

П2
Д30

П. Г. ДЕМИДОВ

ОСНОВЫ
ГОРЕНИЯ
ВЕЩЕСТВ



431.7.01:62

Проверено

Г. ДЕМИДОВ

ОСНОВЫ ГОРЕНИЯ ВЕЩЕСТВ

*Рекомендовано
Главным управлением пожарной охраны
в качестве учебного пособия
для пожарно-технических
учебных заведений*

~~1988~~
1898
X



ИЗДАТЕЛЬСТВО
МИНИСТЕРСТВА КОММУНАЛЬНОГО ХОЗЯЙСТВА РСФСР

Москва — 1951

В книге изложены основы учения о горении твердых, жидких и газообразных веществ.

Разобраны также явления, протекающие в горючих веществах при нагревании и предшествующие их горению. Подробно описаны физические и химические свойства, определяющие пожарную опасность веществ и методы их определения. Значительное внимание уделено теории горения по новейшим данным, полученным на основании многочисленных исследований явления горения в СССР.

Книга предназначена в качестве пособия для слушателей пожарно-технических училищ, курсов, офицеров пожарной охраны и лиц, специализирующихся в области пожарного дела.

*Редакторы Ю. Н. Корнеев и С. А. Шнепров
Техн. редактор Е. Петровская*

Сдано в набор 1/III 1951 г. Подписано к печати 28/IX 1951 г.
Л 120052. Формат бум. 60×92/16. Тираж 25 000. Печ. л. 18,5
Печ. зн. в 1 п. л. 42 000. Уч.-изд. л. 19,13. Изд. № 483. Заказ 1075

Типография № 2 Ленгорполиграфиздата. Ленинград, Социалистическая, 14

ПРЕДИСЛОВИЕ

В современных условиях правильная разработка профилактических мероприятий, а также изыскание и успешное применение технических средств пожаротушения не представляются возможными без знания физико-химических основ процесса горения.

Процесс горения — очень сложное явление.

Правильную сущность этого явления открыл в середине XVIII века великий русский ученый М. В. Ломоносов. Он первый в мире сделал вывод, что горение есть химический процесс соединения горючего вещества с воздухом. Пользуясь этим выводом, В. В. Петров (1762—1834 гг.) провел многочисленные опыты по горению различных веществ и окончательно доказал ошибочность ранее существовавших теорий горения.

С этого времени началось усиленное изучение явления горения. Изучались те стороны процесса горения, которые наиболее широко использовались развивающейся техникой того времени.

Наши ученые внесли большой вклад в науку о процессах горения веществ.

Особенно широко начали изучаться процессы окисления и горения после Великой Октябрьской социалистической революции.

Многие работы по исследованию механизма окисления и горения являются выдающимися и их авторы удостоены Сталинских премий.

Сталинские премии присуждены Н. Н. Семенову за создание теории цепных реакций, объясняющей механизм окисления и горения веществ; А. С. Предводителю, Л. Н. Хитряну, О. А. Цухановой, Х. И. Колодцеву и М. К. Гродзовскому — за исследование процесса горения углерода; К. И. Иванову — за исследования промежуточных продуктов и промежуточных реакций автоокисления углеводородов; Я. Б. Зельдович — за исследования скорости распространения пламени и детонации газовых смесей;

Н. А. Стрельчук, Ю. Н. Корнееву и Л. М. Розенфельду — за разработку новых огнегасительных средств и др.

В результате внимания, которое уделяют коммунистическая партия и советское правительство развитию науки в нашей стране, многие вопросы, связанные с механизмом окисления и горения, исследованы и нашли применение в разрешении ряда практических задач.

Достижения наших ученых в области изучения процесса горения используются также для дальнейшей разработки эффективных методов предупреждения пожаров и борьбы с ними.

Первое учебное пособие по вопросам горения веществ применительно к специфике пожарного дела было создано в 1928 г. проф. Б. Г. Тидеман и Д. Б. Сциборским. Их книга «Химия горения» на протяжении ряда лет являлась основным руководством по химии для пожарных работников. В настоящей книге автор поставил себе целью на основании обобщения результатов исследований и литературных данных по процессам горения создать пособие для слушателей пожарно-технических учебных заведений.

Автор

ГЛАВА I

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ГОРЕНИИ

§ 1. ОТКРЫТИЕ СУЩНОСТИ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ

Одним из первых химических явлений, с которым человечество познакомилось на заре своего существования, было горение. Вначале оно использовалось для варки пищи и обогрева и лишь через многие тысячелетия человек научился использовать его для превращения химической энергии топлива в механическую, электрическую и другие формы энергии. Представления об этом явлении менялись у человека по мере накопления им все новых и новых фактов.

Из первых теорий, пытавшихся объяснить сущность процесса горения, необходимо указать на теорию флогистона, поскольку она сыграла известную роль в развитии химии вообще и изучении процесса горения в частности. Теория флогистона появилась в XVII веке, когда химия была тесно связана с металлургической промышленностью и широко изучались процессы горения, окисления и восстановления веществ.

По этой химической теории все тела, способные гореть, содержат особое вещество «флогистон», которое удаляется из них при их горении. Слово «флогистон» произошло от греческого слова «флогистос», т. е. горючий. Процесс горения по этой теории заключался в разложении вещества на флогистон и остаток — землю. Считалось, что в углероде, сере, водороде содержится больше флогистона, чем в металлах.

Однако ряд явлений, сопровождающих процесс горения, эта ошибочная теория пояснить не могла. Выделить чистый флогистон и изучить его, разумеется, также не удалось, поэтому теория флогистона из фактора прогресса в развитии химии превратилась в его тормоз.

Большинство химиков того времени, в том числе и английский химик Бойль, придерживались теории флогистона. Бойль признавал существование «огненной материи», которая выделяется при горении одних веществ и может присоединяться к другим веществам. При накаливании, например, металлов он считал, что «огненная материя» соединяется с металлами, превращая их в окалину. Так как вес окалины был больше веса ме-

талла, из которого она получилась, то, по мнению Бойля, «огненная материя» имела вес.

Гениальный русский ученый XVIII века, Михаил Васильевич Ломоносов (1711—1765 гг.), заложивший основы отечественной науки и установивший ряд важнейших законов современной



Михаил Васильевич Ломоносов

химии и физики, не мог согласиться с существованием флогистона. Он провел большое количество опытов с прокаливанием свинца и олова в открытых и запаянных сосудах. Во всех опытах М. В. Ломоносов производил взвешивание вещества до прокаливания и после него. При этом он убедился, что металлы при прокаливании соединяются с «воздухом» и увеличиваются в весе.

Прокаливая металл в запаянной реторте и применяя взвешивание, М. В. Ломоносов нашел, что хотя на металле и образуется

окалина, но общий вес реторты с металлом остается без изменения. Об этих опытах он сделал следующую запись: «деланы опыты в запаянных накрепко сосудах, чтобы исследовать, прибывает ли вес металла от чистого жару. Оными опытами нашлось, что славного Роберта Бойля мнение ложно, ибо без пропускания внешнего воздуха вес сожженного металла остается в одной мере».

М. В. Ломоносов доказал, что «огненная материя» не проникает сквозь стекло запаянной реторты, чтобы соединиться с металлом, а окалина образуется вследствие присоединения к металлу воздуха, находящегося в реторте. Своими опытами М. В. Ломоносов выявил не только сущность процесса горения, но и установил основной закон современной химии — закон сохранения массы вещества.

Ломоносов еще в 1756 г., намного ранее Лавуазье, открыл сущность процессов окисления и горения, показав, что горение есть химическая реакция соединения горючего вещества с воздухом. В 1773 г. Лавуазье, повторяя и дополняя опыт М. В. Ломоносова, сделал вывод, что только часть воздуха соединяется с металлом, причем эта часть составляет одну пятую объема воздуха.

Следовательно, современное воззрение на сущность процесса горения было установлено во второй половине XVIII века опытами М. В. Ломоносова.

§ 2. ГОРЕНИЕ И ОКИСЛЕНИЕ

Явление горения, так широко используемое в промышленности и быту, представляет собой химический процесс, сопровождающийся выделением тепла и света. В печах, двигателях внутреннего сгорания, на пожарах всегда наблюдается процесс горения, в котором участвуют какие-либо горючие вещества и кислород воздуха. Между ними протекает реакция соединения, в результате которой выделяется тепло и продукты реакции нагреваются до свечения. Так горят нефть, дерево, торф и другие вещества.

Однако процесс горения может протекать не только при реакциях соединения горючего вещества с кислородом воздуха, но и при других реакциях, связанных с выделением значительного количества тепла. Водород, фосфор, ацетилен и другие вещества горят, например, в хлоре, медь — в парах серы, магний — в углекислом газе.

Сжатый ацетилен, хлористый азот и ряд других веществ способны взрываться. В процессе взрыва происходит разложение веществ с выделением тепла и образованием пламени.

Из приведенных примеров видно, что процесс горения может являться не только результатом реакций соединения, но и разложения веществ.

При соединении горючих веществ с кислородом всегда выделяется теплота, но не все эти реакции протекают в виде горения. Например, окисление этилового спирта в уксусный альдегид нельзя назвать горением. В этом случае скорость реакции небольшая и количество выделяемого тепла недостаточно для нагревания продуктов реакции до свечения. Если каким-либо способом увеличить скорость реакции и, следовательно, выделение тепла, то процесс окисления веществ может перейти в горение. Следовательно, горение относится к процессу окисления и характеризуется только высокой скоростью реакции и значительным тепловым эффектом.

В дальнейшем процессы окисления и горения различаются в книге по внешним признакам, причем под окислением понимаются процессы окисления без выделения света, т. е. пламени или накала веществ, а под горением — процессы окисления с появлением пламени или накалом веществ.

Появление пламени или накала веществ в процессе окисления всегда является результатом большого теплового эффекта реакции. Излучение света в процессе горения есть результат перехода химической энергии реагирующих веществ в тепловую энергию промежуточных и конечных продуктов реакции.

§ 3. УСЛОВИЯ, НЕОБХОДИМЫЕ ДЛЯ ГОРЕНИЯ

Горение веществ в воздухе возможно только при наличии горючего вещества, кислорода воздуха или другого окислителя и достижения температуры, способной вызвать процесс горения.

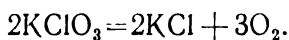
Воздух и горючее вещество составляют систему, способную гореть, а температурные условия обуславливают возможность самовоспламенения и горения системы. При установившемся режиме горения изменение системы и температурных условий ведет к изменению скорости горения или его прекращению.

Так, например, увеличение или уменьшение концентрации горючего вещества в газовых или пылевых смесях первоначально изменяет скорость горения в ту или иную сторону, но в дальнейшем ведет к уменьшению скорости и прекращению горения.

Из составных частей воздуха в процессе горения участвует только кислород; азот же и редкие газы, находящиеся в воздухе, в этом процессе участия не принимают. Изменяя концентрацию кислорода в воздухе, можно изменить скорость горения веществ. Наибольшая скорость горения веществ получается в чистом кислороде, наименьшая (прекращение горения) — при содержании 14—15% кислорода.

Горение веществ может происходить за счет кислорода, находящегося в составе других веществ, способных его легко отдавать. Такими веществами, называемыми окислителями, являются: бертолетова соль (KClO_3), селитры (KNO_3 , NaNO_3 , NH_4NO_3), марганцево-кислый калий (KMnO_4) и другие. В составе окисли-

телей имеется кислород, который может быть выделен путем разложения соли, например:



Разложение окислителей происходит при нагревании, а некоторых из них даже под действием сильного удара.

Для того, чтобы горючее вещество горело за счет кислорода окислителя, необходимо как горючее вещество, так и окислитель измельчить и тщательно перемешать для увеличения поверхности соприкосновения реагирующих веществ. Горение таких смесей происходит с большой скоростью, так как кислород в момент выделения находится в атомарном состоянии. Примером указанных смесей могут быть: термит, черный порох, сигнальные осветительные составы и т. д.

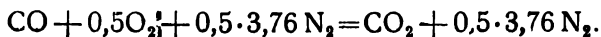
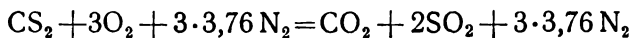
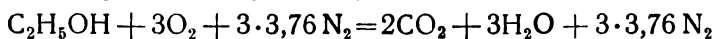
Для прекращения процесса горения необходимо нарушить условия, его вызывающие. Так, при тушении веществ водой происходит охлаждение горящего вещества и уменьшение концентрации горючих газов за счет образования паров воды. При тушении горящих жидкостей пеной прекращается передача тепла от пламени жидкости и затрудняется поступление паров ее в зону горения.

§ 4. СОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ГОРЕНИЯ

Горение веществ на пожаре происходит почти всегда в среде воздуха. Только в специально приготовленных смесях (ракеты, термит, взрывчатые вещества) или при газовой сварке металлов горение веществ происходит за счет кислорода, выделяемого окислителем, или газообразного кислорода. При составлении уравнения горения вещества в воздухе принимают, что воздух состоит только из кислорода и азота. Инертные газы, находящиеся в воздухе, причисляют к азоту, так как они участия в процессе горения не принимают. При этом условии воздух по объему содержит около 21% кислорода и 79% азота, а по весу — 23% кислорода и 77% азота. На один объем кислорода в воздухе приходится $\frac{79}{21} = 3,76$ объема азота или на одну молекулу кислорода — 3,76 молекулы азота.

Составление уравнения горения вещества в воздухе производится так же, как и при горении его в кислороде, только в левой и правой частях уравнения на каждую молекулу кислорода воздуха приписывают 3,76 молекулы азота.

Например, уравнения горения этилового спирта, сероуглерода и окиси углерода в воздухе пишутся так:



При горении веществ за счет кислорода какого-либо окислителя методика составления уравнения горения сводится к следующему: в левой части уравнения пишут молекулу окислителя и молекулу горючего вещества (если горючих веществ несколько, то молекулу каждого), а в правой части — вначале продукты разложения окислителя, не способные поддерживать горение, а затем продукты горения горючего вещества.

Продуктами разложения окислителей в большинстве случаев бывают:

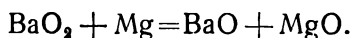
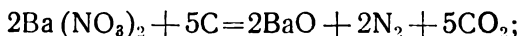
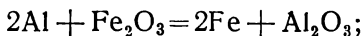
при разложении нитратов — окислы металлов и азот,

при разложении хлоратов и перхлоратов — хлориды,

при разложении перманганатов — окислы металлов,

при разложении перекисей и окислов — окислы металлов и металлы.

Например,



§ 5. ПРОДУКТЫ ГОРЕНИЯ. ДЫМ

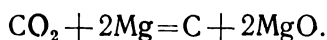
Продуктами горения называются газообразные, жидкие и твердые вещества, образующиеся в результате процесса горения. Состав их зависит от состава горящего вещества и условий его горения. Органические и неорганические горючие вещества состоят, главным образом, из углерода, водорода, кислорода, серы, фосфора и азота. Из них углерод, водород, сера и фосфор способны окисляться при температуре горения и образовывать продукты горения: CO_2 , CO , H_2O , SO_2 и P_2O_5 . Азот при температуре горения не способен окисляться и выделяется в свободном состоянии, а кислород расходуется на окисление горючих элементов вещества.

Все указанные продукты горения, за исключением окиси углерода, гореть в дальнейшем больше не способны. Образуются они при полном горении веществ, т. е. при горении, которое протекает при доступе достаточного количества воздуха и высокой температуре. При неполном горении органических веществ, которое характерно низкой температурой горения и недостатком воздуха, образуются более разнообразные продукты. В состав их, кроме продуктов полного горения, входят: окись углерода, спирты, кетоны, альдегиды, кислоты и другие сложные органические соединения. Они получаются в результате частичного окисления как самого горящего вещества, так и продуктов сухой перегонки его. На пожарах продукты неполного горения образуют едкий и ядовитый дым, затрудняющий работу пожарных. Продукты неполного горения способны гореть и образовывать с воздухом взрывчатые смеси. Взрывы таких смесей наблюда-

лись при тушении пожаров в подвалах, сушилках и в закрытых помещениях с большим количеством горючего материала.

Рассмотрим кратко свойства важнейших продуктов горения.

Углекислый газ — CO_2 — продукт полного горения углерода. Не имеет цвета и запаха. Плотность его по отношению к воздуху 1,52. Один литр газа при температуре 0° и давлении 760 мм рт. ст. весит 1,96 г. Легко растворяется в воде (при 15° в одном объеме воды растворяется один объем газа); горения веществ, за исключением щелочных и щелочно-земельных металлов, не поддерживает. Горение магния происходит в нем по уравнению:



Токсичность газа незначительна. 1,5-процентную концентрацию его в воздухе человек переносит без вреда при многочасовом воздействии; 3—4,5-процентная концентрация этого газа становится опасной для жизни при получасовом вдыхании его.

При давлении 36 ат и 0° углекислый газ переходит в жидкое состояние. Температура кипения жидкой углекислоты равна — 78° . При быстром испарении жидкой углекислоты газ охлаждается и переходит в твердое состояние. Как в твердом, так и в газообразном состоянии углекислый газ применяется для тушения пожаров.

Оксись углерода — CO — продукт неполного сгорания углерода. Не имеет запаха и цвета. Плотность по отношению к воздуху 0,96. Один литр газа при 0° и давлении 760 мм рт. ст. весит 1,25 г. В воде почти не растворяется. Способен гореть и с воздухом образовывать взрывчатые смеси. Цвет пламени синий. Является отравляющим газом. Вдыхание воздуха, содержащего 0,4% окиси углерода, смертельно. Противогазы БН от окиси углерода не защищают. На пожарах при наличии окиси углерода необходимо применять специальные фильтрующие патроны или кислородные изолирующие приборы.

При анализе дыма, взятого в сфере различных пожаров, было обнаружено следующее количество окиси углерода и других газов (табл. 1).

Таблица 1

Содержание окиси углерода и других газов в дыме (в %)

Место взятия пробы при пожаре	CO	CO_2	O_2
В подвалах	0,04—0,65	0,1—3,4	17—20
На чердаках	0,2	0,1—2,7	17,7—20,4

Сернистый газ — SO_2 . Получается при горении серы и сернистых соединений. Бесцветный газ с характерным резким за-

пахом. Плотность по отношению к воздуху 2,2. Один литр газа при давлении 760 мм рт. ст. и 0° весит 2,9 г. Хорошо растворяется в воде. При 0° один объем воды растворяет 80 объемов газа, при 20° — 40 объемов. Горение не поддерживает. Действует раздражающим образом на слизистые оболочки дыхательных путей.

На пожарах к рассмотренным продуктам горения прибавляются продукты разложения различных горючих веществ, поэтому состав дыма бывает очень разнообразным.

Дымом называется дисперсная система, состоящая из мельчайших твердых частиц, находящихся во взвешенном состоянии в каком-либо газе. Диаметр частиц дыма колеблется между 10^{-4} и 10^{-6} см (от 1 до 0,01 μ). Частицы большего диаметра легко оседают из дыма в виде копоти или сажи.

Дым, образующийся в процессе горения органических веществ, содержит твердые частицы сажи и газообразные продукты горения: углекислый газ, окись углерода, азот, сернистый газ и другие. В зависимости от состава и условий горения веществ получается различный по составу дым.

При пожаре в подвале, где имеется, например, большое количество деревянных конструкций и приток воздуха недостаточен, дым отличается повышенным содержанием окиси углерода и продуктов сухой перегонки дерева, в числе которых формальдегид, ацетальдегид, фурфурол, спирты, кислоты, сложные эфиры и другие органические соединения. При пожаре в квартире обычного жилого дома дым хотя и содержит многие из этих соединений, но в значительно меньшем количестве.

Дымы, образующиеся при горении различных веществ, отличаются друг от друга не только составом, но цветом и запахом. Запах дыма зависит от состава вещества и образующихся продуктов неполного горения. Так, ткани, шерсть, волосы и кожа при горении образуют неприятно пахнущие вещества, в числе которых находятся пиридин, хинолин, азотистые и сернистые соединения; при горении резины в дыме присутствуют различные сернистые соединения, также придающие ему неприятный запах; дым, образующийся при горении жиров и масел, содержит акролеин, обладающий запахом и действующий раздражающе на слизистые оболочки глаз и дыхательных путей; в дыме при горении нефтепродуктов присутствуют сажа и углеводороды, которые придают ему специфический запах.

