесей концентрация горючего, при которой смесь уже не способна воспламеняться, не одинакова. Например, для смеси оксида углерода с воздухом наивысшей концентрацией CO , при которой еще возможно воспламенение, является 74 % оксида углерода (точка *B*, рис. ). 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 3—4 кг/см², что грозит опасностью взрыва.



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:

$$\text{НКПВ} \leq \varphi_v \leq \text{ВКПВ}.$$



Температурные пределы воспламенения

Взрываемость паровоздушных смесей зависит не только от концентрации компонентов этих смесей, но и от температурного режима.

Температура, при которой создается концентрация газов, паров, равная НКПВ, называется нижним температурным пределом воспламенения (НТПВ). НТПВ называют на практике температурой вспышки.

Существует также верхний температурный предел воспламенения (предел взрываемости).

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 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, а ВТПВ равен $+13\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Температурные пределы воспламенения используются для оценки горючести и пожарной опасности смесей (табл. 13, прил. III).







