

Лекция 1

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

Горение — один из сложных физико-химических процессов, с которым встречался человек еще на пороге развития цивилизации.

С тех пор оно используется человечеством и является одной из древнейших технологий. Процессами горения в настоящее время обеспечивается около 90% всей энергии, потребляемой нашей цивилизацией (выработка электроэнергии, получение теплоты, работа транспорта и т.д.). Очень часто, особенно в неуправляемых условиях, горение может завершаться взрывом.

Процесс горения как физическое явление изучен достаточно полно, но дать ему единое определение трудно. Все зависит от того, с какой позиции подходят к его изучению — энергетической, теплофизической и т.д. 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.

Российским физикам (Семенов Н.Н., Зельдович Я.Б. и др.) в первую очередь принадлежит разработка основных вопросов теории горения и взрыва (цепное и тепловое самовоспламенение, распространение пламени, возникновение и распространение детонационной волны и т.д.).

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 горючие вещества и материалы под воздействием высоких температур вступают в химическое взаимодействие с окислителем, превращаясь в продукты горения, и который сопровождается интенсивным выделением теплоты и световым излучением.

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



где Г — горючее; О — окислитель; ПГ — продукты горения; Q — выделяющаяся тепловая энергия, кДж/моль.

Горючие вещества и материалы являются восстановителями.

Атомы, входящие в их состав, отдают электроны при протекании окислительно-восстановительного процесса.

Восстановителями являются: металлы, H_2 , C, Si, бескислородные кислоты (HCl, HBr, HI, H_2S) и их соли, NH_3 др.

Окислителями, атомы которых принимают электроны, являются: O_2 , O_3 , галогены (Cl_2 , F_2 , Br_2 , I_2), оксиды металлов, имеющих переменную валентность, кислородосодержащие кислоты (HClO — хлорноватистая, $HClO_3$ — хлорноватая, $HClO_4$ — хлорная, H_2SO_4 , HNO_3 , $HMnO_4$ и др.) и их соли.

При расчете процесса горения (расчет массы сгоревшего горючего, объема окислителя на горение, объема и состава выделившихся продуктов горения, теплоты и температуры горения) необходимо использовать правильно записанное уравнение реакции горения.



Первым уравниваем атомы С, затем атомы Н, в последнюю очередь атомы О (проверку ведем по О).

При горении в воздухе на один моль кислорода, участвующего в реакциях окисления, приходится примерно 3,76 моля азота, химически не участвующего в реакциях горения. Однако присутствие азота в зоне реакции горения обязательно следует учитывать, газ как он участвует в физических процессах.

Во-первых, на его нагревание в зоне горения затрачивается большое количество теплоты, выделяемой при горении, чем в значительной степени определяется температура продуктов горения.

Во-вторых, его присутствие в зоне протекания химических реакций окисления горючего влияет на их скорость, так как азот воздуха выступает в роли нейтрального разбавителя реагирующих компонентов горючей смеси.

Уравнение реакции горения в воздухе следует записывать, прибавляя в левую и правую части этих уравнении по 3,76 моля азота на каждый реагирующий моль кислорода.

Например, уравнение реакции горения пропанов в воздухе можно записать так:



Для осуществления процесса горения по этому уравнению необходимо, чтобы в зоне горения на 1 м^3 горючего газа приходилось примерно $23,8 \text{ м}^3$ воздуха (в которых и будут содержаться требуемые 5 м^3 кислорода) и чтобы горючей смеси (или ее части) был сообщен тепловой импульс достаточной мощности для начала реакции горения. Тогда в результате полного сгорания 1 м^3 пропана образуется более $25,8 \text{ м}^3$ продуктов горения (смеси двуокиси углерода, паров воды) и азота.

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 углеводородов является чрезвычайно сложным процессом, протекающим через ряд последовательных стадий.

В составе продуктов окисления содержатся CO , CO_2 , H_2O , спирты, альдегиды, кислоты, сложные эфиры, кетоны и ряд нестойких перекисей различного состава: $\text{RCO}(\text{OO})$, RCH_2OON , $\text{RCO}(\text{OON})$ и др.