Горение некоторых веществ можно определить по цвету дыма, хотя цвет его для одного и того же вещества может изменяться от условий горения. При горении дерева получается серовато-черный дым, а при горении бумаги, сена, соломы — беловато-желтый. Ткани горят, образуя бурый дым, а нефтепродукты — черный. Фосфор горит, образуя плотный белый дым.

ГЛАВА II

РАСЧЕТ КОЛИЧЕСТВА ВОЗДУХА И ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ

§ 1. РАСЧЕТ КОЛИЧЕСТВА ВОЗДУХА, НЕОБХОДИМОГО ДЛЯ ГОРЕНИЯ

В процессе горения потребляется большое количество воздуха. Так, для полного сгорания одного килограмма древесины требуется 4—5 м³ воздуха, для каменного угля — 8—9 м³, для нефти 10—12 м³. На пожарах, где горение протекает с большим избытком воздуха, эти цифры увеличиваются в 1,5—2 раза.

В табл. 2 приводятся теоретические количества воздуха, необходимые для горения различных веществ.

Таблица 2

Количества воздуха, необходимые для горения различных веществ [1] *

Наименование горючего вещества	Количество воз- духа, необходи- мое для горения 1 кг вещества		Наименование горючего вещества	Количество воз- духа, необходи- мое для горения 1 м ³ вещества	
	кг	м ³		кг	м ³
Дерево воздушно- сухое	5,9	4,6	Светильный газ	6,5	5,0
Торф воздушно- сухой	7,5	5,8	Генераторный газ	1,0—1,62	0,8—1,25
Каменный уголь жирный	10,4—11,5	8,8—8,9	Водяной газ . .	3,0	2,3
Антрацит	11,6	9,0	Метан	12,3	9,5
Нефть тяжелая .	14,0	10,8	Ацетилен	15,4	11,9

Цифры табл. 2 являются средними, так как состав дерева, торфа, каменного угля и других веществ не постоянен. Для

* Цифры в прямых скобках здесь и далее означают ссылку на литературный источник на стр. 291—293.

определения же температуры горения требуется знать действительное количество воздуха, необходимое для горения вещества. В этом случае количество воздуха определяется непосредственно по реакции горения или по формулам. При расчете его исходят из условий полного сгорания вещества.

Расчет количества воздуха производится различно в зависимости от состава горючего вещества и его агрегатного состояния.

а) Горючее вещество — определенное химическое соединение

В этом случае, вне зависимости от агрегатного состояния вещества, необходимое для горения количество воздуха определяется по реакции горения. Для этого составляют реакцию горения и по ней подсчитывают количество килограммолекул воздуха, идущего на горение килограммолекулы горючего вещества; далее, путем составления пропорции определяют объем воздуха, необходимый для горения одного килограмма или заданного количества горючего вещества.

Объем килограммолекулы воздуха при 0° и давлении 760 мм рт. ст. равен 22,4 м³. Для определения объема килограммолекулы воздуха при ином давлении и температуре пользуются формулой:

$$V_t = \frac{22,4 \times 760 (t + 273)}{273 \cdot P}, \quad (1)$$

где: V_t — объем килограммолекулы в м³ при заданных условиях давления и температуры;

t — температура в °С;

P — давление в мм рт. ст.

В табл. 3 приведены значения V_t при нормальном давлении и температуре от 0 до 20°.

Таблица 3

Объем килограммолекулы газов при различной температуре в м³

t^0	V_t	t^0	V_t	t^0	V_t	t^0	V_t
0	22,4	6	22,89	11	23,3	16	23,68
1	22,5	7	22,97	12	23,4	17	23,79
2	22,6	8	23,05	13	23,46	18	23,87
3	22,65	9	23,14	14	23,54	19	23,96
4	22,73	10	23,22	15	23,6	20	24,05
5	22,81						

Пример. Определить объем воздуха, необходимый для горения 1 кг бензола при 20° и давлении 750 мм рт. ст.

Решение. Составляем уравнение реакции горения бензола в воздухе $C_6H_6 + 7,5O_2 + 7,5 \cdot 3,76N_2 = 6CO_2 + 3H_2O + 28,2N_2$. Объем килограммолекулы воздуха при 20° и давлении 750 мм рт. ст. :

$$V_t = \frac{22,4 \times 760 (20 + 273)}{273 \times 750} = 24,36 \text{ м}^3.$$

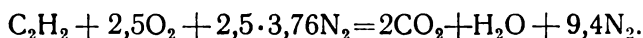
Согласно реакции, на горение 78 кг бензола требуется $(7,5 + 3,76 \times 7,5) 24,36 = 869,65 \text{ м}^3$ воздуха. Следовательно, на горение 1 кг бензола необходимо

$$\frac{869,65}{78} = 11,14 \text{ м}^3 \text{ воздуха.}$$

При горении газообразных веществ определение количества воздуха несколько упрощается, так как объем килограммолекулы различных газов при одной и той же температуре и давлении одинаков. Приняв условно объем молекулы газов равным 1 м^3 , производят соответствующие вычисления.

Пример. Определить объем воздуха, необходимый для горения 4 м^3 ацетилена.

Решение. Составляем реакцию горения ацетилена в воздухе:



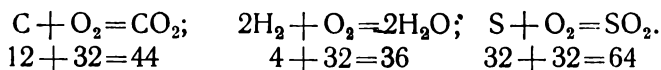
Приняв условно объем молекулы газов равным 1 м^3 , определяем объем воздуха, необходимый для горения 4 м^3 ацетилена:

$$(2,5 + 3,76 \times 2,5) 4 = 47,6 \text{ м}^3.$$

б) Горючее вещество — смесь сложных химических соединений

Таковыми веществами являются: древесина, торф, каменный уголь, нефть и другие. При определении необходимого для их горения воздуха нужно знать элементарный состав вещества, выраженный в весовых процентах, т. е. процент С, Н, О, S и N. Определение элементарного состава вещества производится лабораторным анализом.

Для вывода формулы напишем реакции горения углерода, водорода и серы и весовое соотношение реагирующих в них веществ:



Если для горения 12 кг углерода требуется 32 кг кислорода, то для $0,01 \text{ кг}$ углерода, т. е. одного весового процента его, потребуется кислорода $\frac{0,01 \times 32}{12} \text{ кг}$.

Для водорода соответственно потребуется $\frac{0,01 \times 32}{4}$ кг и для серы $\frac{0,01 \times 32}{32}$ кг кислорода.

Если процентное содержание углерода, водорода, серы и кислорода в килограмме горючего вещества выразить через их химические обозначения, то для полного горения его потребуется кислорода:

$$\sqrt{\frac{8 \cdot 0,01}{3} \cdot C + 8 \cdot 0,01 \cdot H + 0,01 \cdot S - 0,01 \cdot O \text{ кг.}}$$

В воздухе на вычисленное количество кислорода находится в $\frac{77}{23}$ раза больше азота. Сумма азота и кислорода составляет весовое количество воздуха, необходимое для горения 1 кг вещества:

$$\sqrt{L_{\text{возд}} = \left(1 + \frac{77}{23}\right) \left(\frac{8 \cdot 0,01}{3} \cdot C + 8 \cdot 0,01 \cdot H + 0,01 \cdot S - 0,01 \cdot O\right) \text{ кг.}}$$

Произведя преобразования, получим:

$$\sqrt{L_{\text{возд}} = 0,3478 \left(\frac{C}{3} + H + \frac{S}{8} - \frac{O}{8}\right) \text{ кг.}} \quad (2)$$

Чтобы выразить вес воздуха в объемных единицах, нужно выражение (2) разделить на вес 1 м³ воздуха при 0° и давлении 760 мм рт. ст., т. е. на 1,293 кг/м³. В результате получим:

$$V_{\text{возд}} = 0,269 \left(\frac{C}{3} + H + \frac{S}{8} - \frac{O}{8}\right) \text{ м}^3, \quad (3)$$

где:

$V_{\text{возд}}$ — объем воздуха в м³ при 0° и давлении 760 мм рт. ст., необходимый для горения 1 кг вещества;

C, H, S и O — количество углерода, водорода, серы и кислорода в горючем веществе, в весовых процентах.

Пример. Определить объем воздуха, необходимый для горения 5 кг торфа состава: C — 56,4%, H — 5,56%, O — 24%, S — 0,06%, N — 3,06%, A — 10,92%.

Решение. Азот, зола и влага топлива при определении количества воздуха не учитываются, так как они не принимают участия в горении.

Объем воздуха, необходимый для горения 1 кг торфа, определяем по формуле (3):

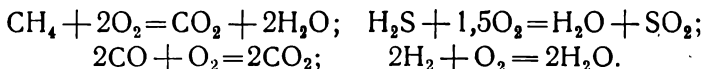
$$V_{\text{возд}} = 0,269 \left(\frac{56,4}{3} + 5,56 + \frac{0,06}{8} - \frac{24}{8}\right) = 5,74 \text{ м}^3.$$

Для 5 кг торфа объем воздуха будет составлять $5,74 \times 5 = 28,70 \text{ м}^3$.

в) Горючее вещество — смесь газов

К этой группе веществ относятся технические горючие газы, например: светильный, водяной, генераторный и другие. Все они, в том или ином количестве, содержат CO , CH_4 , H_2 , H_2S , C_2H_4 . Состав технических газов обычно выражается в объемных процентах.

Для вывода формулы напишем реакции горения наиболее распространенных газов:



Если на горение 1 м^3 метана требуется 2 м^3 кислорода, как это видно из реакции горения, то на горение $0,01 \text{ м}^3$ метана, т. е. на один объемный процент, потребуется $0,01 \times 2 \text{ м}^3$ кислорода. Для окиси углерода на это же количество требуется $\frac{0,01}{2} \text{ м}^3$, для водорода $\frac{0,01}{2} \text{ м}^3$ и для сероводорода $0,01 \times 1,5 \text{ м}^3$.

Если процентное содержание метана, водорода, окиси углерода, сероводорода и кислорода в 1 м^3 горючего газа выразить через их химические формулы, то для его полного горения потребуется кислорода:

$$0,01 \cdot 2 \cdot \text{CH}_4 + \frac{0,01}{2} \cdot \text{H}_2 + \frac{0,01}{2} \cdot \text{CO} + 0,01 \cdot 1,5 \cdot \text{H}_2\text{S} - 0,01 \cdot \text{O}_2 \text{ м}^3.$$

В воздухе на этот объем кислорода приходится в $\frac{79}{21}$ раз больше азота. Сумма азота и кислорода составляет объем воздуха, необходимый для горения 1 м^3 газа:

$$V_{\text{возд}} = \left(1 + \frac{79}{21}\right) \left(0,01 \cdot 2 \cdot \text{CH}_4 + \frac{0,01}{2} \cdot \text{H}_2 + \frac{0,01}{2} \cdot \text{CO} + 0,01 \cdot 1,5 \cdot \text{H}_2\text{S} - 0,01 \cdot \text{O}_2\right) \text{ м}^3.$$

Сделав преобразования, получим:

$$V_{\text{возд}} = \frac{2\text{CH}_4 + 0,5 \cdot \text{H}_2 + 0,5 \cdot \text{CO} + 1,5 \cdot \text{H}_2\text{S} - \text{O}_2}{21} \text{ м}^3. \quad (4)$$

Пример. Определить объем воздуха (при 15° и давлении 760 мм рт. ст.), необходимый для горения 1 м^3 колошникового газа состава: $\text{CO}_2 - 12\%$, $\text{CO} - 25\%$, $\text{CH}_4 - 1\%$, $\text{H}_2 - 2\%$, $\text{N}_2 - 60\%$.

Решение. Объем воздуха определяем по формуле (4):

$$V_{\text{возд}} = \frac{2 \times 1 + 0,5 \times 25 + 0,5 \times 2}{21} = 0,738 \text{ м}^3.$$

Приводим объем воздуха к заданной температуре:

$$V_t = \frac{0,738 (15 + 273)}{273} = 0,778 \text{ м}^3.$$

Определяемое указанными способами количество воздуха называется теоретическим. Практически же при горении на пожаре и в различного рода печах воздуха расходуется значительно больше. Разность между количеством воздуха, практически идущим на горение и теоретически необходимым, называется избытком воздуха. Отношение же количества воздуха, идущего на горение, к теоретическому называется коэффициентом избытка воздуха и обозначается буквой α . Коэффициент избытка воздуха при горении топлива в печах равен 1,1—1,5. На пожарах, где горение протекает с большим доступом воздуха, коэффициент избытка воздуха колеблется в широких пределах.

Для поддержания процесса горения необходимы большие объемы воздуха. Поэтому в некоторых случаях можно тушить пожар путем герметизации помещений, емкостей или аппаратов. Горение веществ в закрытом помещении быстро прекращается, хотя кислород еще полностью не израсходован. Объясняется это тем, что горение веществ прекращается при снижении концентрации кислорода в воздухе до 14—15%.

Практически при таком способе тушения необходимо не только прекратить пламенное горение, но дать время для охлаждения очага горения и конструкций сооружений ниже температуры самовоспламенения горящего вещества. Такое требование обуславливается длительным тлением твердых горючих веществ после прекращения их пламенного горения. При доступе воздуха тление может быстро перейти в горение или вызвать взрыв смеси продуктов неполного сгорания с воздухом. Взрыв такой смеси может происходить также при наличии нагретых металлических предметов или конструкций.

§ 2. РАСЧЕТ КОЛИЧЕСТВА И СОСТАВА ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ

Знание количества и состава продуктов горения позволяет вычислять такие характеристики процесса горения, как температуру горения, температуру взрыва и давление при взрыве.

Продукты горения могут быть влажными и сухими: в первых продуктах объем образующихся в процессе горения водяных паров учитывается, а во вторых — нет.

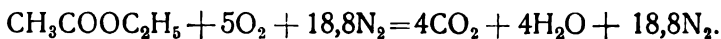
Состав продуктов горения выражается либо в объемных процентах, либо в кубических метрах на килограмм горючего вещества. Так же как и при расчете воздуха, состав и количество продуктов горения определяются различными методами в зависимости от состава горючего вещества.

а) Горючее вещество — определенное химическое соединение

Расчет состава и количества продуктов горения, если горючее вещество — определенное химическое соединение, производится на основании реакции горения вещества.

Пример. Определить объем и состав (в процентах) сухих продуктов горения 1 кг этилацетата ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) при 0° и давлении 760 мм рт. ст.

Решение. Составляем реакцию горения этилацетата в воздухе:



Молекулярный вес $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ — 88.

Пары воды в продуктах горения не учитываем.

Согласно реакции количество сухих продуктов горения составляет $4 + 18,8 = 22,8$ килограммолекулы.

Следовательно,

$$V_{\text{пр. гор}} = \frac{22,8 \times 22,4}{88} = 5,8 \text{ м}^3.$$

Состав продуктов горения в процентах:

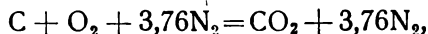
$$\text{CO}_2\% \dots \frac{4 \times 100}{22,8} = 17,54\%;$$

$$\text{N}_2\% \dots 100 - 17,54 = 82,46\%.$$

б) Горючее вещество — смесь сложных химических соединений

Если известен элементарный состав сложного вещества, то состав и количество продуктов горения для 1 кг вещества можно определить по реакции горения простых веществ.

Для этого составляют уравнение реакции горения углерода, водорода, серы и определяют объем продуктов горения, приходящийся на 1 кг их. Согласно реакции



при сгорании 1 кг углерода получается:

$$\frac{22,4}{12} = 1,86 \text{ м}^3 \text{ CO}_2 \text{ и } \frac{22,4 \times 3,76}{12} = 7,0 \text{ м}^3 \text{ N}_2.$$

Соответственно этому определяется количество продуктов горения для 1 кг серы и водорода. Полученные данные сведены в табл. 4.

Количество продуктов горения на 1 кг вещества

Наименование вещества	Количество продуктов горения в м ³ на 1 кг горючего вещества			
	CO ₂	N ₂	H ₂ O	SO ₂
Углерод	1,86	7,0	—	—
Водород	—	21,0	11,2	—
Сера	—	2,632	—	0,7

При горении углерода, водорода и серы кислород поступает из воздуха. Однако горючее вещество в своем составе может иметь кислород, который расходуется также на горение. Следовательно, воздуха на горение вещества в этом случае будет затрачено меньше и соответственно меньше будет в продуктах горения азота. В воздухе на 1 кг кислорода приходится, при 0° и давлении 760 мм рт. ст., $\frac{3,76 \times 22,4}{32} = 2,632$ м³ азота.

Кроме того, в составе горючего вещества могут находиться азот и влага, которые в процессе горения вещества перейдут в продукты горения. Для учета их необходимо знать объем 1 кг азота и паров воды при 0° и давлении 760 мм рт. ст. Объем 1 кг азота равен 0,8 м³, а паров воды — 1,24 м³.

Пользуясь этими данными и цифрами табл. 4, можно определить состав и количество продуктов горения, если известен элементарный состав вещества.

Таблица 4-а

Наименование	CO ₂ , м ³	H ₂ O, м ³	N ₂ , м ³	SO ₂ , м ³
Углерод	1,86 · 0,758 = = 1,4	—	7 · 0,758 = 5,306	—
Водород	—	11,2 · 0,038 = 0,425	21 · 0,038 = 0,798	—
Сера . .	—	—	2,632 · 0,025 = 0,658	0,7 · 0,025 = 0,017
Азот в топливе . .	—	—	0,8 · 0,011 = 0,0088	—
Влага в топливе . .	—	1,24 · 0,03 = 0,037	—	—
	1,4	0,462	6,7708 — 0,0736 6,6972	0,017

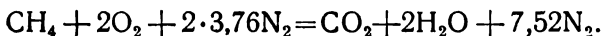
Пример. Определить состав в м³ влажных продуктов горения 1 кг каменного угля состава: С — 75,8%, Н — 3,8%, О — 2,8%, N — 1,1%, S — 2,5%, W — 3% и А — 11,0%.

Решение. Составляем таблицу, подобную табл. 4. Количество углекислого газа и других продуктов горения определяется путем умножения цифры табл. 4 на вес вещества в составе каменного угля (см. табл. 4-а на стр. 20).

Из общего количества азота вычитается азот, приходящийся на кислород в составе топлива $0,028 \times 2,632 = 0,0736$ м³. Итог таблицы указывает состав продуктов горения 1 кг каменного угля в м³.

в) Горючее вещество — смесь газов

Количество и состав продуктов горения для смеси газов определяются по уравнениям горения составляющих смесь компонентов. В состав технических горючих газов входят метан, водород, окись углерода, этан и другие газы. Горение, например метана, протекает по следующему уравнению:



Согласно этому уравнению при сгорании 1 м³ метана получается 1 м³ углекислого газа, 2 м³ паров воды и 7,52 м³ азота. Рассчитанные таким образом количества продуктов горения для различных газов сведены в табл. 5.

Таблица 5

Объем продуктов горения на (1 м³) горючего газа

Наименование газа	Количество продуктов горения в м ³ на 1 м ³ горючего газа				Общее количество продуктов горения, м ³
	CO ₂	H ₂ O	N ₂	SO ₂	
Водород	—	1,0	1,88	—	2,88
Окись углерода	1,0	—	1,88	—	2,88
Сероводород	—	1,0	5,64	1,0	7,64
Метан	1,0	2,0	7,52	—	10,52
Ацетилен	2,0	1,0	9,4	—	12,4
Этилен	2,0	2,0	11,28	—	15,28

Пользуясь цифрами этой таблицы, можно определить как состав продуктов горения газов, так и их количество.

Пример. Определить объем и состав влажных продуктов горения 1 м³ светильного газа состава: CO₂ — 3%, CO — 10%, CH₄ — 35%, H₂ — 50%, N₂ — 2%.

Решение. Объем продуктов горения каждого компонента светильного газа определяется путем умножения цифр табл. 5 на объем компонента в составе газа. Вычисления и результаты их сводятся в табл. 5-а.

