

# 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.

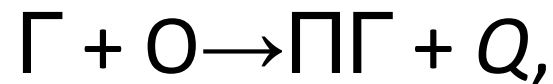
Процесс горения как физическое явление изучен достаточно полно, но дать ему единое определение трудно. Все зависит от того, с какой позиции подходят к его изучению — энергетической, теплофизической и т.д. Общим во всех определениях является то, что в основе процессов горения лежат быстротекущие экзотермические 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.

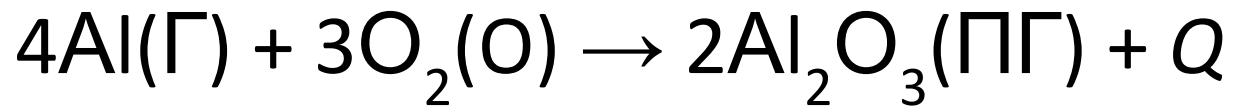
Атомы, входящие в их состав, отдают электроны при протекании окислительно-восстановительного процесса.



*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  $1 \text{ м}^3$  горючего газа приходилось примерно  $23,8 \text{ м}^3$  воздуха (в которых и будут содержаться требуемые  $5 \text{ м}^3$  кислорода) и чтобы горючей смеси (или ее части) был сообщен тепловой импульс достаточной мощности для начала реакции горения. Тогда в результате полного сгорания  $1 \text{ м}^3$  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  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , спирты, альдегиды, кислоты, сложные эфиры, кетоны и ряд нестойких перекисей различного состава:  $\text{RCO}(\text{OO})$ ,  $\text{RCH}_2\text{OON}$ ,  $\text{RCO}(\text{OON})$  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.

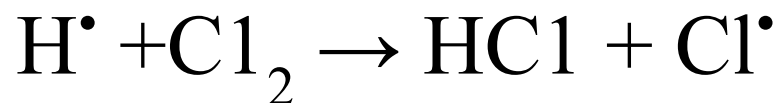
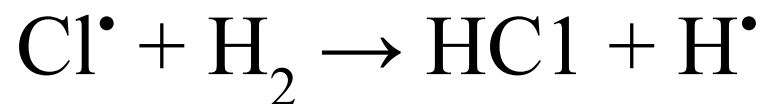
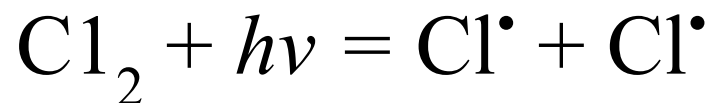
*Цепными называются реакции, протекающие через ряд промежуточных стадий, в которых образуются соединения, обладающие избыточной энергией, необходимой для дальнейшего развития последующих быстропротекающих реакций.*

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  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  за 1 с в  $1 \text{ см}^3$  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 ( $E_{\text{акт}}$ ).*

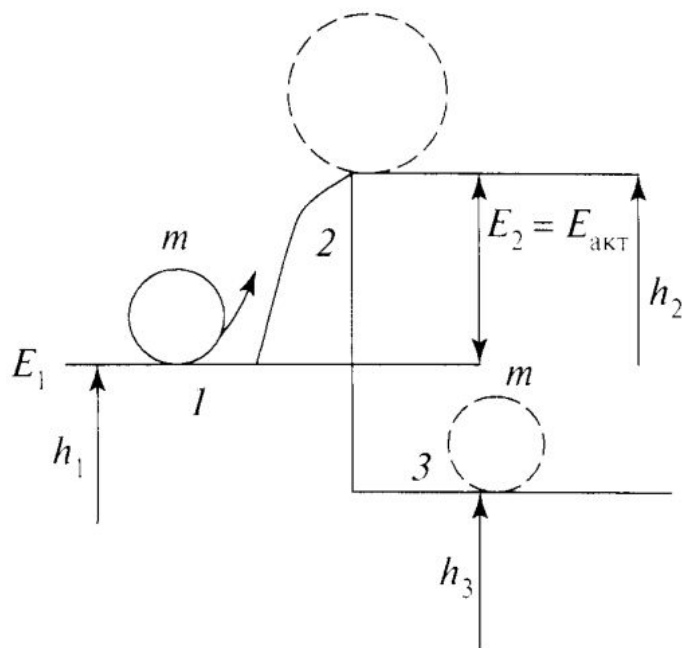
Чем выше численное значение  $E_{\text{акт}}$ , тем труднее вступают в реакцию компоненты реакционной смеси. Поэтому величина  $E_{\text{акт}}$  является косвенным показателем степени пожарной опасности вещества.



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.



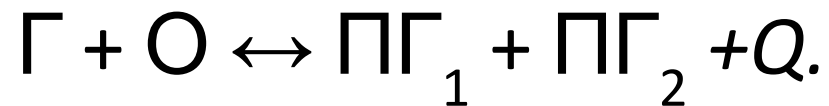
Происходит взаимодействие между молекулами водорода и кислорода — молекулы переходят на более низкий и устойчивый уровень энергии. При этом выделяется большое количество свободной энергии (тепловой эффект реакции) и образуется новое более стабильное соединение — вода.

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 ПГ<sub>1</sub> и ПГ<sub>2</sub>, 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 —  $\frac{dm}{d\tau} \sim p^3$ .