Для объяснения сложных процессов окисления различных видов топлива в 1897г. А.Н. Бах предложил пероксидную теорию. В том же году независимо от него немецкий ученый К. Энглер выдвинул те же положения пероксидной теории.

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. А.Н. Бах и К. Энглер, считая второй случай более вероятным, подробно рассмотрели его в своих работах.

При замещении двух атомов водорода в перекиси водорода органическими радикалами образуются органические перекиси, при замещении одного — гидроперекиси.

Перекиси и гидроперекиси, образующиеся из различных классов органических соединений, в большинстве случаев легко разлагаются с вспышкой или взрывом. Энергия разрыва в связи —O—O— в пероксидах и гидропероксидах значительно ниже (125 – 167 кДж/моль), чем в молекуле кислорода (488,3 кДж/моль). При нагревании и механических воздействиях они легко распадаются с образованием радикалов.

Образующиеся при распаде перекисей радикалы являются активными центрами реакции окисления.

Начальная температура окисления (t_o) зависит от структуры молекул горючего вещества и его молярной массы (M). Чем больше M , тем меньше температура окисления. В гомологическом ряду предельных углеводородов наиболее устойчивым к окислению является метан ($t_o > 400$ °С), t_o октана равна 250 °С.

Окисление ароматических углеводородов происходит при более высоких температурах, чем предельных и непредельных. Вещества с низкой начальной температурой (t_0) представляют наибольшую пожарную опасность, так как они способны к окислению и самонагреванию уже при низких температурах. Накопление в веществах пероксидных соединений увеличивает потенциальную пожарную опасность веществ.

Пероксидная теория позволяет уяснить механизм окислительного действия кислорода на органические соединения в начальной стадии окисления.

Однако эта теория не в состоянии объяснить некоторые особенности процесса окисления, предшествующего видимой реакции окисления, резкое действие следов примесей на скорость процесса и др. Эти особенности процесса окисления объяснены теорией цепных реакций.

Механизм химической реакции горения необходимо рассматривать с позиций основных законов химической кинетики. Для кинетического описания процесса горения такого простого топлива, как водород (суммарная реакция $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$), требуется механизм, включающий около сорока элементарных реакций, метана — значительно больше. В случае самовоспламенения дизельного топлива (основной компонент цетан — $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$) суммарный процесс включает несколько тысяч элементарных реакций.

Однако скорость процесса определяется лишь несколькими элементарными реакциями, контролирующими его лимитирующие стадии (протекающие с наименьшей скоростью), т.е. многими элементарными реакциями можно пренебречь в зависимости от решаемой задачи.

С точки зрения упрощенной кинетической
схемы реакции *процессы горения* — это
радикально-цепные реакции.

Впервые они были изучены М.
Боденштейном в 1913 г. на примере
взаимодействия водорода с хлором.

Согласно закону Эйнштейна при фотохимических процессах каждая вступающая в реакцию молекула поглощает один квант лучистой энергии. Так как грамм-молекула вещества содержит $6,06 \cdot 10^{23}$ молекул, то для того чтобы в реакцию вступили все молекулы, они должны по закону Эйнштейна поглотить $6,06 \cdot 10^{23}$ квантов лучистой энергии.

Однако при исследовании широкого ряда фотохимических реакций были установлены отклонения от этого закона как в сторону уменьшения, так и в сторону значительного увеличения.

Например, поглощение смесью водорода с хлором только одного кванта лучистой энергии при длине волны 4000—4360 Å может вызвать реакцию не одной, а примерно 100 000 молекул, при этом реакции протекает за доли секунды и происходит взрыв. Эта чисто фотохимическая реакция является типичной реакцией горения.