Таблица 5-а

Наименование газа	CO ₂ , м ³	H ₂ O, м ³	N ₂ , м ³
Окись углерода	1·0,1 = 0,1	—	1,88·0,1 = 0,188
Водород	—	1·0,5 = 0,5	1,88·0,5 = 0,94
Метан	1·0,35 = 0,35	2·0,35 = 0,7	7,52·0,35 = 2,632
CO ₂ в составе газа	0,03	—	—
N ₂ в составе газа	—	—	0,02
	0,48	1,2	3,78

Итог этой таблицы показывает состав продуктов горения 1 м³ светильного газа. Объем продуктов горения равен 0,48 + 1,2 + 3,78 = 5,46 м³ газа. Поскольку продукты полного горения гореть не способны, их употребляют в качестве средств тушения пожаров. В практике объемного тушения употребляют углекислый газ, водяной пар и иногда сернистый газ. Для прекращения горения дерева необходимо ввести в воздух больше 15% углекислого газа [2].

В табл. 6 приведены минимальные концентрации углекислого газа, в которых уже невозможно воспламенение некоторых веществ.

Таблица 6

Минимальные концентрации углекислого газа, прекращающие горение

Горючее вещество	% CO ₂	Горючее вещество	% CO ₂
Угольная пыль	16	Метан	14,1
Ацетон	16	Пробковая пыль	14
Этиловый спирт	25	Декстриновая пыль	12
Керосиновые пары	15	Этиловый эфир	13

В практике проектирования углекислотных установок для прекращения горения различных веществ применяется концентрация углекислого газа, равная или выше 30%.

ЗАДАЧИ

1. Определить объем воздуха (при 20° и давлении 760 мм рт. ст.), необходимый для горения 5 кг ацетона.

2. В печи сгорело 8 кг дров состава: С—48%, Н—5%, О—40%, N—2%, W—5%. Определить объем воздуха (при 15° и давлении 750 мм рт. ст.), необходимый для горения дров.

3. Определить (в кг) количество этилового спирта, которое может сгореть в помещении объемом 50 м^3 , если горение прекращается при содержании в воздухе 15% кислорода.

4. В комнатной печи было сожжено 10 кг дров состава: С—46%, Н—6,0%, О—37,0%, N—2,0%, W—9%. Определить кратность обмена воздуха в комнате при топке печи, если объем комнаты 40 м^3 , а коэффициент избытка воздуха $\alpha = 1,4$.

✓ 5. В сушилке каменного угля на пылеприготовительной установке произошел взрыв пыли каменного угля. Определить возможность полного горения пыли и величину избытка или недостатка воздуха на 1 кг пыли, если концентрация ее была 125 г/м^3 . Состав пыли: С—66%, Н—4,4%, О—8%, N—2%, S—1,6%, W—13%, А—5%.

✓ 6. При приготовлении сахарной пудры произошел взрыв сахарной пыли. Определить коэффициент избытка воздуха при горении пыли, если концентрация ее была 90 г/м^3 .

✓ 7. В плотно закрывающейся огнестойкой сушилке древесины объемом 140 м^3 возник пожар. Определить, какое количество древесины (в м^3) может сгореть, если объем загруженной древесины 45 м^3 , объемный вес ее 500 кг/м^3 , состав С—49%, Н—5%, О—40%, N—2%, W—4%. Горение прекращается при содержании в воздухе 16% кислорода.

8. В комнате размером $5 \times 4 \text{ м}$ сгорел деревянный пол, состоявший из досок толщиной 5 см. Определить количество воздуха, пошедшего на горение пола, если состав древесины: С—46%, Н—6%, О—42%, N—3%, W—3%. Объемный вес древесины 500 кг/м^3 , $\alpha = 1,8$.

9. Определить количество и состав в м^3 сухих продуктов сгорания 1 кг каменного угля при $\alpha = 1,6$. Состав угля: С—69,8%, Н—4,6%, О—8,2%, S—1,2%, W—10%, золы—6,2%.

10. Горение дров в комнатной печи происходит с избытком воздуха, $\alpha = 1,8$. Определить количество и состав (в процентах) сухих продуктов сгорания 1 кг дров при 20° и давлении 760 мм рт. ст. Состав дров: С—46%, Н—5%, О—40%, N—2%, W—7%.

11. Воляной технический газ состава: CO—40%, Н₂—50%, CO₂—4,5%, N₂—5%, CH₄—0,5% сгорает в теоретически необходимом количестве воздуха. Определить количество и состав в м^3 сухих продуктов сгорания 1 м^3 этого газа.

12. На пожаре нефтяного резервуара была взята проба сухих продуктов полного сгорания следующего состава: N₂—85%, O₂—8,5% и CO₂—6,5%. Определить состав горючего вещества и коэффициент избытка воздуха, α , если нефть не содержала азота и кислорода.

13. Определить состав каменноугольной пыли и количество воздуха, необходимого для горения 100 г ее, если влажные продукты сгорания состоят из 191,4 г CO₂; 117,4 г H₂O; 684,8 г N₂. Пыль азота не содержала.

✓ 14. Анализ продуктов сгорания, взятых на пожаре, показал содержание в них CO₂—8,44%, H₂O—7,06%, O₂—8,34%, N₂—76,16%. Определить коэффициент избытка воздуха при горении на пожаре, если горючее азота не содержало.

15. Определить количество ацетона, которое может сгореть в помещении объемом 50 м^3 , если горение его прекращается в воздухе при 15% объемных продуктов горения.

✓ 16. В огнестойкой сушилке объемом 1200 м^3 возник пожар. В сушилке находилось 4 м^3 клеенки. Определить, какое количество клеенки может сгореть, если тушение производить путем плотного закрытия сушилки. Горючий состав клеенки: С—52%, Н—10%, О—38% весовых. Горение прекращается при содержании в воздухе 15% кислорода.

ГЛАВА III

ТЕПЛОТВОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ И ТЕМПЕРАТУРА ГОРЕНИЯ

§ 1. ТЕПЛОТА ГОРЕНИЯ

Химические реакции сопровождаются выделением или поглощением тепла. Реакции, сопровождающиеся выделением тепла, а также возникающие при этом соединении, называются экзотермическими. Все реакции горения относятся к экзотермическим реакциям, а продукты горения — к экзотермическим соединениям. Вследствие выделения тепла экзотермические реакции, в том числе и реакции горения, возникнув в одной точке, способны распространяться на всю массу реагирующих веществ.

Совершенно иными свойствами обладают реакции, сопровождающиеся поглощением тепла. Такие реакции, а также соединения, возникающие в результате их, называются эндотермическими. При эндотермических реакциях нагрев реагирующих веществ необходим не только для возникновения реакции, но и в течение всего времени их протекания. Без нагревания извне эндотермическая реакция прекращается.

Вся теплота, затрачиваемая на совершение эндотермической реакции, превращается в химическую энергию образующихся в результате этой реакции веществ. Поэтому эндотермические соединения обладают малой стойкостью к нагреванию, а иногда даже к удару и трению. Так, большинство взрывчатых веществ относится к эндотермическим соединениям и разлагается под действием удара и других импульсов. Наоборот, экзотермические соединения, в том числе и продукты горения, обладают значительной стойкостью к различным воздействиям.

Выделяемая или поглощаемая при реакциях теплота называется теплотой реакции. В реакциях с выделением тепла она считается положительной и приписывается к правой части уравнения со знаком плюс, а в реакциях с поглощением тепла — отрицательной и приписывается со знаком минус.

Реакции горения всегда сопровождаются выделением теплоты, именуемой теплотой горения.

Теплотой горения называется количество тепла, которое выделяется при полном сгорании грамммолекулы вещества и превращении углерода в углекислый газ, водорода в воду, серы в сернистый газ с выделением в свободном виде азота, галогидов и других негорючих элементов.

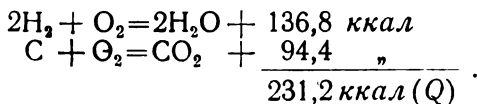
Знание величин теплоты горения веществ позволяет определять их теплотворную способность, температуру горения или взрыва и давление при взрыве.

Теплоту горения можно определить, пользуясь зависимостью, выведенной на основании закона Гесса. Русский химик Г. Г. Гесс в 1840 г. открыл закон, который является частным случаем закона сохранения энергии в применении к химическим явлениям.

Известно, что при образовании одних и тех же химических соединений реакции могут идти различными путями. Однако, если начальные и конечные продукты в каждом случае одни и те же, то их общие тепловые эффекты равны. В этом заключается сущность закона Гесса.

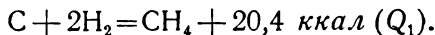
Поясним это на примере.

Две молекулы воды и одна молекула углекислого газа могут быть получены в результате сгорания простых веществ — водорода и углерода. При этих реакциях общее количество выделившегося тепла равно 231,2 ккал.

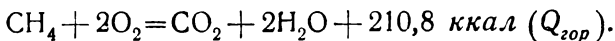


Это первый путь образования двух молекул воды и одной молекулы углекислого газа.

Второй путь их образования может быть представлен следующим образом. Водород и углерод, взятые в том же количестве, первоначально соединяются, образуя метан:



При сжигании метана получают те же две молекулы воды и молекула углекислого газа:



Поскольку начальные и конечные продукты в обоих случаях одинаковы, то согласно закону Гесса их общие тепловые эффекты должны быть равны. Действительно, общий тепловой эффект в первом случае 231,2 ккал и во втором $210,8 + 20,4 = 231,2$ ккал. Следовательно:

$$Q_1 + Q_{2\text{ор}} = Q,$$

откуда

$$Q_{2\text{ор}} = Q - Q_1, \quad (5)$$

т. е. теплота горения химического соединения или смеси равна разности между суммой теплот образования продуктов горения из элементов и теплотой образования химического соединения или веществ, составляющих смесь.

Следовательно, для определения теплоты горения химических соединений необходимо знать теплоту их образования и теплоту образования продуктов, получающихся после их горения.

В табл. 7 приведены значения теплоты образования для ряда химических соединений, представляющих собою продукты горения и наиболее часто применяемые окислители.

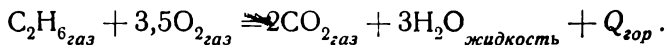
Таблица 7

Теплота образования химических соединений

Наименование вещества	Формула	Теплота образования, ккал/г моль	Наименование вещества	Формула	Теплота образования, ккал/г моль
Окись кальция .	CaO	151,7	Пятиокись фосфора	P ₂ O ₅	362,0
» магния . . .	MgO	145,7	Закись-окись железа	Fe ₃ O ₄	266,8
» стронция . .	SrO	140,7	Двуокись марганца	MnO ₂	125,4
» бария . . .	BaO	133,1	» углерода .	CO ₂	94,4
» алюминия	Al ₂ O ₃	389,4	» серы . . .	SO ₂	79,8
» натрия . . .	Na ₂ O	99,1	Хлорат калия . . .	KClO ₃	89,6
» калия . . .	K ₂ O	86,2	» натрия . . .	NaClO ₃	82,3
» хрома . . .	Cr ₂ O ₃	267,3	» бария . . .	Ba(ClO ₃) ₂	173,9
» цинка . . .	ZnO	84,3	Нитрат калия . . .	KNO ₃	119,8
» железа . . .	Fe ₂ O ₃	190,5	» бария . . .	Ba(NO ₃) ₂	238,2
» углерода	CO	26,4	» натрия . . .	NaNO ₃	112,4
Вода (жидкость)	H ₂ O	68,4	Перманганат калия	KMnO ₄	194,3
» (пар) . . .	H ₂ O	57,8	Сернистый калий . .	K ₂ S	88,2
Закись марганца	MnO	90,8	Хлористый » . . .	KCl	106,8
Перекись бария .	BaO ₂	151,6			

Пример. Определить теплоту горения этана, если теплота его образования из элементов $Q_1 = +27,4$ ккал/г моль.

Решение. Напишем уравнение горения этана:



Для определения $Q_{гор}$ необходимо знать сумму теплот сгорания элементов, входящих в этан, или равную ей сумму теплот образования продуктов сгорания. Теплота образования углекислого газа 94,4 ккал/г моль (табл. 7), а воды 68,4 ккал/г моль. Следовательно, Q будет равно:

$$Q = 2 \times 94,4 + 3 \times 68,4 = 394 \text{ ккал/г моль,}$$

а теплота горения этана

$$Q_{гор} = Q - Q_1 = 394 - 27,4 = \underline{366,6} \text{ ккал/г моль.}$$

В уравнении горения этана рядом с обозначением веществ указывается физическое состояние, в котором они находятся. Это необходимо для того, чтобы знать, при каких условиях вычислена теплота горения. Так, если бы вода была указана в виде пара, то теплота горения этана получилась бы несколько меньше (см. табл. 7). Теплоту горения опытным путем определяют обычно в калориметрической бомбе и газовом калориметре.

§ 2. ТЕПЛОТВОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ

В технических расчетах чаще пользуются не теплотой горения вещества, а его теплотворной способностью. Теплотворной способностью называется количество тепла, которое выделяется при сжигании одной весовой или объемной единицы вещества.

Знание теплотворной способности необходимо для определения количества выделившегося на пожаре тепла, температуры горения, давления при взрыве, скорости распространения пламени и т. д.

Для определенных химических соединений теплотворную способность можно вычислить, исходя из теплоты горения.

При температуре 20° и нормальном давлении ее можно вычислить по зависимости:

а) для газа

$$Q = \frac{1000 \cdot Q_{гор}}{24} \text{ ккал/м}^3, .$$

б) для твердого и жидкого вещества

$$Q = \frac{1000 \cdot Q_{гор}}{M} \text{ ккал/кг,}$$

где: M — молекулярный вес вещества;

$Q_{гор}$ — теплота горения ккал/г моль.

Теплотворная способность такого топлива, как каменный уголь, торф, нефть, дрова, может быть вычислена по формулам Менделеева и др. Из формул, дающих результаты, наиболее близкие к калориметрическим (табл. 8), является формула, предложенная Д. И. Менделеевым. Эта формула проста и применима для вычисления теплотворной способности всех видов топлива:

$$Q_{выс} = 81C + 30H - 26(O - S), \quad (6)$$

где: C — количество углерода в процентах;

H — количество водорода в процентах;

O — сумма кислорода и азота в процентах;

S — количество серы в процентах.

Теплотворная способность, высчитанная по формулам [78]

Наименование вещества	Элементарный состав				Теплотворная способность		
	%				ккал/кг		
	С	Н	О	S	калориметрическая	по Дюлонгу	по Менделееву
Дерево	49,5	6,1	44,4	—	4733	4176	4686
Торф	57,9	5,25	35,1	1,1	5379	4989	5381
Бурый уголь	72,6	5,61	18,8	1,49	7249	7030	7114
Нефть	84,8	14,5	0,5	0,13	8137	8128	8198*
Целлюлоза	44,4	6,2	49,4	—	4197	3625	4191

Расчет по приведенной формуле дает несколько большее количество тепла, чем получается его при сгорании веществ в реальной обстановке. Дело в том, что при сжигании в калориметрической бомбе или в газовом калориметре вода получается в жидком виде. Во всех же случаях горения в топках или во время пожара вода уносится в виде пара вместе с дымовыми газами. Кроме того, в формуле (6) не учитывается количество тепла, идущее на испарение гигроскопической воды, находящейся в горючем веществе.

Если в значение теплотворной способности, вычисленной по формуле (6), ввести поправку на испарение воды, то получим зависимость для определения низшей теплотворной способности, которая имеет большее практическое применение.

Д. И. Менделеев для вычисления низшей теплотворной способности горючих веществ предложил следующую формулу:

$$Q_{\text{низ}} = 81C + 300H - 26(O - S) - 6(9H + W) \text{ ккал/кг}, \quad (7)$$

где W — количество гигроскопической воды в весовых процентах.

Последний член формулы (7) выведен на основании следующего: для нагревания воды до температуры от 20 до 100° и испарения 1 кг ее требуется $537 + 80 = 617$ ккал тепла. Следовательно, на один весовой процент воды приходится ~ 6 ккал.

При горении одной весовой части водорода, находящегося в горючем веществе, получается 9 весовых частей воды. Если в горючем веществе $H\%$ водорода и $W\%$ воды, то общее количество пара, уходящего с дымовыми газами, равно $9H + W$, а тепла $6(9H + W)$ ккал.

Пример. Определить количество дров, необходимое для нагревания 50 л воды до температуры от 10 до 100°, если состав дров: С — 43%, Н — 7%, О — 41%, N — 2%, W — 7%. На нагревание воды расходуется 5% тепла, выделяемого дровами при горении.

Решение. Количество тепла, необходимое для нагревания 50 л воды до температуры от 10 до 100°, равно $50 \times 90 = 4500$ ккал.

Теплотворную способность дров определяем по формуле (7):

$$Q_{низ} = 81 \times 43 + 300 \times 7 - 26(41 + 2) - 6(9 \times 7 + 7) = 4045 \text{ ккал/кг.}$$

Количество тепла, расходуемое на нагревание воды при горении 1 кг дров, равно $4045 \times 0,05 = 202,25$ ккал. На нагревание же 50 л воды требуется дров:

$$4500 : 202,25 = 22,2 \text{ кг.}$$

Теплотворная способность для большого количества горючих веществ определена практически. В табл. 9 приведены величины теплоты горения и теплотворной способности некоторых горючих веществ.

Таблица 9

Теплотворная способность и теплота горения веществ

Наименование вещества	Теплотворная способность		Теплота горения
	ккал/кг	ккал/м ³	ккал/г моль
Углеводороды			
Метан	—	9 410,7	<u>210,8</u>
Этан	—	16 560	<u>368,4</u>
Пропан	—	23 450	526,7
Бутан	—	30 230	683,3
Пентан	11 601,3	—	838,3
Гексан	11 616,2	—	999,0
Бензол	10 000	—	783,4
Толуол	10 174	—	936,0
Ксилол	10 292	—	1091,0
Ацетилен	—	13 800	312,0
Спирты			
Метилвый	5700	—	170,9
<u>Этиловый</u>	<u>7402</u>	—	<u>328,0</u>
Пропиловый	8310	—	482,0
Бутиловый	8898	—	639,0
Амиловый	9319	—	787,0
Кетоны, простые и сложные эфиры			
Ацетон	7384	—	427,0
Диэтиловый эфир	8807	—	651,7
Этилацетат	6103	—	538,5
Амилацетат	8000	—	1040,0
Нефть и нефтепродукты			
Нефть сырая	10 500	—	—
<u>Бензин</u>	<u>11 200</u>	—	—
<u>Керосин</u>	9 900—11 100	—	—
Мазут	10 000—11 000	—	—

Наименование вещества	Теплотворная способность		Теплота горения
	ккал/кг	ккал/м ³	ккал/г моль
Каменные угли и другие продукты			
Антрацит	7500	—	—
Бурый уголь	2000—6000	—	—
Водород	28 905 (пар)	2580,8 (пар)	57,8
Водяной газ	—	2600—2800	—
Дерево воздушно-сухое . .	3500	—	—
» свежее	1300—1700	—	—
Крахмал	4179	—	—
Кальций	3620	—	114,8
Каменный уголь	6000—8500	—	—
Кокс	7000—8000	—	—
Магний	6000	—	145,8
Натрий	2180	—	50,14
Окись углерода	—	3045,5	68,22
Парафин	11 140	—	—
Сера	2493	—	79,8
Сероуглерод	3352,6	—	246,6
Сероводород	—	3524	129,7
Сахар	3950	—	1352
Светильный газ	—	5000	—
Торф сухой	6600	—	—
Торф с 19-процентной влаж- ностью	3965	—	—
Фосфор	5964	—	—
Целлюлоза	4100—4200	—	—

§ 3. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА ГОРЕНИЯ

Температура горения любого вещества не постоянна и изменяется в зависимости от условий горения. Так, температура горения при постоянном давлении отличается от температуры горения при постоянном объеме.

Наибольшее же влияние на температуру горения оказывают условия теплоотдачи, соотношение воздуха и горючего вещества и степень полноты сгорания. Для возможности сравнивать температуры горения различных веществ принято вести расчет их при строго тождественных условиях, предусматривающих, что:

- 1) горючее и воздух вступают в процесс горения с температурой 0°;
- 2) количество воздуха равно теоретически необходимому ($\alpha = 1$);
- 3) горение происходит мгновенно до полного окисления;
- 4) все выделенное тепло сообщается продуктам горения и расходуется исключительно на повышение их температуры.

Рассчитанная при этих условиях температура горения называется теоретической.

Значения этих температур для некоторых видов горючих веществ приведены в табл. 10.

Таблица 10

Теоретическая температура горения [3]

Наименование горючего	Теоретическая температура горения, °С		Наименование горючего	Теоретическая температура горения, °С	
	Теплотворная способность, ккал/кг	Теоретическая температура горения, °С		Теплотворная способность, ккал/кг	Теоретическая температура горения, °С
Дерево воздушно-сухое	3 820	1720	Окись углерода	3 034	2030
Торф воздушно-сухой .	3 270	1750	Водород	2 570	1970
Каменный уголь тощий	7 296	2010	Ацетилен	13 350	2270
Бензин	10 160	1865	Светильный газ	5 160	1870
Керосин	10 500	1925	Водяной газ	2 590	1850

Действительная температура горения веществ, в том числе и в условиях пожара, всегда ниже теоретической, потому что горение происходит с избытком воздуха, протекает неполно, и некоторое количество теплоты горения расходуется на нагревание окружающей среды.

Понижение действительной температуры горения против теоретической происходит также в результате диссоциации продуктов горения. Процесс диссоциации протекает с затратой тепла, что ведет к понижению температуры горения. Практически диссоциацию продуктов горения необходимо учитывать при температуре горения выше 1700°.

Даже в топках, где условия горения способствуют созданию более высоких температур, практическая температура горения

Таблица 11

Теоретическая и практическая температуры горения древесины [4]

Древесные породы	Теплотворная способность, ккал/кг	Теоретическая температура горения, °С	Практическая температура горения в топке, °С
Береза	3165	1575	1069
Сосна	3306	1605	1090
Ольха	3244	1583	1177
Ель	3212	1590	1080

значительно отличается от теоретической. В табл. 11 приведены теоретические и практические температуры горения для различных пород древесины.

При определении теоретической температуры горения вся выделяющаяся при горении теплота должна сообщаться продуктам горения.

Температура, до которой нагреются продукты горения, будет зависеть от количества сообщаемого им тепла, их количества и теплоемкости. Эта зависимость выражается формулой:

$$Q = v \cdot c (t - t_n),$$

где: v — количество продуктов горения, образующихся при горении 1 кг вещества;

c — теплоемкость продуктов горения;

t — температура горения;

t_n — начальная температура воздуха.

При начальной температуре воздуха, равной 0° , формула примет вид:

$$Q = v \cdot c \cdot t. \quad (8)$$

Если расчет температуры горения вести, исходя из сгорания 1 кг горючего вещества, то Q в этом случае представляет низшую теплотворную способность.

Поскольку продукты горения состоят не из одного газа, а нескольких, теплоемкость которых различна, то формулу (8) можно изобразить следующим образом:

$$Q = v_1 \cdot c_1 \cdot t + v_2 \cdot c_2 \cdot t + \dots + v_n \cdot c_n \cdot t, \quad (8')$$

где: v_1, v_2, v_n — объемы отдельных компонентов продуктов горения в m^3 ;

c_1, c_2, c_n — их объемные теплоемкости при температуре t .

Горение в практических условиях происходит всегда при постоянном давлении, поэтому произведения $c_1 \cdot t, c_2 \cdot t, c_n \cdot t$ представляют собой количества тепла, необходимые для нагревания единицы объема продуктов горения от 0 до t° при постоянном давлении. ~~Это количество тепла называется теплосодержанием продуктов горения.~~ Отношение же разности теплосодержаний при двух температурах t_2 и t_1 к разности температур $t_2 - t_1$ называется средней теплоемкостью. Средние теплоемкости и теплосодержания продуктов горения при различных температурах приведены в табл. 1 приложений.

Определение температуры горения по формуле (8') производится путем подбора такой температуры, при которой общее теплосодержание продуктов горения будет равно теплотворной способности горючего вещества. Для этого определяют теплосодержание

держание продуктов горения при нескольких температурах и выбирают два значения, между которыми лежит истинное значение температуры горения. Искомая температура горения определяется затем интерполяцией между найденными значениями.

Более подробные сведения об определении температуры горения этим методом можно получить из приводимого ниже примера.

Пример. Вычислить теоретическую температуру горения каменного угля состава: С — 76%, Н — 4,5%, О — 3,5%, N — 1,8%, S — 4,7%, W — 3%, золы — 6,5%. Горение протекает при коэффициенте избытка воздуха $\alpha = 1,5$.

Решение. Находим объем воздуха, необходимый для горения 1 кг каменного угля:

$$V_{\text{возд}} = 0,269 \left(\frac{76}{3} + 4,5 + \frac{4,7}{8} - \frac{3,5}{8} \right) = 8,06 \text{ м}^3.$$

Избыток воздуха составляет $8,06 \times 0,5 = 4,03 \text{ м}^3$. Находим по формуле (7) теплотворную способность каменного угля:

$$Q_H = 81 \times 76 + 300 \times 4,5 - 26(5,3 - 4,7) - 6(9 \times 4,5 + 3) = 7229,4 \text{ ккал.}$$

Пользуясь данными табл. 4, находим количество и состав продуктов горения. Газы, имеющие одинаковую теплоемкость, объединяем в одну графу.

	CO ₂ и SO ₂ , м ³	N ₂ и O ₂ , м ³	H ₂ O, м ³
Горение углерода	1,86 · 0,76 = 1,41	7 · 0,76 = 5,32	—
» водорода	—	21 · 0,045 = 0,95	11 · 0,045 = 0,49
» серы . .	0,7 · 0,047 = 0,03	2,63 · 0,047 = 0,12	—
Азот в угле . . .	—	0,8 · 0,018 = 0,01	—
Влага в угле . .	—	—	1,24 · 0,03 = 0,04
	1,44	6,40	0,53

За счет содержащегося в угле кислорода азота в продуктах горения будет меньше на $2,63 \times 0,035 = 0,09 \text{ м}^3$. Всего азота в продуктах горения $6,40 - 0,09 = 6,31 \text{ м}^3$.

Избыток воздуха объединяем с азотом в продуктах горения, так как их теплоемкости равны:

$$6,31 + 4,03 = 10,34 \text{ м}^3.$$

Всего продуктов горения $1,46 + 10,34 + 0,53 = 12,33 \text{ м}^3$.

Теплосодержание 1 м³ продуктов горения составляет:

$$7229,4 : 12,33 = 586,3 \text{ ккал.}$$

Продукты горения в большей степени состоят из азота и кислорода, следовательно, на их теплосодержание необходимо ориентироваться при подборе температуры горения.

В табл. 1 (см. приложения) вычисленному теплосодержанию азота соответствует температура, находящаяся в пределах от 1700 до 1800°.

Принимаем меньшее значение температуры горения, т. е. 1700°, тогда теплосодержание продуктов горения будет равно:

$$\begin{array}{r} \text{CO}_2, \text{SO}_2 - 874,84 \cdot 1,46 = 1277,27 \text{ ккал.} \\ \text{H}_2\text{O} - 757,83 \cdot 0,53 = 401,65 \text{ " } \\ \text{N}_2, \text{O}_2 - 561,59 \cdot 10,34 = 5806,84 \text{ " } \\ \hline 7485,76 \text{ ккал} \end{array}$$

При горении данного каменного угля теплосодержание продуктов горения не может превышать $Q = 7229,4$ ккал, следовательно, истинная температура горения ниже 1700°. Принимаем температуру горения 1600°. Теплосодержание продуктов горения при этой температуре равно:

$$\begin{array}{r} \text{CO}_2, \text{SO}_2 - 815,32 \cdot 1,46 = 1190,37 \text{ ккал} \\ \text{H}_2\text{O} - 699,9 \cdot 0,53 = 370,95 \text{ " } \\ \text{N}_2, \text{O}_2 - 525,51 \cdot 10,34 = 5433,77 \text{ " } \\ \hline 6995,09 \text{ ккал} \end{array}$$

Как видно из значений теплосодержания продуктов горения, температура горения находится между 1600 и 1700°. Истинную температуру горения находим интерполяцией, принимая теплоемкость газов, в интервале 1600—1700°, постоянной. На разность температур в 100° теплосодержание продуктов горения изменится на $7485,76 - 6995,09 = 490,67$ ккал.

Разность же между теплотворной способностью каменного угля и теплосодержанием продуктов горения при 1600° равна:

$$7229,4 - 6995,09 = 234,31 \text{ ккал.}$$

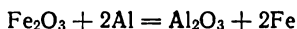
Следовательно, истинная температура горения равна:

$$t = 1600 + \frac{234,31 \cdot 100}{490,67} = 1600 + 47 = 1647^\circ.$$

ЗАДАЧИ

1. Теплота образования сероуглерода — 19,6 ккал/г моль. Определить низшую теплотворную способность сероуглерода.

2. Вычислить тепловой эффект реакции



и определить теплотворную способность термита.

3. Определить теплотворную способность термитной смеси состава: перекись бария 80,34%, магния 19,66%.

4. Определить теплотворную способность черного пороха состава: KNO_3 —74,8%, С—13,3%, S—11,9%.
5. Определить теплотворную способность смеси состава: 25,87% сахара и 74,13% бертолетовой соли, если теплота образования сахара равна 533,2 ккал/моль.
6. Определить низшую теплотворную способность керосина состава: С—85,28%, Н—14,12%, О—0,6%.
7. Определить высшую теплотворную способность доменного газа состава: CO_2 —9%, СО—31%, CH_4 —0,3%, H_2 —2%, N_2 —57,7%.
8. Продукты горения 1 г-моля вещества состоят из 134,4 л CO_2 ; 67,2 л H_2O и 631,68 л N_2 . Определить высшую теплотворную способность вещества, если теплота его образования 43,2 ккал/моль, а молекулярный вес 78.
9. Продукты горения 1 кг каменного угля при $\alpha = 1,65$ содержат CO_2 —1,3 м³, H_2O —0,52 м³, O_2 —1 м³, N_2 —9,4 м³. Определить высшую теплотворную способность каменного угля, если азота в нем не содержалось.
10. Определить низшую теплотворную способность светильного газа состава: CO_2 —3%, СО—8%, CH_4 —35%, H_2 —48%, N_2 —3%, C_2H_6 —3%.
11. Определить температуру горения метана при $\alpha = 1,5$.
- ✓ 12. Определить температуру горения окиси углерода при $\alpha = 1,9$.
- ✓ 13. Определить температуру горения ацетона при $\alpha = 1,4$.
14. Определить температуру горения водяного газа состава: CO_2 —5%, СО—35%, H_2 —50%, CH_4 —4%, N_2 —6%. Коэффициент избытка воздуха $\alpha = 1,5$.
- ↓ 15. Определить температуру горения доменного газа состава: CO_2 —12,4%, СО—27,5%, CH_4 —0,5%, H_2 —2,4%, N_2 —57,2%. Коэффициент избытка воздуха 1,2.
16. На пожаре нефтяного резервуара было найдено, что горение нефти происходило при $\alpha = 1,7$. Определить температуру горения нефти, если ее состав: С—84%, Н—14%, S—1%, N—1%.
17. Определить температуру горения дерева состава: С—41,5%, Н—6%, О—43%, N—2%, W—7,5% при $\alpha = 1,5$.
18. Каменный уголь состава: С—73,9%, Н—4,8%, О—8,2%, N—1,1%, S—1,5%, W—6%, золы—4,5% сжигается в топке с полуторным, против теоретического, количеством воздуха. Температура отходящих газов 300°, а окружающего воздуха 0°. Определить, сколько процентов тепла, выделяющегося при сгорании угля, выносится отходящими газами. Теплоемкость газов при 300°: CO_2 , SO_2 —0,449, H_2O —0,374, N_2 —0,312 ккал/м³°С.

ГЛАВА IV

ПЛАМЯ

§ 1. ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В ПЛАМЕНИ

Горение всех жидких, газообразных и большинства твердых горючих веществ сопровождается образованием пламени. Пламя образуется при горении тех веществ, которые, разлагаясь или испаряясь, выделяют газообразные продукты.

Таким образом, пламя представляет собой газовый объем, в котором происходит процесс горения паров и газов.

Без пламени горят твердые вещества: графит, антрацит, кокс, сажа, древесный уголь и ряд других веществ. Большинство из них не разлагается и не образует при нагревании газов, либо образует их в количестве, недостаточном для горения (древесный уголь).

Наблюдаемое иногда при горении кокса, антрацита или древесного угля синее пламя объясняется горением окиси углерода, получающейся в результате восстановления углекислого газа накалившимся углеродом.

Пары и газы, выделяющиеся из горючего вещества, не содержат свободного кислорода и для их горения необходим воздух. Кислород воздуха проникает к месту горения путем диффузии, поэтому образующееся пламя имеет определенное строение и называется диффузионным. Таким пламенем горят: дерево, бумага, бензин, керосин и другие горючие вещества, если только их пары или газы, образующиеся при разложении, не смешаны предварительно с воздухом.

Взрывчатые газовые или паровые смеси, горение которых не нуждается в притоке воздуха извне, образуют пламя, отличающееся по строению от диффузионного пламени.

Рассмотрим строение диффузионного пламени и процессы, протекающие в нем.

На рис. 1 показана схематически часть такого пламени. В нем различимы три отдельных слоя, ясных границ между которыми в действительности не существует, но каждый из них отличается своим составом газов, протекающими процессами, температурой и другими особенностями.

Внутренний слой пламени 1 состоит из паров и газов, выделившихся из горючего вещества в результате его нагревания. Горение в этом слое не происходит, поэтому температура здесь наиболее низкая по сравнению с температурой других слоев пламени.

В местах, примыкающих к слою пламени 2, температура паров и газов становится более высокой, и здесь начинается разложение сложных молекул паров на более простые.

Для доказательства наличия во внутреннем слое паров и газов, выделенных из горящих веществ, а также продуктов их разложения, производят следующий опыт. Внутри пламени стеариновой свечи вводят колено изогнутой стеклянной трубки и устанавливают его над фитилем. Газообразные продукты, двигаясь по трубке и выходя из нее, собираются в стакане. Анализ собранных газообразных продуктов показывает, что они являются парами стеарина. Если конец трубки поместить не над фитилем, а ближе к слою пламени 2, то в стакане собираются не пары стеарина, а продукты его разложения.

Объем внутренней части пламени бывает очень велик и зависит: от величины площади, выделяющей газообразные продукты, скорости их выделения или испарения, а также скорости горения. При горении резервуара с жидкостью видимый объем пламени состоит из светящейся оболочки небольшой толщины и паров жидкости, занимающих весь остальной объем пламени.

Увеличение объема пламени, при увеличении скорости выделения паров и газов, можно наблюдать, например, при горении жидкости. Начальный момент горения жидкости сопровождается образованием небольшого пламени, так как в этот период температура поверхностного слоя жидкости, а вместе с ней и скорость испарения паров — невелики. По мере нагревания жидкости увеличивается упругость ее паров и скорость испарения, а вместе с ними и величина пламени. Увеличение пламени прекращается, когда температура поверхностного слоя жидкости достигает или близка к температуре кипения и устанавливается равновесие между количеством тепла, необходимым для испарения, и количеством тепла, излучаемым пламенем на горящую поверхность жидкости.

В слое пламени 2 происходит окисление паров и газов и неполное их горение. Воздух поступает в этот слой в ограниченном количестве, так как большая часть его вошла в химическое со-

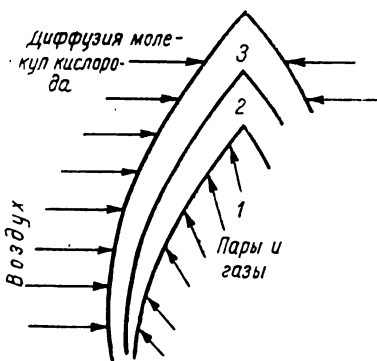


Рис. 1. Схема диффузии реагирующих веществ в пламени.

единение при диффузии через слой 3. Температура здесь много выше, чем в слое 1 и приближается к максимальной температуре пламени.

Разложение горючих продуктов и недостаток воздуха для их полного горения ведут к образованию в слое 2 свободного углерода, который находится в накаленном состоянии и светится. Свет, испускаемый слоем 2, и образует видимое пламя.

При горении органических веществ, богатых углеродом, образующийся свободный углерод не успевает сгорать и выделяется в виде копоти. Образование копоти происходит в верхней части пламени, где условия диффузии кислорода из воздуха наиболее неблагоприятны.

В слое 3 пламени происходит полное горение продуктов, образовавшихся в слое 2. Здесь горят окись углерода и водород, пламя которых, как известно, имеет синий цвет, заметный только в темноте. В одном и том же поперечном сечении пламени температура слоя 3, хотя незначительно, но превышает температуру слоя 2. Наиболее высокая температура пламени наблюдается у границы слоя 3 со слоем 2.

Как указывалось выше, процесс горения в пламени начинается в слое 2. Здесь встречаются горючие пары и газы, двигающиеся с одной стороны, и кислород воздуха — с другой (см. рис. 1). Между ними устанавливается подвижное равновесие. При увеличении скорости диффузии кислорода в слой 2 происходит перемещение его в сторону горючих паров и газов. Одновременно с этим происходит смещение слоя 3, пламя уменьшается в объеме, а температура его увеличивается.

Наоборот, увеличение скорости диффузии горючих паров и газов в слой 2 сдвигает его в сторону окружающего воздуха, и пламя при этом увеличивается в объеме. Увеличение объема пламени происходит всегда за счет изменения его высоты и незначительного изменения ширины.

Уменьшение концентрации кислорода в воздухе должно вести к увеличению объема пламени. Действительно, как показывают опыты с шахтерской лампой, пламя в ней увеличивается по мере увеличения в воздухе концентрации метана и, следовательно, уменьшения концентрации кислорода. При снижении концентрации кислорода в воздухе до определенной величины пламя отрывается от горящего вещества и гаснет.

В процессе горения твердых и жидких веществ теплота, необходимая для нагревания, плавления, разложения и испарения веществ, поступает из пламени путем лучеиспускания.

Если тем или иным способом прекратить передачу тепла от пламени горящему веществу, то горение его через некоторое время прекращается вследствие охлаждения.

При горении жидкости быстрый отрыв пламени от нее ведет к моментальному прекращению горения, хотя испарение жидкости некоторое время продолжается с прежней скоростью.

Воспламенение паров в этом случае может возникнуть, если части резервуара или сосуда, в котором находилась жидкость, были нагреты выше ее температуры самовоспламенения.

При горении твердого вещества, например древесины, бумаги, быстрый отрыв пламени не всегда ведет к прекращению горения. Горение продолжается, если на поверхности древесины имеется раскаленный уголь, который является источником воспламенения продолжающихся выделяться паров и газов.

§ 2. СВЕЧЕНИЕ ПЛАМЕНИ

Различают пламя светящее и несветящее. Светящее пламя образуется при горении дерева, бумаги, керосина, бензина и других, богатых углеродом веществ. Несветящее пламя образуется при горении водорода, окиси углерода, циана, серы, метилового спирта и других бедных углеродом или не содержащих его веществ. Пламя их имеет слабую синюю окраску и на дневном свете незаметно.

Характер излучения светящего и несветящего пламени различный.

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

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

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

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

Цвет пламени органических веществ при горении их на воздухе зависит от их химического состава и, главным образом, от содержания в них кислорода и углерода. Кислород, находящийся в горючем веществе, расходуется в процессе горения на окисление элементов вещества. Чем больше кислорода в веществе, тем меньше свободного углерода образуется во втором слое пламени и, следовательно, тем слабее его свечение. При значительном содержании кислорода в горючем веществе, свободного углерода в пламени не образуется и оно получается несветящим. Малое содержание кислорода в горючем веществе ведет к тому, что углерод не успевает сгорать и выделяется в виде копоти.

Состав некоторых органических веществ и характер их пламени приведен в табл. 12.