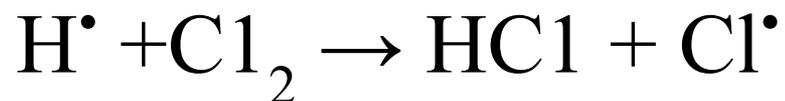
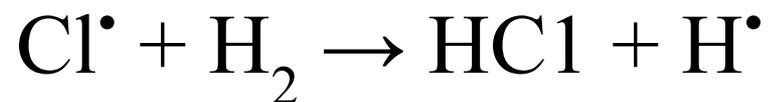
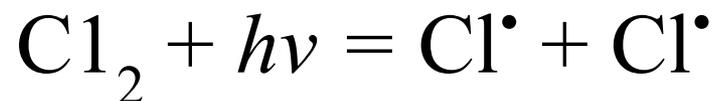
Изучая механизм данного химического процесса, М. Боденштейн разработал новую теорию для таких быстропротекающих реакций. Согласно этой теории возбужденная молекула, вступая в химическую реакцию, дает новые возбужденные молекулы, которые, прореагировав, дают, в свою очередь, ряд новых возбужденных молекул и т.д. Такие реакции получили название цепных реакций.

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.

Примером неразветвляющейся цепной реакции является реакция взаимодействия хлора с водородом.



Неразветвляющаяся цепная реакция может самоускоряться только при повышенных температурах, а разветвленная — при постоянной температуре.

Кинетика цепных реакций получила развитие в работах зарубежных и советских ученых и имеет большое значение при объяснении горения и взрывов газовых смесей и взрывчатых веществ. В 1927 г. теория цепных реакций была широко развита и подтверждена многочисленными работами советских ученых школы академика Н.Н. Семенова, а также чуть позже в лаборатории Кембриджского университета школой С. Хиншельвуда.

Радикально-цепные реакции лежат в основе процессов горения. Общие закономерности таких реакций детально изучены. Схема наиболее важных реакций разветвленной цепной реакции, лежащей в основе воспламенения водородо-кислородной смеси, может быть представлена следующим образом:

- (0) $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}^\bullet$ зарождение цепи;
- (1) $\text{OH}^\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}^\bullet$ распространение цепи;
- (2) $\text{H}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{O}^\bullet$ разветвление цепи;
- (3) $\text{O}^\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{H}^\bullet$ разветвление цепи;
- (4) $\text{H}^\bullet \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$ гибель цепи (гетерогенная);
- (5) $\text{H}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$ гибель цепи (гомогенная);
- (6) $\text{H}^\bullet + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ рекомбинация радикалов;
- (1+2 + 3) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$.

Лавинообразное нарастание количества радикалов в реакционной смеси прекратится лишь после израсходования одного из исходных реагентов.

Самовоспламенение возможно, когда число образующихся радикалов превышает число гибнущих радикалов. Условие цепного самовоспламенения (взрыва):

$$W_{\text{роста цепи}} > W_{\text{обрыва цепи}}$$

где W — скорость.

2. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ЗОНЕ ГОРЕНИЯ

Упрощенная модель возникновения горения на пожаре представляется в виде классического треугольника: горючее — окислитель — источник зажигания.

Это качественная сторона явления.

Количественный подход требует более глубокого понимания физической сущности процессов горения, физики и химии горения. 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.

Химической реакции взаимодействия горючего с окислителем должен предшествовать процесс смешения горючего с окислителем и физический акт сближения молекул реагирующих веществ до расстояния $\Gamma_{1-2} = \Gamma_1 + \Gamma_2$ — радиусов реагирующих молекул.

Расчеты показывают, что для смеси стехиометрического состава водорода с кислородом ($2\text{H}_2 + \text{O}_2$), находящейся при комнатной температуре и атмосферном давлении, число соударений молекул H_2 и O_2 за 1 с в 1 см^3 достигает величины $8,3 \cdot 10^{28} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$. Если бы все эти соударения были эффективны и приводили к химическому взаимодействию, то вся смесь прореагировала бы за малое время, так как число молекул водорода в этом объеме $n_1 \approx 1,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Однако в этих условиях реакция горения отсутствует.