Таблица 12

Элементарный состав и характер пламени органических веществ [5]

Наименование вещества	Процент углерода	Процент кислорода	Процент водорода	Цвет или характер пламени
Муравьиная кислота	26	69,5	4,5	Синее
Окись углерода	43	57	—	»
Уксусная кислота	40	53,3	6,7	»
Глицерин	39,1	52,17	8,73	»
Гликоль	38,7	51,6	9,7	»
Сахар	42,1	51,5	6,4	»
Метиловый спирт	37,5	50	12,5	»
Этиловый спирт	52,2	34,8	13	Светящее
Уксусный ангидрид	47	47	6	»
Ацетон	62,0	27,65	10,35	Коптящее
Амилацетат	64,6	24,6	10,8	»
Стеарин	75	13,2	11,8	»
Бензол	92,3	—	7,7	»
Ацетилен	92,3	—	7,7	»

Сравнивая состав горючих веществ с характером их пламени, можно заметить, что несветящее пламя образуется в том случае, если в составе вещества содержится значительное количество кислорода порядка 50% и более. При меньшем содержании кислорода углерод, выделяющийся в результате разложения горючего вещества, некоторое время находится в свободном состоянии, образуя светящее пламя.

При содержании в горящем веществе значительного количества углерода, порядка 60% и более, образуется светящее пламя, содержащее большое количество копоти.

Изменяя условия горения, можно изменить и характер пламени. Светящее пламя становится несветящим, если внутрь его вводить кислород или воздух. Коптящее пламя при этом переходит в ярко светящее без образования копоти. Например, бензол на воздухе горит темнокрасным, сильно коптящим пламенем, а в смеси с кислородом — яркobelым пламенем без копоти.

Цвет пламени органических веществ определяется присутствием в нем твердых частиц углерода. Если вместо углерода вводить в пламя частицы других твердых веществ, то пламя приобретет свойственный им цвет. Так, если в несветящее пламя метилового спирта ввести соль стронция, то пламя окрасится в красный цвет, а при введении соли меди — в синий или зеленый цвет. Вводимая в пламя соль диссоциирует и образующиеся молекулы твердых тел или атомы металлов излучают характерные для них лучи. Этим свойством твердых тел пользуются при

приготовлении фейерверков, а также осветительных и сигнальных составов.

В указанные составы входят: горючее вещество, окислитель и цветнопламенная добавка. Иногда сам окислитель является цветнопламенным; в этом случае специальные добавки не вводят. В качестве цветнопламенных окислителей или добавок применяются:

- а) для получения красного пламени: $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, SrC_2O_4 , CaCO_3 ;
- б) для получения зеленого пламени: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$, CuO , Cu ;
- в) для получения синего пламени $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO , CuS ;
- г) для получения белого пламени: Al , Mg .

Металлоиды при горении также дают специфический им цвет пламени. Молекула S_2 обнаружена в пламени серы, сероводорода и сероуглерода. Видимо, излучению этой молекулы и обязано голубое пламя, образующееся при горении указанных веществ. Фосфор образует желтое или желто-зеленое пламя. Мышьяк и сурьма имеют пламя, окрашенное в голубой или синий цвет.

§ 3. ТЕМПЕРАТУРА ПЛАМЕНИ

Теплота, выделяющаяся при горении веществ, не вся расходуется на нагревание продуктов горения; некоторое количество ее затрачивается на лучеиспускание, нагревание окружающего воздуха и т. п. Вся тепловая энергия, расходуемая не на нагревание продуктов горения, относится к потерям. Чем меньше этого рода потери, тем выше температура пламени.

Сокращения тепловых потерь можно достигнуть путем увеличения полноты горения и соответственного уменьшения объема пламени. Практически повышения температуры пламени добиваются, вводя в пламя воздух или кислород, или предварительным смешиванием их с горючими парами и газами.

Если в пламя стеариновой свечи ввести по трубке воздух, то объем пламени сокращается, цвет изменяется с желтого на синий и температура пламени резко повышается.

В табл. 13 приведены вычисленные теоретические температуры горения некоторых газов при горении их на воздухе и в кислороде.

Действительная температура пламени этих газов несколько ниже.

Температура различных слоев пламени и на различном уровне не одинакова. Наивысшая температура получается во втором и третьем слоях пламени, наиболее низкая в первом. На рис. 2 изо-

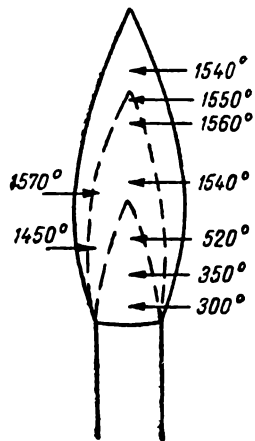


Рис. 2. Температура различных зон пламени газовой горелки.

бражено строение пламени газовой горелки и указаны температуры различных зон его.

Таблица 13

Теоретическая температура пламени газов [5]

Наименование горючего газа	Формула	Максимальная температура пламени при горении в воздухе, °С	Максимальная температура пламени при горении в кислороде, °С
Ацетилен (полное горение)	C_2H_2	2200	3105
Водород	H_2	2130	3150
Метан	CH_4	1950	3020
Окись углерода	CO	2095	2675
Светильный газ	$CH_4 + H_2$	1975	3030 *

В табл. 14 приведены температуры пламени различных источников света и температуры пламени при горении некоторых веществ.

Таблица 14

Температура пламени источников света и некоторых веществ

Источник пламени	Температура пламени, °С	Источник пламени	Температура пламени, °С
Стеариновая свеча . .	640—940	Пламя винного спирта	1180
Парафиновая свеча . .	1427	» сероуглерода . .	2195
Керосиновая лампа . .	780—1030	» серы	1820
Керосиновая лампа с плоским фитилем . .	1577	» светильного газа	900—1340
Пламя ацетилена . . .	2127	Горящая папироса . .	700—800

Цифры табл. 14 являются ориентировочными, так как неизвестны условия, при которых они были определены.

§ 4. БЕСПЛАМЕННОЕ ГОРЕНИЕ

Если с безопасной шахтерской лампой войти в помещение, заполненное взрывчатой газовой смесью, то лампа продолжает гореть, не воспламеняя окружающей ее взрывчатой смеси. Распространению пламени по газовой смеси препятствует медная сетка, которой окружено пламя лампы. В смесях, богатых горю-

чим газом и, следовательно, бедных кислородом, пламя лампы увеличивается и при некоторой концентрации газа отрывается от фитиля и гаснет. Для того, чтобы пламя лампы сохранялось в более богатых смесях, было решено поместить в него платиновую проволоку, считая, что соприкосновение пламени с накаливаемой проволокой не позволит ему гаснуть. Поместив затем горящую лампу в смесь горючего газа с воздухом и увеличивая концентрацию горючего газа в смеси, заметили, что при некоторой концентрации газа пламя погасло, но платиновая проволока оставалась накаленной и продолжала светиться. Свечение проволоки продолжалось до тех пор, пока не израсходовалась вся газовая смесь. Опыты были повторены со смесями других горючих паров и газов, и указанные явления всюду повторялись.

Эти первые опыты беспламенного горения показали, что для реакций горения, так же как и для других химических реакций, существуют катализаторы, способствующие взаимодействию реагирующих веществ. Температура самовоспламенения газовой смеси в присутствии катализатора резко снижается. Так, если пламенное воспламенение смеси паров бензина с воздухом происходит при $585\text{--}685^\circ$, то окисление (горение) этой же смеси на катализаторе может начаться при температуре $100\text{--}200^\circ$.

Беспламенное горение осуществляется следующим образом. Приготовленная смесь горючих паров или газов с воздухом направляется на нагретый до определенной температуры катализатор. При соприкосновении смеси с поверхностью катализатора в тонком слое ее начинает протекать химическая реакция окисления, сопровождающаяся выделением значительного количества тепла. За счет тепла реакции катализатор разогревается до высокой температуры, однако газовая смесь, соприкасающаяся с ним, при горении не дает пламени. Объясняется это тем, что поверхность катализатора покрыта слоем продуктов горения, через который горючая смесь диффундирует к катализатору. Окисление смеси протекает только на поверхности катализатора в очень тонком (мономолекулярном) слое, поэтому пламя не образуется.

В качестве окислительного катализатора долгое время применялась платина. В настоящее время, благодаря обширным исследованиям советских ученых, найдены другие, более дешевые, катализаторы, и беспламенное горение находит все большее и большее применение. Активные катализаторы получают путем смешивания различных окислов металлов.

М. Б. Равич [21], вводя в шамот окислы никеля и железа, получил катализатор, отвечающий всем требованиям, предъявляемым к катализаторам для беспламенного горения.

Активность катализатора зависит от состояния его поверхности. Чем больше развита поверхность катализатора, тем выше его активность. Поверхность же катализатора увеличивается с повышением его пористости или степени дробления.

Кроме развитой поверхности, катализатор должен обладать термической стойкостью, так как в процессе беспламенного окисления развивается высокая температура. Материалом, отвечающим этим требованиям, является шамот, поэтому он применяется для приготовления катализаторов.

Применение беспламенного горения в печах увеличивает их коэффициент полезного действия и уменьшает объем печи. Горение газов в таких печах протекает с меньшей затратой воздуха и более полно, чем в пламенных печах. В настоящее время печи поверхностного горения нашли практическое применение.

ГЛАВА V

ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД ГОРЮЧИХ ВЕЩЕСТВ

§ 1. ТЕПЛОУСТОЙЧИВОСТЬ ГОРЮЧИХ ВЕЩЕСТВ

В главе I указывалось, что система, состоящая из горючего вещества и воздуха, может самовоспламениться и гореть только в том случае, если она будет нагрета до соответствующей температуры.

Что же происходит с горючими веществами при их нагревании?

Чтобы выяснить этот вопрос, рассмотрим отношение горючих веществ к нагреванию, если оно ведется без доступа к ним воздуха.

В результате ряда исследовательских работ было выяснено, что горючие вещества при нагревании претерпевают различные изменения, характер которых зависит, в основном, от агрегатного состояния вещества и его химического состава. Одни горючие вещества при нагревании изменяют свое агрегатное состояние, т. е. плавятся и испаряются, не изменяя своего химического состава, другие же горючие вещества разлагаются с образованием более устойчивых при данной температуре молекул.

В зависимости от отношения горючих веществ к нагреванию их разделяют на теплоустойчивые и теплонеустойчивые. Теплоустойчивыми называются те горючие вещества, которые при нагревании не изменяют своего химического состава, а теплонеустойчивыми, наоборот, — те, которые изменяют свой химический состав. К первой группе горючих веществ можно отнести: углерод, серу, фосфор, водород, окись углерода, металлы. Ко второй группе относятся: торф, дерево, каменный уголь и др. К веществам с ограниченной теплоустойчивостью относятся углеводороды, которые хотя и разлагаются, но только при действии высокой температуры.

Важнейшими факторами, влияющими на степень и характер термического разложения горючих веществ, являются: 1) температура, 2) длительность нагревания, 3) давление и 4) действие катализаторов. Рассмотрим действие указанных факторов на процесс разложения наиболее распространенных горючих веществ.

§ 2. ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД УГЛЕВОДОРОДОВ

Все углеводороды при нагревании до той или иной температуры способны разлагаться. Исследования показали, что в зависимости от температуры нагревания углеводородов получаются различные продукты распада и их количество.

В табл. 15 и 16 приведены составы продуктов разложения этилена при разных температурах.

Таблица 15

Состав продуктов разложения этилена при 800° в %

Продукты разложения этилена	Время в минутах			
	1	5	15	30
Этилен	57,25	21,4	9,65	0,9
Ацетилен	3,0	3,6	3,85	—
Водород	7,1	17,0	20,75	31,4
Метан	29,4	53,0	64,45	67,7
Этан	3,25	5,0	1,3	—

Таблица 16

Состав продуктов разложения этилена при 1180° в %

Продукты разложения этилена	Время в минутах			
	5	15	60	240
Этилен	1,75	0,7	—	—
Ацетилен	0,5	—	—	—
Метан	72,55	75,95	83,9	84,2
Водород	25,2	23,35	16,1	5,8

Из табл. 15 и 16 видно, что скорость разложения этилена растет по мере увеличения температуры нагревания. Так, при температуре 800° в течение 5 мин. разложилось 78,6% этилена, а при 1180° за это же время — 98,25%. В составе продуктов разложения этилена, при нагревании его в течение 15 мин. при температуре 800°, содержатся ацетилен, водород, метан и этан, а при нагревании его в течение этого же времени до 1180° — только водород и метан.

Как видно из таблиц, получающиеся при низких температурах первичные продукты разлагаются в свою очередь при более высоких температурах, образуя новые, более устойчивые. Наиболее теплоустойчивым из всех продуктов разложения этилена является метан, который, даже при температуре 1180° и нагревании в течение 240 мин., полностью не разложился. Конечными же продуктами разложения этилена являются углерод и водород.

Длительность нагревания углеводородов при постоянной температуре влияет на разложение их так же, как и изменение температуры при постоянном времени нагрева.

Цифры табл. 17 показывают, что при 810° разложение 82,1% этана происходит в течение одной минуты, а всего этана полностью при нагреве его в течение 15 мин.

Т а б л и ц а 17

Состав продуктов разложения этана при 810° в %

Продукты разложения этана	Время в минутах				
	1	5	15	30	60
Этан	17,9	2,4	—	—	—
Этилен	11,2	2,4	0,75	—	—
Метан	31,3	54,55	64,65	66,0	63,75
Водород	37,7	37,45	34,1	34,0	36,25
Ацетилен	1,9	1,2	0,5	—	—

Такой же результат получился бы, если нагревание вести в течение одной минуты, в одном случае при 810°, а в другом — при значительно более высокой температуре.

Как и при разложении этилена, наиболее теплоустойчивым продуктом разложения этана является метан, который при более высокой температуре разлагается на водород и углерод.

Повышение давления выше нормального способствует увеличению скорости разложения углеводородов и понижению начальной температуры разложения.

На термическое разложение углеводородов и других горючих веществ оказывают большое влияние каталитические свойства поверхности нагрева. Роль катализаторов в процессе термического разложения горючих веществ сводится к увеличению скорости реакции или снижению температуры разложения и к изменению направления реакции. Так, пропилен в стеклянном сосуде претерпевает незначительное разложение при 525°, а над никелем он разлагается почти полностью при 350°. Этилен в присутствии никеля разлагается на углерод, этан, метан и водород при 325°, а в стеклянной трубке начинает разлагаться только при 650°, причем продуктами разложения являются этилен, ацетилен, водород, метан и этан. Железо и никель являются активными катализаторами, способствующими разложению углеводородов при более низкой температуре, стекло же, фарфор и кварц не являются активными катализаторами и температура разложения в их присутствии всегда выше.

Температура разложения и характер образующихся первичных продуктов зависят сильно от природы углеводородов. Как показали исследования, наиболее теплоустойчивыми из угле-

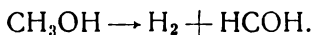
водородов являются ароматические C_nH_{2n-6} , затем олефины C_nH_{2n} и затем уже парафины C_nH_{2n+2} . Теплоустойчивость углеводородов в каждом гомологическом ряду увеличивается от высшего к низшему. Например, из таких парафинов, как CH_4 , C_3H_8 , $C_{10}H_{22}$, наименьшей теплоустойчивостью обладает декан $C_{10}H_{22}$, а наивысшей — метан CH_4 .

§ 3. ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Горючие вещества, в состав которых входит кислород, обладают значительно меньшей теплоустойчивостью, чем углеводороды. Особенно это относится к высокомолекулярным соединениям, находящимся в составе древесины, торфа, каменного угля и других горючих веществ. Чем меньше молекулярный вес горючих веществ состава $C - H - O$, тем выше их температура разложения.

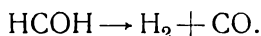
Рассмотрим действие температуры на различные классы органических соединений состава $C - H - O$, в том числе древесины, торфа и каменного угля.

Одноатомные спирты при нагревании разлагаются при $400-500^\circ$. Основными продуктами распада одноатомных спиртов являются непредельные углеводороды, альдегиды, водород и окись углерода. Например, метиловый спирт при нагревании до 500° медленно разлагается по реакции

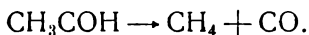


Муравьиный альдегид при дальнейшем нагревании разлагается на водород и окись углерода.

Разложение многоатомных спиртов происходит при более низких температурах, чем одноатомных. Глицерин разлагается уже при нагревании до $290-295^\circ$. Альдегиды начинают разлагаться при 300° . Так, муравьиный альдегид начинает разлагаться при 300° , а при 350° распадается полностью по реакции



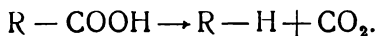
Уксусный альдегид также начинает разлагаться при 300° по реакции



Основными продуктами разложения альдегидов являются углеводороды, водород и окись углерода.

Кетоны, в частности ацетон, разлагаются при температуре выше 500° .

Органические кислоты разлагаются при 150° и выше. Разложение одноосновных кислот чаще всего протекает по уравнению:



Из приведенных примеров термического разложения соединений состава C — H — O видно, что они разлагаются при температурах, значительно меньших по сравнению с температурой разложения углеводов.

Поведение древесины при нагревании зависит, в основном, от соединений, входящих в ее состав. Г. Л. Стадников [6] приводит следующее содержание различных веществ в древесине (в %):

Целлюлоза . . .	39,97—57,84	Белки	0,63—2,29
Лигнин	18,24—26,17	Жиры, воски и смолы	0,7 —3,32
Пентозаны . . .	8,67—27,07	Зола	0,42—1,21
Гексозаны . . .	2,6 —13,58		

Целлюлоза или клетчатка $(C_6H_{10}O_5)_n$ относится к классу углеводов. Структурная формула ее неизвестна, но по содержанию в ней гидроксильных групп ее рассматривают, как многоатомный спирт.

Целлюлоза является тем материалом, из которого состоят стенки растительных клеток древесины.

Лигнин, так же как и целлюлоза, входит в состав клеток древесины. Строение его изучено еще меньше, чем целлюлозы.

Стадников [6] установил для лигнина формулу $C_{50}H_{49}O_{11}$. Эта формула показывает сложность строения лигнина. Трудность анализа лигнина заключается в малой стойкости его против химических реагентов. Лигнин легко окисляется, давая в результате окисления различного строения кислоты.

Пентозанами и гексозанами называются полисахариды с пятью $(C_5H_8O_4)_n$ и шестью $(C_6H_{10}O_5)_n$ атомами углерода в основном звене. При нагревании древесины все эти вещества разлагаются, давая ряд новых газообразных, жидких и твердых продуктов.

На рис. 3 изображена диаграмма, дающая представление о выходе газообразных и жидких продуктов при различных температурах сухой перегонки древесины. Пунктирная линия на диаграмме показывает температуру внутри реторты, а сплошная линия — снаружи. На оси абсцисс отложено время, исчисляемое от начала нагревания древесины в реторте. На нижней части оси ординат указаны образующиеся за 1/2 часа количества жидкого дестиллята (в $см^3$), на верхней части оси ординат — объемы выделяющегося газа (в литрах). В пределах температур до 150° процесс термического разложения древесины идет крайне медленно. Образующийся при этих температурах дестиллят представляет, в основном, воду.

При повышении температуры выше 150° количество дестиллята увеличивается; анализ его показывает наличие уксусной

кислоты и древесного спирта. Наибольшее количество уксусной кислоты и метилового спирта образуется в пределах температур от 270 до 380°. Образующиеся горючие газы CO, CH₄, H₂ и углеводороды показаны на диаграмме черными столбиками, а углекислый газ — столбиками с редкой штриховкой. Наибольшее количество газов, как и дестиллята, образуется при 270—380°. Эта температура характерна бурным экзотермическим распадом древесины. При температурах выше 380—400° почти прекращается выход газов, а незначительное количество дестиллята со-

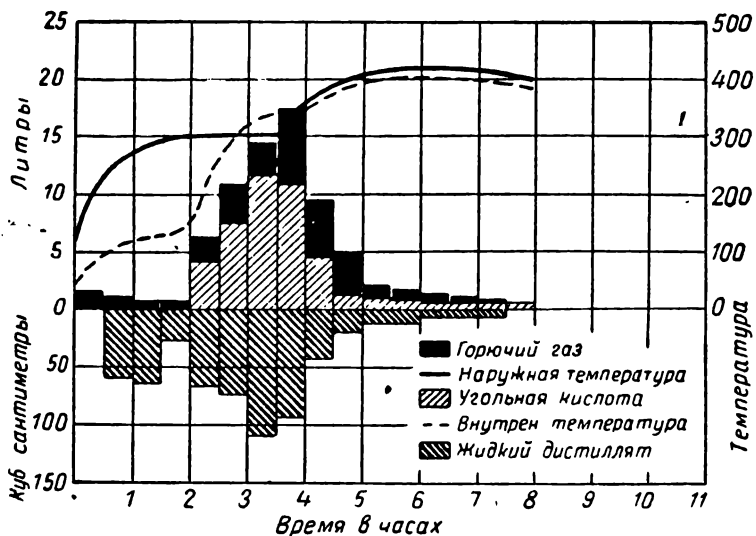


Рис. 3. Диаграмма выхода газообразных и жидких продуктов сухой перегонки дерева при различной температуре.

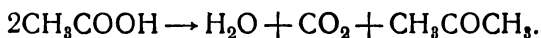
стоит из тяжелой смолы. В остатке от сухой перегонки получается 30—38% угля, содержащего тем больший процент углерода, чем выше была конечная температура процесса.

Для выяснения происхождения важнейших продуктов разложения древесины из тех или иных ее компонентов было произведено отдельно разложение клетчатки и лигнина. Разложение клетчатки, как показали опыты, происходит при температурах выше 200°. При разложении сосновой целлюлозы получены следующие продукты: уголь — 36,93%; метан — 0,27%; углекислота — 12,83%; метиловый спирт — следы; этилен — 0,21%; ацетон — 0,08%; окись углерода — 3,4%; уксусная кислота — 2,18%; деготь — 4,85%; вода — 34,17%; прочие органические вещества — 4,22%.

Эти продукты схожи с продуктами, получаемыми при термическом разложении древесины. Исключением является отсутствие

метилового спирта, который, как выяснилось, получается при разложении лигнина.

Небольшой выход ацетона объясняется тем, что он получается при более высоких температурах в результате разложения уксусной кислоты:



Разложение лигнина при нагревании происходит уже при 128°. При этой температуре отмечено начало газообразования лигнина, которое делается значительным при 270° и достигает максимума при 432°.

Состав образующихся газов отличается большим содержанием окиси углерода (50,8%) и метана (37,5%) и незначительным количеством углекислого газа (9,6%). В дестилляте содержится большое количество смолы и небольшое количество метилового спирта, ацетона и уксусной кислоты.

Термическое разложение пентозанов и гексозанов дает 37% угля, 11,1% дегтя, 33,6% кислого водного дестиллята и 18,1% газов. В водном дестилляте обнаружены муравьиная и уксусная кислоты, а также значительное количество фурфурола.

Таким образом, термическое разложение древесины начинается при температурах выше 130—150°. Образующаяся при этих температурах вода является продуктом разложения как целлюлозы, так и лигнина. Углекислый газ образуется в большей степени от разложения целлюлозы, а окись углерода — от разложения лигнина. Метиловый спирт образуется при разложении только лигнина, а уксусная кислота — при разложении целлюлозы, лигнина и пентозанов. Количество и характер продуктов разложения древесины зависит от температуры и скорости процесса нагревания. При увеличении скорости нагревания образуется больше газообразных продуктов и меньше угля, метилового спирта и уксусной кислоты.

Торф, так же как и древесина, является теплоустойчивым и разлагается при нагревании. Количество образующихся продуктов и их характер зависят от состава торфа и скорости нагревания.

Главными составными частями торфа являются: битум, целлюлоза, лигнин и гуминовые кислоты. Битум представляет собой смесь воска, жирных кислот, смол и углеводородов. Гуминовые кислоты получаются в результате распада органических веществ растительного мира. Содержание их в торфе составляет от 10 до 50% в зависимости от степени его разложения. Вещества эти нестойки, легко окисляются и полимеризуются.

Нагревание торфа без доступа воздуха до 105° сопровождается только выделением адсорбционной воды. При достижении 105° начинается распад гуминовых кислот с выделением воды, а затем углекислого газа.

При температуре 150° начинается процесс обугливания торфа. Этот процесс сопровождается выделением метилового спирта и

уксусной кислоты. Выше температуры 200° появляется деготь и образуются углеводороды. При этих температурах начинают энергично разлагаться клетчатка и лигнин. Около 500° происходит выделение метана и аммиака, а при еще более высокой температуре — выделение водорода.

Ископаемые угли подразделяются на бурые и каменные.

Бурые угли представляют собой массу, состоящую из веществ, образовавшихся в результате полного превращения растительного материала. В бурых углях, в отличие от торфа, нет целлюлозы и лигнина, а имеются продукты их превращения. Исследование бурых углей показало, что они могут быть разделены на битум, гуминовые кислоты и остаточный углерод.

Каменные угли характеризуются высоким содержанием углерода и нейтральной средой, что указывает на отсутствие гуминовых кислот. Приведенные в табл. 18 данные элементарного состава древесины, торфа, бурого и каменного углей показывают наличие в каменном угле большого процента углерода и незначительного процента кислорода и водорода.

Таблица 18

Элементарный состав горючих веществ [78]

Топливо	Состав органической массы, %			Естественная влажность, %
	С	Н	О	
Древесина	50	6	44	60
Торф	55—60	5,5—6	35—39	85—90
Бурые угли	67—78	5	17—28	8—35
Каменные угли	80—96	2—5	2—15	0,5—4

Нагревание углей, так же как и рассмотренных выше горючих веществ, приводит к их разложению. Так, при нагревании ископаемых углей до 80—120° происходит удаление влаги и поглощенных газов, состоящих, главным образом, из углеводородов парафинового ряда.

Следовательно, при этих температурах разложения угля еще не происходит.

Разложение угля с образованием газообразных продуктов начинается при 200—300° и продолжается примерно до 500°. Бурые угли разлагаются очень быстро, причем при более низких температурах, чем каменные угли.

В табл. 19 показаны состав газа и степень разложения бурого и каменного углей при их нагревании.

Состав продуктов разложения углей [78]

Топливо	Температурные границы нагревания, °С	Потеря веса, %	Состав газа, %						
			CO ₂	C ₆ H ₆	C _n H _{2n}	CO	H ₂	CO ₄	N ₂
Бурый уголь .	260—340	31,6	49,3	0,9	0,8	19,5	0	19,5	10,0
Каменный уголь . . .	300—360	12,2	7,3	0,5	1,4	6,0	14,6	57,4	12,3

Бурые угли при 260—340° разлагаются в большей степени, чем каменные угли при 300—360°. Следовательно, чем выше процент углерода в угле, тем выше его температура разложения.

Поведение горючих веществ при нагревании в присутствии воздуха резко отличается от изложенного выше. В этом случае одновременно с разложением протекает процесс окисления как самих начальных веществ, так и продуктов их разложения.

ГЛАВА VI ОКИСЛЕНИЕ

§ 1. ПРЕВРАЩЕНИЯ ГОРЮЧИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Воспламенение и горение большинства горючих веществ происходит в газовой или паровой фазе. Образование паров и газов у твердых и жидких горючих веществ происходит в результате их нагревания, при этом горючие вещества претерпевают различные превращения, изменяющие не только их агрегатное состояние, но и химический состав.

На рис. 4 изображена примерная схема процессов, протекающих в горючих веществах при нагревании их до самовоспламенения.

Твердые горючие вещества при нагревании ведут себя различно. Некоторые из них, например, сера, стеарин, фосфор, при нагревании плавятся и испаряются. Другие же, например, дерево, торф, каменный уголь, при нагревании разлагаются с образованием паров, газов и твердого остатка — угля.

Третьи вещества при нагревании не плавятся и не разлагаются. К ним относятся кокс, антрацит, древесный уголь и некоторые металлы.

Выделившиеся из твердых веществ пары и газы смешиваются с воздухом и окисляются при нагревании.

Если на все предыдущие процессы (плавление, испарение, разложение) расходовалась теплота, то в процессе окисления происходит выделение ее. При достижении некоторой температуры процесс окисления приобретает настолько большую скорость, что происходит самовоспламенение вещества и появляется пламя. С этого момента наступает горение, которое при благоприятных условиях будет продолжаться до полного сгорания вещества.

Теплота, выделяющаяся при горении, расходуется не только на нагревание продуктов горения, но и на подготовку новых порций горючего вещества к горению. Твердые вещества: кокс, антрацит окисляются с поверхности, и самовоспламенение их определяется началом свечения.

Из схемы (рис. 4) видно, что только в начальной стадии нагревания горючих веществ протекают различные процессы, но

после образования паров и газов во всех случаях наступает окисление и горение. Это позволяет находить общие закономерности, характеризующие процессы горения различных по агрегатному состоянию веществ.

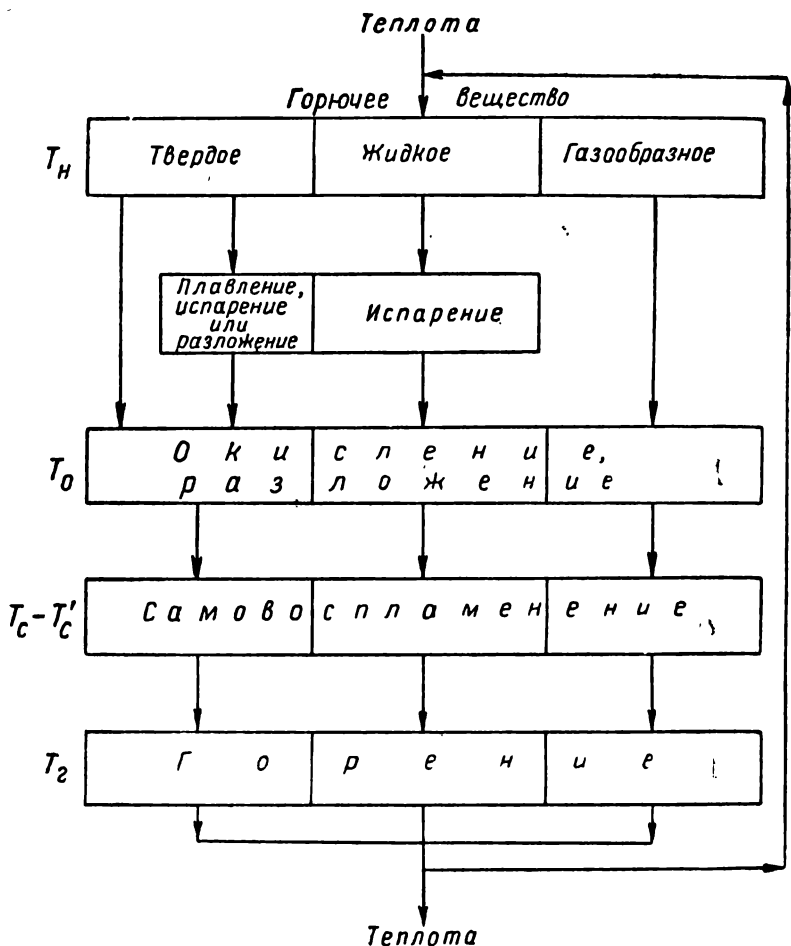


Рис. 4. Процессы, протекающие в горючих веществах при горении.

Рис. 5 показывает закономерность изменения температур в горючем веществе при нагревании его от начальной температуры T_n до температуры самовоспламенения T_c и при дальнейшем самонагревании до температуры горения T_2 .

Медленный подъем температуры от T_n до T_0 объясняется тем, что в этот период протекают процессы плавления, испарения и разложения, требующие затраты тепла. Когда температура образовавшейся горючей газовой смеси достигнет T_0 , начинается

процесс окисления и выделение тепла, благодаря чему температура смеси растет значительно быстрее. Нагревать горючую смесь нужно только до температуры самовоспламенения T_c , дальнейший нагрев происходит самопроизвольно до появления пламени T'_c . Пламя появляется при температуре, близкой к температуре горения смеси.

Как видно из схемы на рис. 5, реакция окисления в горючей газовой смеси возникает раньше, чем наступает ее самовоспламенение. При этом самовоспламенение горючей смеси находится в зависимости от скорости реакции окисления. Последнее поло-

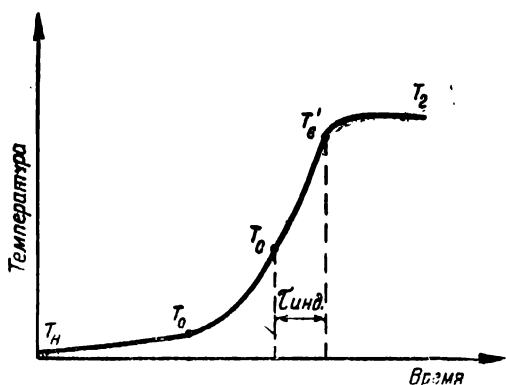


Рис. 5. Схема изменения температур в горючем веществе.

жение очень важно, так как показывает, что процессу горения, вне зависимости от того, вызван ли он нагревом горючего вещества извне или самовозгоранием, предшествует процесс окисления. Молекулярный кислород при обычной температуре недейтелен, поэтому в большинстве случаев для начала реакции окисления необходимо подвести к горючей системе тепло или энергию в другой форме.

Необходимая для начала реакции энергия называется энергией активации.

§ 2. ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ

Химическая реакция в газовой смеси, состоящей, например, из двух компонентов А и В, может возникнуть лишь в том случае, когда молекулы А столкнутся с молекулами В. Поэтому, казалось бы, скорость химической реакции должна определяться числом молекул, сталкивающихся в единицу времени. Однако опыты показывают, что число вступивших в реакцию молекул во много раз меньше числа столкновений.

Кинетическая теория газов позволяет вычислить число столкновений газовых молекул в единицу времени при различной температуре.

На основании таких вычислений и опытов было найдено, что при действии атомарного кислорода на водород при 27° , только одно из 100 000 столкновений H_2 с O ведет к реакции. При температуре же 327° , т. е. близкой

к температуре самовоспламенения смеси, из 100 столкновений H_2 с O одно ведет к реакции.

В газовой смеси не все молекулы движутся с одной и той же средней скоростью и, следовательно, имеют не одинаковую кинетическую энергию. Большая часть молекул смеси имеет средние кинетические энергии, мало отличающиеся друг от друга. Но одновременно с ними в смеси находятся молекулы, которые имеют как большую, так и меньшую, по сравнению со средней, кинетическую энергию.

В результате изучения скорости химических реакций была предложена теория, по которой в реакцию вступают не все сталкивающиеся молекулы A и B , а только те из них, энергия которых превосходит на определенную величину среднюю энергию молекул. Такие молекулы называются активными, а избыточная энергия их — энергией активации E .

Следовательно, для протекания реакции необходимо, чтобы в одном из реагирующих компонентов появились активные молекулы, а это возможно

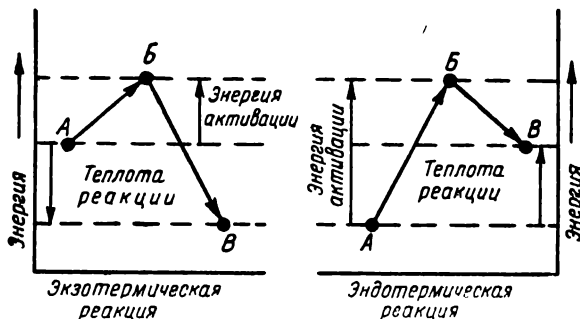


Рис. 6. Схема протекания активированных реакций.

только в том случае, если реагирующему веществу придан некоторый запас энергии. Приданная энергия не теряется, а выделяется полностью или частично при переходе к конечным продуктам. Из схемы [77] на рис. 6 видно, что при экзотермической реакции энергия, затраченная на перевод продуктов A в активное состояние B , затем полностью выделяется при образовании продукта B . В эндотермических реакциях не вся энергия, затраченная на активацию продуктов A , выделяется при образовании конечного продукта B . Для каждой реакции существует своя энергия активации.

Чем меньше энергия активации реакции, тем легче она начинается и протекает. Реакции с участием свободных атомов идут с очень большими скоростями и требуют незначительной энергии активации. Реакция $O + H_2 = OH + H$ требует энергии активации 6000 кал/моль, а реакция $Cl + H_2 = HCl + H$ 6400 кал/моль. Часто для таких реакций энергия активации равна нулю. Так, реакции самовоспламенения некоторых горючих веществ в атомарном кислороде не требуют энергии активации.

Все реакции окисления паров и газов в воздухе протекают при затрате энергии на активацию молекул горючего или кислорода. Так, энергия активации реакции $H_2S + O_2$ равна 18000 кал/моль, а реакции $CH_4 + O_2 =$ $= 41000$ кал/моль. Чаще всего активация молекул происходит под действием тепловой энергии, но может происходить и под действием химической, электрической или световой энергии. Например, хлор переходит в активное состояние при поглощении лучей определенной длины волн. Если смесь равных объемов хлора и водорода приготовить в темноте, а затем выставить на солнечный свет, то произойдет взрыв. Исследования показали, что под действием лучей с длиной волны 4000—4350 Å происходит активация хлора

и последний вступает в реакцию с водородом. В процессах окисления нас интересует не только энергия, необходимая для начала реакции, но и сам механизм окисления.

§ 3. ПЕРЕКИСНАЯ ТЕОРИЯ ОКИСЛЕНИЯ

Для объяснения механизма окисления углеводородов было предложено несколько теорий. Смена одной теории другой происходила по мере изучения процесса окисления и накопления фактов. Некоторые из этих теорий представляют сейчас только исторический интерес, настолько они не соответствуют современным воззрениям на механизм окисления углеводородов.

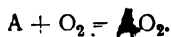
В настоящее время общепризнанными теориями окисления являются перекисная теория акад. А. Н. Баха и цепная теория акад. Н. Н. Семенова.

Сущность перекисной теории заключается в том, что при реакции взаимодействия окисляемого вещества с кислородом он присоединяется к окисляемому веществу в виде целой молекулы, образуя перекись.

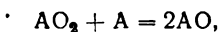
Такое самопроизвольное присоединение молекулы кислорода к окисляемому веществу называется автоокислением, т. е. самоокислением. Для самопроизвольного окисления требуется, чтобы кислород был активирован.

Активацию кислорода можно представить как расщепление молекулы кислорода на атомы или как разрыв одной из двух связей, которые соединяют атомы кислорода в молекуле. А. Н. Бах [11] считает, что более вероятно активация кислорода путем разрыва одной связи в молекуле кислорода, так как в этом случае требуется меньше энергии, чем для диссоциации молекулы кислорода на свободные атомы.

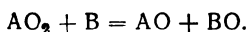
При разрыве одной связи в молекуле кислорода образуется группа $—O—O—$, которая присоединяется к окисляемому веществу, и получается перекись



В состав перекисей входит группа $—O—O—$, в которой атомы кислорода связаны слабее, чем в свободной молекуле кислорода. В связи с этим перекиси являются сильными окислителями и могут окислять не только то вещество, из которого они получены



но и другие вещества В, которые с трудом окисляются молекулярным кислородом



Органические перекиси и их свойства до последнего времени были мало исследованы. Лишь благодаря исследованиям советских ученых стали известны химические превращения, имеющие место при автоокислительных процессах, и свойства тех перекисей, которые при этом образуются. Над получением и изучением свойств и реакционной способности перекисей работали акад. Н. Д. Зелинский, акад. Л. В. Писаржевский, акад. С. С. Наметкин, С. С. Медведев, К. И. Иванов, Н. А. Прилежаев, Н. И. Черножуков и многие другие.

В результате многочисленных исследований разрешен ряд практических задач, связанных с развитием науки и техники в нашей стране, как например, интенсификация сгорания жидкого топлива, продление срока службы смазочных и изоляционных масел, борьба с смолообразованием при хранении продуктов крекинга и т. д. Во всех этих процессах решающую роль играют органические перекиси.

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



При замещении двух атомов водорода радикалами получают соединения, называемые перекисями



В табл. 20 приведены формулы, молекулярный вес и температура кипения некоторых простейших гидроперекисей и перекисей.