Это означает, что число эффективных соударений молекул при этих условиях ничтожно мало. Молекулы, которые при соударении с другими молекулами способны вступить в реакцию, должны находиться в возбужденном состоянии.

По своей природе такое возбуждение может быть химическим — наличие у атомов или молекул вещества свободных валентностей (радикалы) 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.

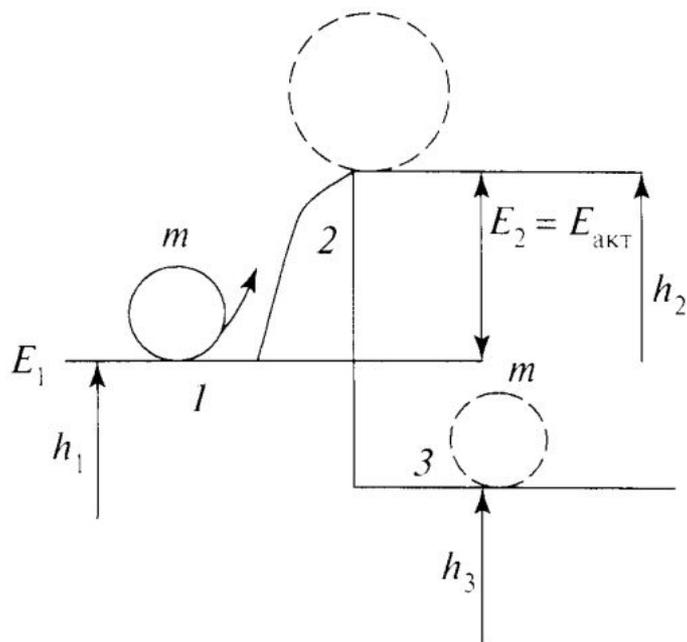
Разность между средним уровнем запаса энергии молекул в возбужденном состоянии и средним уровнем энергии неактивных молекул называется энергией активации ($E_{\text{акт}}$).

Чем выше численное значение $E_{\text{акт}}$, тем труднее вступают в реакцию компоненты реакционной смеси. Поэтому величина $E_{\text{акт}}$ является косвенным показателем степени пожарной опасности вещества.

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, утраченную на активацию молекул горючего и окислителя. В дальнейшем этот процесс поддерживается самопроизвольно, за счет передачи части тепловой энергии, выделившийся в результате реакции трения, новым молекулам горючего и окислителя.

Схема механической аналогии энергии активации:

1, 2, 3 — различные энергетические состояния молекулы; круг — условное обозначение молекулы



Энергетическая модель процесса воспламенения с механической точки зрения может быть представлена в следующем виде.

Представим «холодную» водород-кислородную смесь, молекулы которой находятся в устойчивом равновесии. Для того чтобы между ними произошло взаимодействие, их необходимо перевести в возбужденное состояние, т. е. преодолеть энергетический барьер с затратой определенного количества энергии.

Чтобы вывести молекулу из состояния 1 в состояние 2 (возбужденное), характеризующееся уровнем энергии h_2 , необходимо затратить энергию $E_2 = E_{\text{акт}} = h_2 - h_1$. Согласно законам статистической физики, в соответствии с законом Больцмана, для молекул, имеющих энергию, близкую к $E_{\text{акт}}$, энергия равна $e^{-E/RT}$.

Перейдя в состояние 2, молекула активизируется, переходит в неустойчивое состояние и получает возможность перейти на новый, более низкий и устойчивый уровень энергии h_3 .

Новые связи более прочны, чтобы их разорвать, надо подвести большую дополнительную энергию, чем прежде. При таком переходе выделится энергия в количестве $h_1 - h_3$ — это та энергия, которая выделяется при химическом взаимодействии молекул горючего и окислителя, т.е. при реакциях горения.

Чтобы молекулы горючей смеси стали химически активными, необходимо повысить температуру горючей смеси внешним подогревом или вводом внутрь рассматриваемого объема источника тепловой энергии: нагретого тела, электрической искры, открытого пламени и др.