Таблица 20

Свойства и строение гидроперекисей и перекисей [76]

Наименование	Эмпирическая формула	Строение	Молекулярный вес	Температура кипения
Гидроперекись метила	CH_4O_2	$CH_3-O-O-H$	48	38—40
Гидроперекись этила	$C_2H_6O_2$	$C_2H_5-O-O-H$	62,1	41—42
Диметилперекись	$C_2H_6O_2$	$CH_3-O-O-CH_3$	62,1	13,5
Диэтилперекись	$C_4H_{10}O_2$	$C_2H_5-O-O-C_2H_5$	90,1	64
Гидроперекись параксилола	$C_8H_{10}O_2$	$ \begin{array}{c} H \\ \\ H_3C - \text{C}_6\text{H}_4 - C - O - O - H \\ \\ H \end{array} $	138,2	51

Перекиси очень чувствительны к нагреванию и механическим воздействиям. Разложение некоторых перекисей имеет взрывообразный характер. Стойкость перекисей возрастает с удлинением цепи углеродных атомов.

В настоящее время доказано, что окисление разнообразнейших типов углеводородов сопровождается образованием перекисей. Исследования проводились с насыщенными и ненасыщенными углеводородами, имеющими нормальное строение и изостроение, с циклическими и ароматическими углеводородами, и во всех случаях было обнаружено образование более или менее значительных количеств перекисных соединений. Перекисная теория окисления углеводородов, подтверждаемая все новыми и новыми фактами, является в настоящее время наиболее распространенной.

Однако некоторые явления, обнаруживаемые при окислении ряда веществ, трудно объяснить с точки зрения перекисной теории. Перекисная теория предполагает, что окисление трудноокисляемого вещества происходит сопряженно с окислением легко окисляемого вещества.

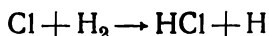
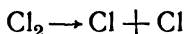
Таками, легко окисляемыми, веществами являются, как известно, пары фосфора и фосфин, но даже они при некоторых условиях (давления и состава смеси) не способны непосредственно соединяться с кислородом. Это же явление обнаружено у паров серы, сероуглерода, газов водорода и окиси углерода. Кроме того, если даже при более высоких температурах реакция окисления начинает протекать, то в первоначальный момент она очень мала (индукционный период), а затем, постепенно увеличиваясь, принимает автокаталитический характер. Происходит это, вероятно, в результате образования промежуточных продуктов, влияющих на увеличение скорости реакции.

Действие положительных и отрицательных катализаторов на процесс окисления углеводородов также не может быть объяснено перекисной теорией.

Все эти явления достаточно хорошо объясняются цепной теорией окисления углеводородов, разработанной в СССР школой Н. Н. Семенова.

§ 4. ЦЕПНАЯ ТЕОРИЯ ОКИСЛЕНИЯ

Ранее указывалось, что смесь водорода и хлора, приготовленная в темноте, взрывается при освещении. Исследования показали, что при освещении молекула хлора поглощает некоторое количество лучистой энергии и распадается на атомы. Такая активация хлора вызывает химическую реакцию в смеси и смесь взрывается. Активация одной молекулы хлора должна была бы вызвать образование двух молекул HCl, однако, опыты показывают, что при этом образуется 100 000 молекул хлористого водорода. Это можно объяснить, если предположить, что при взаимодействии атома хлора с водородом образуется продукт, который, вступая во вторичные реакции, вновь возрождается и может продолжать реакцию. Этому предположению отвечает такая схема реакции:



По этой схеме активация одной молекулы хлора может вызвать взаимодействие большого количества молекул хлора и водорода.

Правильность такого предположения о протекании реакции подтверждена рядом опытов. Эти реакции названы цепными.

В цепных реакциях переход первоначальных продуктов в конечные протекает через ряд промежуточных стадий. Первоначальная реакция активных молекул создает, обычно, промежуточные продукты, являющиеся началом цепи. При дальнейшем взаимодействии промежуточные продукты образуют конечные, при этом начальный активный центр восстанавливается.

Возникновение прямой реакции между исходными веществами с образованием конечного продукта часто возможно только при затрате большого количества энергии (энергия активации). Но в реагирующей системе могут протекать другие реакции с меньшей энергией активации, причем в результате нескольких таких реакций образуется конечный продукт.

Промежуточными продуктами цепных реакций могут быть как определенные химические соединения, так и свободные радикалы и даже атомы. Из определенных химических соединений образуются перекиси, альдегиды, кислоты и другие. Радикалы и атомы могут быть различные в зависимости от строения исходных веществ.

Все промежуточные продукты обладают способностью вступать в реакцию и большинство из них является активными центрами, могущими продолжать цепные реакции.

Свободные радикалы очень легко вступают в обменные реакции с насыщенными молекулами, так как энергия активации таких реакций незначительна. Например, для реакции $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{OH}_2 + \text{H}$ энергия активации около 6000 кал, для реакции $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6$ 3000 кал, для реакции $\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_6$ 5600 кал [14] и т. д. Указанные энергии активации близки к энергиям активации атомных реакций.

Образование атомов и радикалов, являющихся активными центрами цепных реакций, может происходить не только при поглощении молекулами кванта лучистой энергии, но и при электрическом разряде, термической диссоциации и химической реакции.

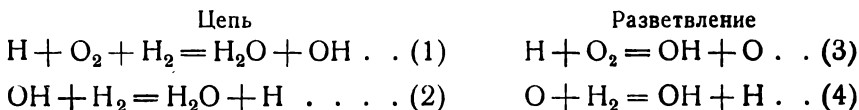
Особенно значительное количество радикалов образуется при электрическом разряде. Электрический разряд в парах бензола вызывает образование следующих радикалов: C_6H_4 , C_6H_2 , C_6 , C_5H_3 , CH_2 , CH и C . Безотказность воспламенения газовых смесей при электрическом разряде объясняется образованием большого количества активных центров.

Цепные реакции могут иметь разветвляющиеся и неразветвляющиеся цепи. Типичной реакцией с неразветвляющейся цепью является реакция взаимодействия хлора с водородом. Активными центрами этой реакции слу-

жат чередующиеся атомы хлора и водорода. При реагировании атома хлора образуется один атом водорода, так же как при реагировании атома водорода образуется один атом хлора.

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

В реакциях с разветвляющимися цепями при взаимодействии активного центра могут получаться два новых центра. Один из новых активных центров будет продолжать цепь, а второй — начинать новую. Схема такой разветвляющейся цепи изображена на рис. 7. Примером разветвляющейся реакции может служить реакция водорода с кислородом, если механизм ее изобразить следующей схемой:



В результате реакций (3) и (4) образуются по два активных центра, следовательно, при этих реакциях цепь разветвляется.

Обрыв цепи связан с гибелью активного центра и происходит как в объеме реагирующей смеси, так и на стенках реакционного сосуда.

Причинами обрыва цепи в объеме смеси являются: а) побочная реакция активного центра с примесями, содержащимися в смеси, и б) рассеивание активной молекулы энергии при столкновениях с неактивными однородными или инертными молекулами. Обрыв цепи на стенках реакционного сосуда происходит вследствие адсорбции активных центров поверхностью стенки.

Теория цепных реакций была подробно разработана акад. Н. Н. Семеновым и его сотрудниками. В 1927 г. акад. Н. Н. Семенов применил эту теорию к изучению реакций между веществами, способными к самовоспламенению и взрыву.

Цепная теория решающую роль в окислении углеводородов приписывает свободным радикалам и атомам. Эта теория не отрицает перекисной теории окисления углеводородов, она лишь дополняет и развивает ее.

Акад. Н. Н. Семенов в своем труде «Цепные реакции» пишет: «Я хочу показать, что выдвинутую нами цепную теорию окисления можно рассматривать, как логическое развитие классических теорий окисления». Цепная теория предполагает, что окисление углеводородов может протекать по цепной реакции, когда в процессе окисления трудноокисляемого вещества образуются промежуточные продукты, способные легко окисляться и служащие индукторами для окисления исходного вещества.

Развитие цепи в таком случае может быть представлено по следующей схеме:



По этой схеме окисление исходного вещества В происходит при непрерывном возобновлении индуктирующего вещества А.

Акад. Н. Н. Семенов считает, что активными центрами в реакции окисления могут быть частицы Cl, H, OH, SO, свободные радикалы CH, CH₂

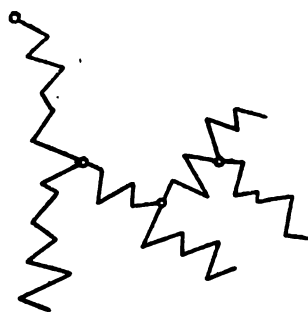
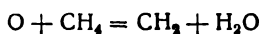
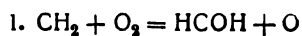
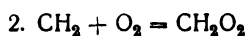


Рис. 7. Схема разветвляющейся цепи.

CH₃ и др. Окисление метана при наличии радикала CH₂ (образующегося, например, по реакции CH₄ + O = H₂O + CH₂) может быть представлено следующей схемой:



и т. д.



и т. д.

Как видно, вторая схема окисления метана соответствует перекисной теории окисления. В ней первичным продуктом окисления метана является перекись CH₂O₂, которая, разлагаясь, окисляет метан. Отличительная особенность схемы заключается в том, что она показывает механизм возникновения активного центра CH₂, окисление которого ведет к образованию перекиси.

Таким образом, цепная теория окисления во многом дополняет перекисную, показывает кинетическую сторону явления, объясняет причину самоускорения процесса и уточняет вероятные пути активации реагирующих веществ.

✓ § 5. НАЧАЛЬНАЯ ТЕМПЕРАТУРА ОКИСЛЕНИЯ. ПРОДУКТЫ ОКИСЛЕНИЯ

Окисление горючего вещества происходит при температурах значительно более низких, чем их температура самовоспламенения. Самовоспламенение вещества возможно только при большой скорости реакции окисления.

Если смесь углеводородов с воздухом подвергнуть нагреванию, то при соответствующей температуре между ними наступит взаимодействие и в смеси появятся новые продукты. В табл. 21 показаны продукты, получившиеся при нагревании в кварцевой трубке смесей воздуха с гептаном и изогептаном при температурах более низких, чем их температура самовоспламенения.

Таблица 21
Продукты окисления гептана и изогептана [11]

Газовоздушная смесь	Выход в % от веса прореагировавшего углеводорода							
	газы				уловлено водой			
	CO ₂	C _n H _{2n}	CO	H ₂	альдегиды	кетоны	кислоты	спирты
1. Стехиометрическая смесь воздуха с нормальным гептаном при 255°	9,4	6,0	25,0	0,2	3,1	2,1	2,4	1,5
2. Стехиометрическая смесь воздуха с изогептаном при 295°	8,1	11,5	16,7	0,1	2,2	4,0	2,75	2,65

Хотя температура указанных в табл. 22 смесей была много ниже их температуры самовоспламенения, однако, как видно из

характера получившихся продуктов, произошло окисление гептана и изогептана. Кроме перечисленных в таблице продуктов, было получено большое количество (до 30%) органических пере-
кисей.

Из предельных углеводородов наиболее устойчивым к окислению является метан. Только при температуре выше 400° происходит его окисление. Среди продуктов окисления метана обнаружены муравьиный альдегид, муравьиная кислота и водород.

Этан энергично окисляется уже при 400°. В продуктах окисления этана обнаружены не только те вещества, которые получают при непосредственном его окислении, т. е. этиловый спирт, ацетальдегид, но и вещества, получившиеся в результате термического распада продуктов окисления этана.

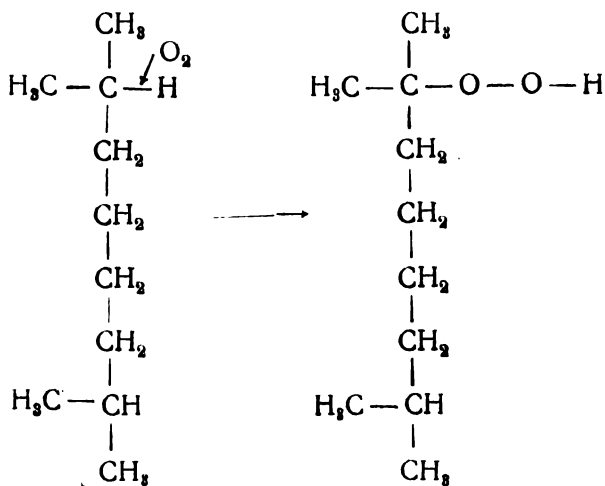
При окислении углеводородов с более высоким молекулярным весом это явление проявляется еще в большей степени. Чем выше молекулярный вес окисляемых углеводородов, тем меньше образуется кислородосодержащих веществ с тем же углеродным скелетом, что и у исходного углеводорода. Объясняется это не термическим распадом самого окисляемого углеводорода, а образованием в процессе окисления углеводорода нестойких соединений с последующим их разложением. Начальная температура окисления нормальных углеводородов понижается по мере увеличения их молекулярного веса. Так, окисление нормального октана происходит уже при 250°, а метана при температуре только выше 400°.

Углеводороды изостроения окисляются труднее, чем нормальные. Опыты по окислению различных изомеров октана показали, что нормальный октан начинает окисляться при более низких температурах, чем его изомеры. Чем разветвленнее углеродный скелет молекулы, тем труднее она окисляется. Если нормальный октан начинает окисляться при 250°, то его изомер 2, 2, 4-триметилпентан в аналогичных условиях начинает окисляться при температурах выше 500°.

Ранее предполагали, что окисление предельных углеводородов начинается с конечного углеродного атома наиболее длинной углеродной цепи. Как показали исследования К. И. Иванова и В. Савиновой [75], это предположение не подтверждается. В продуктах окисления, например нормального гептана, при всех температурах опыта обнаружены альдегиды и другие соединения преимущественно с меньшей углеродной цепью, чем у гептана. Наличие кетонов в этих продуктах также показывает, что окисление углеводородов начинается не с крайнего углеродного атома.

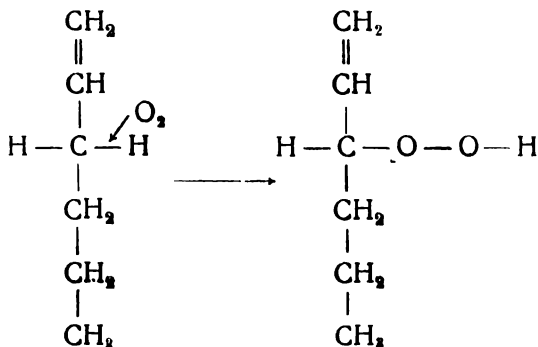
Обширные исследования процессов окисления различных органических соединений, произведенные в Советском Союзе [76], дают возможность сделать заключение о том, что молекулярный кислород при окислении предельных углеводородов первоначально присоединяется только по С — Н связям с образованием

гидроперекисей. При этом из всех С — Н связей у большинства углеводородов легче всего окисляется третичная С — Н группа:



Окисление непредельных углеводородов протекает при более высоких температурах, чем предельных, хотя они и имеют двойную связь.

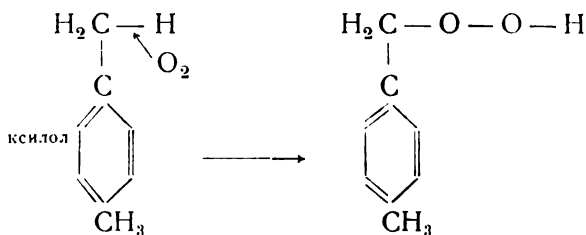
Исследования процессов окисления [76] показали, что при окислении непредельных углеводородов кислород не включается по месту разрыва двойной связи, как предполагали ранее, а так же, как и у предельных углеводородов, действует на С — Н связь:



Окисление ароматических углеводородов происходит при более высоких температурах, чем предельных и непредельных, содержащих то же число углеродных атомов в молекуле.

Окисление бензола происходит при температуре выше 500°, а гексана — при 300°.

Ароматические углеводороды с боковой цепью окисляются при более низкой температуре; уязвимое место их — боковая цепь.

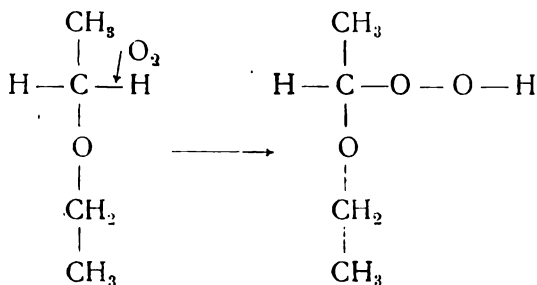


Кислородосодержащие органические соединения окисляются обычно при более низких температурах, чем, например, предельные углеводороды с тем же количеством углеродных атомов в молекуле. Как известно из органической химии, окисление органических соединений в первую очередь и легче всего начинается по месту связи с кислородом.

Это достаточно резко выражено у продуктов окисления бензола. При нормальной температуре бензол (C_6H_6) не способен присоединять кислород; оксибензол ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$) проявляет эту способность слабо; диоксибензол ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$) — сильно, а триоксибензол ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$) — очень сильно. На свойстве триоксибензола (пирогаллол) интенсивно соединяться с кислородом основано его применение в газовом анализе.

Диэтиловый эфир способен окисляться на воздухе под действием света. Образующаяся при окислении эфира гидроперекись нередко является причиной самовоспламенения при его переливании.

Образование гидроперекиси при окислении эфира происходит по следующей схеме:



Исследователей, занимающихся вопросами окисления и горения углеводородов, интересует не только начальная температура окисления, но и те продукты, которые образуются в процессе окисления. Особенно интересуют их продукты, получающиеся в первоначальный момент окисления, так как они способствуют выяснению схемы окисления углеводородов.

Большую работу по низкотемпературному окислению углеводородов провел М. Б. Нейман с сотрудниками [10]. Окисляя бутан при 310° и давлении около 400 мм, он обнаружил в начальной стадии окисления одновременное образование альдегидов и перекисей. Среди альдегидов были масляный и пропионовый, но формальдегид, который всегда является конечным продуктом окисления, обнаружен не был.

Данные различных исследователей показывают, что альдегиды и перекиси являются теми начальными продуктами окисления, которые служат активными центрами дальнейшего окисления углеводородов.

Таблица 22
Действие перекиси бензоила на скорость окисления циклогексана при 65° и давлении 760 мм рт. ст.

Количество вводимой перекиси, %	Количество мл O ₂ , поглощенного 10 г циклогексана в течение 1 часа
0,00	1,5
0,41	25,3
0,66	35,1
0,92	43,9
1,40	53,3

Чтобы выяснить влияние альдегидов и перекисей на скорость окисления углеводородов, были проведены соответствующие опыты. Как выяснилось, и альдегиды, и перекиси ускоряют реакции окисления углеводородов.

Медведев [11] приводит следующие данные о действии перекиси бензоила на скорость окисления циклогексана (табл. 22).

Чем больше перекиси бензоила введено в смесь циклогексана с кислородом, тем выше скорость окисления.

М. Б. Нейман [10] исследовал влияние альдегидов и перекисей на скорость окисления бутана при 310°. Оказалось, что действие перекисей в 16 раз превосходит действие альдегидов. Таким образом, все имеющиеся данные показывают, что скорость процесса окисления углеводородов в большей степени связана с образованием перекисей, чем альдегидов.

§ 6. ХОЛОДНОЕ ПЛАМЯ

При медленном окислении углеводородов и их производных было отмечено интересное явление — образование холодного пламени.

Если капать этиловый эфир на нагретую поверхность, то можно наблюдать появление слабого пламени, видимого лишь в темноте. Температура пламени настолько низка, что оно не способно воспламенить даже легковоспламеняющиеся вещества, например, скипидар, метиловый спирт.

Вследствие этого его называли «холодным пламенем» в отличие от нормального пламени, сопровождающего горение углеводородов и других горючих веществ.

Образование холодного пламени у углеводородов происходит при температурах 170—350°, т. е. значительно более низких, чем

температура обычного самовоспламенения. При указанных температурах холодное пламя не только возникает, но и удерживается известное время без заметного разогрева. Последнее обстоятельство говорит за то, что возникновение холодного пламени не связано с тепловым механизмом воспламенения, и свечение его является люминесцентным.

Наиболее интенсивно холодное пламя появляется при окислении этилового эфира. Образование этого пламени происходит уже при температуре стенок реакционной трубки (или камеры) $+170^{\circ}$.

Причины возникновения холодного пламени в смеси паров этилового эфира и воздуха проверялись путем химического анализа. При температуре 168° образования формальдегида совершенно не наблюдалось, а при достижении 170° уже через 2—3 минуты он появлялся в значительном количестве.