При этом скорость движения молекул возрастает, увеличивается число и энергия их соударений. Две соударяющиеся молекулы, переходя в возбужденное состояние, ослабевают или даже разрываются связи между атомами, появляются атомарные водород и кислород, так как молекулы перешли в неустойчивое положение.

Происходит взаимодействие между молекулами водорода и кислорода — молекулы переходят на более низкий и устойчивый уровень энергии. При этом выделяется большое количество свободной энергии (тепловой эффект реакции) и образуется новое более стабильное соединение — вода.

Энергия, выделившаяся в результате взаимодействия первых прореагировавших молекул, передается соседним молекулам. Они возбуждаются еще больше, и процесс начинает повторяться вокруг прореагировавших молекул с большей частотой и интенсивностью.

Происходит самоподдерживающийся, самоускоряющийся и самораспространяющийся на всю реакционную смесь процесс химического взаимодействия водорода с кислородом, сопровождающийся образованием молекул воды и выделением в окружающее пространство тепла и светового излучения, т.е. возникает и распространяется процесс горения.

При исследовании процесса горения скорость химической реакции горения необходимо рассматривать с позиций конечных эффектов химических превращений горючей системы, т.е. с учетом брутто-процесса.

Если горючее и окислитель, условно Г и О, вступают в реакцию, в результате которой образуются два новых вещества, продукты горения, условно ПГ₁ и ПГ₂, и при этом возникает тепловой эффект $\pm Q$, то можно записать



В этом уравнении ставится знак (\leftrightarrow), так как реакции горения могут быть обратимыми при достаточно высоких температурах ($> 1700 \text{ }^\circ\text{C}$), когда происходит диссоциация продуктов горения.

Следовательно, перед Q будет знак $+$.

Если концентрация реагентов и продуктов реакции соответственно

равны a, b, m, n , то можно написать

$$\frac{a \cdot b}{m \cdot n} = k,$$

где k — константа равновесия.

Эта константа характеризует

соотношение компонентов в зоне реакции и по закону Вант-Гоффа

зависит от температуры и теплового эффекта реакции:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{Q}{RT^2}.$$

Скорость химических реакций горения можно выразить через скорость превращения исходных компонентов горючей смеси или через скорость возникновения продуктов горения. Если изменение концентрации (C) того или иного вещества в рассматриваемом объеме происходит только в результате химической реакции, то скорость реакции определяется по формуле

$$W = \frac{dc}{d\tau}.$$

Так как реакции горения, как правило, идут в сторону образования продуктов горения и количество тепла, выделившегося в результате реакции пропорционально количеству прореагировавших dm веществ, то численное значение скорости реакции $W = \frac{dm}{d\tau}$

есть в то же время и показатель скорости тепловыделения при горении:

$$W = \frac{dm}{d\tau} \sim \frac{dQ}{d\tau}.$$

Справедливы те количественные соотношения, которые записаны для числа соударений молекул и для скорости протекания химических реакций в зависимости от температуры и концентрации реагентов, описываемой уравнением Аррениуса:

$$W = k_0 \cdot C_a^{v_1} \cdot C_b^{v_2} \cdot e^{-E_{\text{акт}}/RT},$$

- где k_0 — константа скорости химической реакции; C_a , C_b — концентрации реагентов; v_1 , v_2 — показатели порядка реакции по реагирующим веществам; $E_{\text{акт}}$ — энергия активации реакции, кДж/моль; R — универсальная газовая постоянная; T — температура, К.

В этом случае скорость процесса горения зависит *от кинетики химических реакций и горение называется кинетическим.* Однако скорость химической реакции зависит не только от концентрации реагирующих веществ, температуры, но и от давления в зоне реакции.

В физике горения установлено, что скорость химических реакций пропорциональна давлению в степени порядка реакции:

- для реакций первого порядка — $\frac{dm}{d\tau} \sim p$;
- для реакций второго порядка — $\frac{dm}{d\tau} \sim p^2$;
- для реакций третьего порядка — $\frac{dm}{d\tau} \sim p^3$.