М. Б. Нейман [10] выявил, что перед появлением холодного пламени образуются как перекиси, так и альдегиды. Но на образование холодного пламени влияют только перекиси. Это было доказано опытом, в котором к смеси углеводорода с кислородом был добавлен альдегид в таком же количестве, какое было обнаружено перед появлением в смеси холодного пламени. Введение альдегида не вызвало появления холодного пламени, оно возникло лишь через сравнительно большой промежуток времени.

Было отмечено, что образование холодного пламени всегда происходило после накопления в реагируемой смеси определенной концентрации перекисей и распада последних.

Таким образом, образование холодного пламени можно объяснить расходом перекисей. При распаде перекисей обычно образуются альдегиды, которые, как видно, и были отмечены при появлении холодного пламени эфира.

Область холодного пламени имеет свои границы. На рис. 8 показана область холодного и горячего пламени в смеси пентана с воздухом при $\alpha = 0,62$. Кружками показана нижняя граница области холодного пламени. Как видно из рис. 8, минимальное давление, при котором возможно образование холодного пламени, равно $0,4 \text{ ат}$ при 350° . Треугольниками показана граница появления холодного пламени, переходящего через небольшой промежуток времени в горячее. Точками изображена верхняя граница образования холодного пламени. Начиная с этой границы, происходит самовоспламенение смеси с появлением горя-

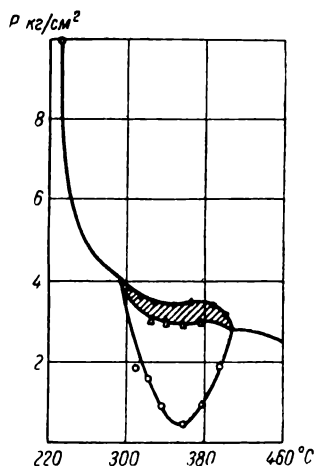


Рис. 8. Область холодного и горячего пламени пентана.

чего пламени. Заштрихованная часть представляет собой область двухстадийного самовоспламенения, т. е. когда холодное пламя переходит в горячее. Нижняя и верхняя границы холодного пламени не постоянны и зависят от температуры, давления, концентрации смеси и диаметра сосуда.

В области холоднопламенного окисления происходит интенсивное превращение реагируемой смеси. Интенсивное окисление ведет к образованию новых, более стабильных, перекисей и увеличению количества альдегидов. Количество перекисей в конце процесса холоднопламенного окисления в 30 раз [10] больше, чем их было перед появлением холодного пламени.

Характер перекисей также резко изменяется. Те перекиси, которые наблюдались перед появлением холодного пламени, разложились, но вместо них появились новые, более устойчивые к температуре. Отмечено, что перед воспламенением горючей смеси образование и существование перекисей не наблюдалось. Очевидно, при повышенных температурах перекиси, как нестойкие соединения, разрушаются.

ГЛАВА VII

САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ

§ 1. ТЕПЛОВАЯ ТЕОРИЯ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Горение всех веществ начинается с их воспламенения. У большинства горючих веществ момент воспламенения характеризуется появлением пламени, а у тех веществ, которые пламенем не горят,— появлением свечения (накала).

Воспламенение горючих веществ может быть вызвано действием пламени, искры, сжатия и т. п. Температура, до которой нужно нагреть горючее вещество, чтобы оно воспламенилось, называется температурой самовоспламенения.

Представления о сущности процесса самовоспламенения менялись по мере изучения этого явления и накопления фактов. Так, ранее существовало мнение, что температура самовоспламенения является той наинизшей температурой, при которой начинается взаимодействие между горючим веществом и кислородом воздуха. Лишь в конце XIX века было получено правильное представление о физической сущности самовоспламенения и условиях, при которых химическая реакция может закончиться самовоспламенением. Этими условиями являются:

- 1) выделение тепла в результате реакции;
- 2) протекание реакции при температурах более низких, чем температура самовоспламенения вещества;
- 3) способность реакции к ускорению при повышении температуры.

Процесс самовоспламенения вещества происходит следующим образом.

При нагревании горючего вещества, например, смеси паров бензина с воздухом, можно достигнуть такой температуры, при которой в смеси начинает протекать медленная реакция окисления. Реакция окисления сопровождается выделением тепла, и смесь начинает нагреваться выше той температуры, до которой ее нагрели. Однако вместе с выделением тепла и повышением температуры смеси происходит теплоотдача от реагирующей смеси в окружающую среду. При малой скорости окисления величина теплоотдачи всегда превышает выделение тепла, поэтому

температура смеси после некоторого повышения начинает снижаться и самовоспламенение не происходит. Если смесь нагреть извне до более высокой температуры, то вместе с увеличением скорости реакции увеличивается количество тепла, выделяемого в единицу времени. При достижении определенной температуры (для данных условий опыта) тепловыделение начинает превышать теплоотдачу и реакция приобретает условия для интенсивного ускорения. В этот момент происходит самовоспламенение вещества.

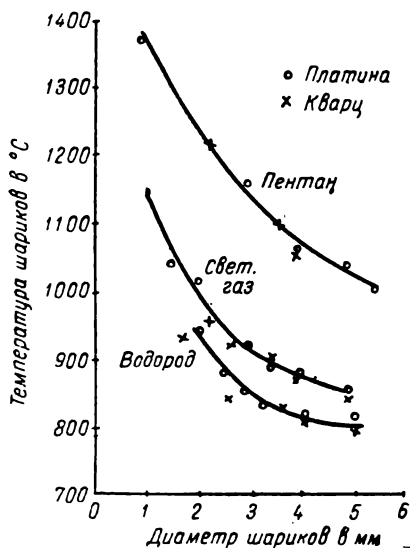


Рис. 9. Изменение температуры самовоспламенения газов от диаметра нагретых шариков.

Следовательно, та температура реагирующего вещества, при которой тепловыделение за счет реакции окисления становится равным теплоотдаче, есть температура самовоспламенения. В этом состоит сущность тепловой теории самовоспламенения.

В 1928 г. Н. Н. Семенов [8] на основе изучения самовоспламенения газовых смесей установил, что наиболее распространенным видом самовоспламенения является цепочно-тепловое и сформулировал количественно тепловую теорию самовоспламенения, а позднее ее детально обосновали Тодес [18] и Д. А. Франк-Каменецкий [20]. Эта теория была впервые проверена экспериментально А. В. Загулиным [19] и получила всеобщее признание.

Температура самовоспламенения одного и того же вещества изменяется в широких пределах, в зависимости от условий опыта, тем не менее она характеризует степень пожарной опасности вещества. Знание температуры самовоспламенения горючих веществ позволяет предупреждать возникновение пожаров или расследовать их причины.

Наибольшее значение имеют температуры самовоспламенения веществ при нормальном давлении, так как обычно при таком условии возникают пожары как в промышленности, так и в быту. Кроме того, принимая температуру самовоспламенения всех веществ при постоянном (нормальном) давлении, мы исключаем влияние фактора давления, сильно изменяющего эту температуру. Обычно для каждого горючего вещества имеется несколько данных о температуре самовоспламенения, полученных различными исследователями. Так как условия опытов в большинстве

случаев неизвестны, то практически за температуру самовоспламенения принимается температура, наиболее низкая из всех имеющихся.

Обычно температура самовоспламенения веществ определяется в нагретых сосудах, но температуру самовоспламенения газовых смесей можно определить также нагретым шариком или проволокой.

Для случая воспламенения газовой смеси нагретыми шариком или проволокой были выведены зависимости, связывающие температуру шарика или проволоки, необходимую для воспламенения газовой смеси, с их радиусом.

Оказывается, чем меньше радиус шарика или проволоки, тем выше должна быть их температура, чтобы вызвать самовоспламенение газовой смеси. На рис. 9 изображены кривые, показывающие изменение температуры самовоспламенения водорода, светильного газа и пентана от диаметра нагретых шариков. Высокие температуры самовоспламенения указанных газов объясняются тем, что период индукции в опытах был очень короткий.

Большое влияние на температуру самовоспламенения имеет каталитическое действие материала шарика или проволоки. Как показали опыты, проволоки из различных материалов воспламеняли одну и ту же газовую смесь при различных температурах.

Рассмотрим теперь условия цепного самовоспламенения.

Согласно цепной теории, увеличение температуры газовой смеси ведет к увеличению длины цепи и числа образующихся, вследствие теплового движения, активных молекул. При некоторой температуре длина цепи становится такой, что в ней число разветвлений превышает число обрывов. Реакция при этом приобретает ускорение и достигает скорости, при которой смесь самовоспламеняется. Из этого следует, что условием цепного самовоспламенения является равенство числа разветвлений числу обрывов. Теплота реакции при этом не играет роли. Ускорение цепной реакции, при превышении числа разветвлений над числом обрывов, может происходить даже в том случае, если теплота ее будет каким-либо образом отводиться и температура смеси оставаться постоянной. В чисто цепной реакции выделяющаяся теплота есть следствие, а не причина самовоспламенения.

§ 2. ОБЛАСТЬ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Найденные теоретически условия самовоспламенения, а также экспериментальные данные, показывают, что температура самовоспламенения сильно зависит от давления реагирующих газов. Зависимость температуры самовоспламенения от давления определена в широких пределах изменения давления для смесей газов и паров с воздухом (рис. 10).

Смеси, имеющие давление или температуру, лежащие выше кривой, способны самовоспламеняться. Те же смеси, которые

имеют температуру и давление, лежащие ниже кривой, не самовоспламеняются. Рассмотрим изменение температуры самовоспламенения при изменении давления выше и ниже атмосферного.

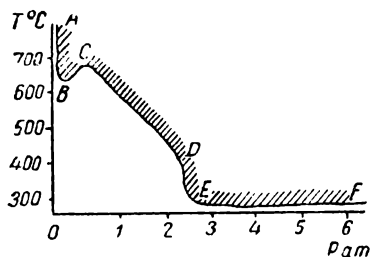


Рис. 10. Границы области самовоспламенения углеводородов в широких пределах изменения давления.

При повышении давления смесей выше 1 ат температура самовоспламенения их довольно резко снижается. Особенно резко она снижается при давлении смесей выше 2 ат (участок DE). Начиная с 3 ат и выше температура самовоспламенения смеси не изменяется и остается постоянной (участок EF).

При понижении давления смесей ниже нормального температура самовоспламенения их сначала резко повышается, достигая максимума (точка C), а затем, при дальнейшем снижении давления, понижается. При этом понижении температуры самовоспламенения область самовоспламенения вдаётся полуостровом в сторону более низких температур (участок CBA). Полуостров самовоспламенения в области низких давлений обнаруживается у ряда горючих веществ.

Область самовоспламенения газовых смесей можно изображать не только в координатах

температура — давление, но и в координатах температура — состав смеси.

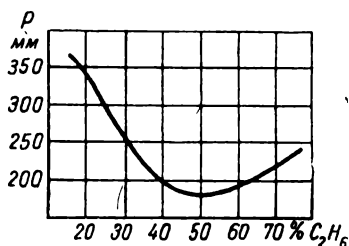


Рис. 11. Область самовоспламенения этана при температуре 480°.

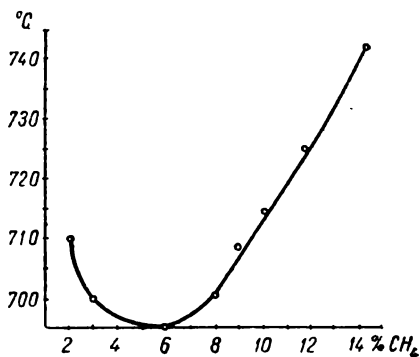


Рис. 12. Изменение температуры самовоспламенения метана от состава смеси.

температура — давление. Мы уже знаем, что температура самовоспламенения зависит также от состава смеси. На рис. 11 изображена область самовоспламенения смеси этана с кислородом в координатах давление — состав смеси при постоянной температуре 480°. На рис. 12 показаны область самовоспламенения смеси метана с воздухом в координатах температура — состав смеси.

Изображение области самовоспламенения в таких координатах

тах имеет наибольшее распространение, так как оно дает зависимость между величинами, характеризующими горючие свойства веществ. Как видно из графика (см. рис. 12), наиболее низкая температура самовоспламенения соответствует смеси, имеющей 6% метана в воздухе. Наиболее высокой температурой самовоспламенения обладает смесь, имеющая концентрацию метана 14% (верхний предел взрыва). Наименьшей температурой самовоспламенения у всех смесей горючих паров или газов с воздухом обладает смесь, близкая к стехиометрической.

§ 3. ПЕРИОД ИНДУКЦИИ

При определении температуры самовоспламенения твердых, жидких и газообразных веществ в различного рода приборах можно заметить следующее явление. При введении горючего вещества в нагретый сосуд оно не сразу самовоспламеняется, а через некоторый промежуток времени.

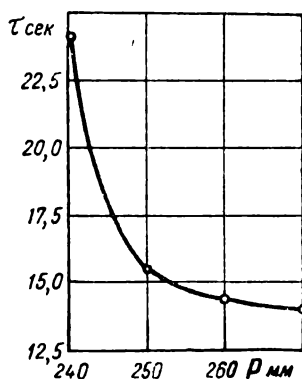


Рис. 13. Зависимость периода индукции в смеси $\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{O}_2$ от давления при температуре 245° .

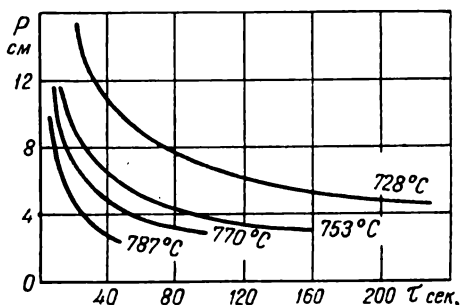


Рис. 14. Зависимость периода индукции смеси $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ от давления при различных температурах в сосуде $d = 3,05$ см.

Время с момента ввода горючего вещества в нагретый сосуд до его самовоспламенения называется периодом индукции. Величина периода индукции не одинакова, даже для одного вещества, а изменяется от количества вещества, давления, температуры сосуда и других факторов.

На рис. 13 показана зависимость периода индукции от давления для смеси диметилового эфира с кислородом. Температура смеси 245° .

На рис. 14 дана такая же зависимость для смеси метана с кислородом при различных температурах. Опыт производился в сосуде диаметром 3,05 см. На графике (см. рис. 14) можно видеть сокращение периода индукции при повышении температуры реакционного сосуда.

Кроме температуры и давления, период индукции зависит и от состава газовой смеси. Чем выше процент горючего газа

в смеси, тем больше период индукции. В табл. 23 приведены данные, показывающие зависимость периода индукции смеси метана с воздухом от температуры сосуда и состава смеси.

Т а б л и ц а 23

Период индукции метано-воздушных смесей

% CH ₄	Температура сосуда, °C		
	775	825	875
	период индукции в секундах		
6	1,08	0,58	0,35
7	1,15	0,6	0,36
8	1,23	0,62	0,37
9	1,3	0,65	0,39
10	1,4	0,68	0,41
12	1,64	0,74	0,44

Период индукции имеет практическое значение в вопросах безопасности некоторых производств. А. С. Соколик [23] приводит следующий пример.

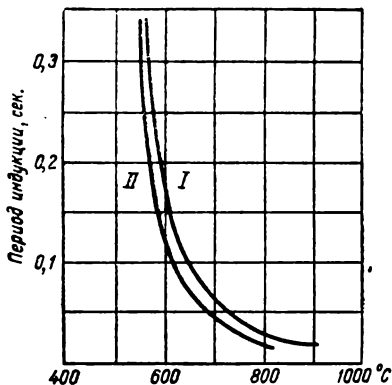


Рис. 15. Период индукции в зависимости от размеров пылинки угля: I — диаметр пылинки 0,077—0,085 мм и II — 0,086—0,125 мм.

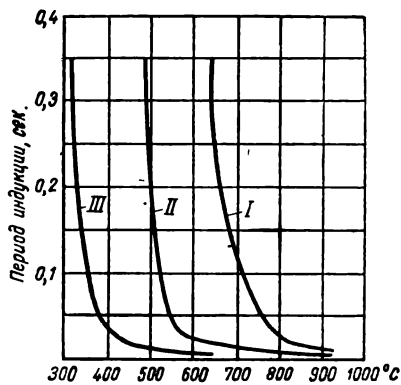


Рис. 16. Период индукции в зависимости от сорта угля и температуры воздуха: I — антрацит; II — каменный уголь; III — бурый уголь.

В цехах, где имеются пары легковоспламеняющихся жидкостей, устанавливают взрывобезопасное электрическое освещение. В изготовлявшихся светильниках взрывобезопасного типа электрическая лампа заключена в стеклянный баллон, заполненный инертным газом под некоторым давлением. В момент нарушения

плотности предохранительного баллона, или его разрушения, происходит выключение тока в сети, что исключает возникновение взрыва при разрушении лампы и соприкосновения взрывчатой смеси с нитью накала, нагретой до 3000° .

Безопасность этого светильника основана на том, что при разрушении предохранительного баллона и лампы, соприкосновение взрывчатой смеси, разбавленной частично инертным газом, с нитью накала происходит в момент, когда температура нити ниже температуры самовоспламенения смеси.

Однако, как показывают измерения, температура нити накала в момент соприкосновения с ней взрывчатой смеси всегда значительно выше ее минимальной температуры самовоспламенения, и поэтому возможность взрыва определяется только величиной периода индукции при данных температурных условиях.

Действительно, для смесей метана или бензина, имеющих относительно большой период индукции (несколько секунд), данные светильники являются взрывобезопасными. Но эти же светильники являются безусловно взрывоопасными в цехах, где имеется, например, смесь водорода с воздухом, так как эта смесь обладает очень коротким периодом индукции (0,01 сек.). В настоящее время наша промышленность выпускает взрывобезопасные светильники более совершенной конструкции.

Период индукции наблюдается не только у газозооных смесей, но также у пылевых и при воспламенении твердого тела. Период индукции пылевых смесей зависит от размера пылинок (рис. 15), количества летучих веществ (рис. 16), влажности и других факторов.

§ 4. ТЕМПЕРАТУРА САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ И ГАЗОВ

Как указывалось, температура самовоспламенения одного и того же вещества изменяется от ряда условий. Это обстоятельство несколько снижает ее практическое значение как величины, характеризующей пожарную опасность веществ. Однако определение причины пожаров и другие вопросы не могут быть правильно разрешены без знания температуры самовоспламенения веществ.

При пользовании температурами самовоспламенения, указанными в различных литературных источниках, нужно знать условия, при которых они были определены, и сопоставить эти условия с имеющимися. Если условия совпадают (что редко случается), то указанную в литературном источнике температуру самовоспламенения можно считать приемлемой. Если же не совпадают, то температуру самовоспламенения принимают ориентировочно, учитывая характер ее изменения от ряда факторов.

Как известно, температура самовоспламенения сильно зависит от давления. Происходит это потому, что температура самовоспламенения есть функция скорости реакции окисления, зависящей от давления. Особенно влияет давление на температуру

самовоспламенения газообразных и жидких веществ. Чем выше давление горючей смеси, тем ниже температура самовоспламенения, и наоборот. Это правило наглядно подтверждают опытные данные табл. 24 и 25.

Таблица 24

Изменение температуры самовоспламенения от давления [25]

Наименование	Температура самовоспламенения в °С при давлении					
	1 ат	5 ат	10 ат	15 ат	20 ат	25 ат
Бензин	480	350	310	290	280	250
Бензол	680	620	590	520	500	490
Керосин	460	330	250	220	210	200

Самовоспламенение газо- и паровоздушных смесей в компрессорах и аппаратах с повышенным давлением происходит всегда при более низких температурах, чем при нормальном давлении.

Таблица 25

Зависимость температуры самовоспламенения метано-воздушной смеси от давления

Давление, ат	Температура самовоспламенения, °С	
	0,6 сек.	1,0 сек.
0,5	753	741
1,0	735	728
3,0	705	695
5,0	675	666
7,0	653	644

Обычно в справочных таблицах температура самовоспламенения различных веществ приводится для условий нормального давления, притом указывается та ее величина, которая соответствует наибольшему периоду индукции.

Газо- или паровоздушная смесь может иметь различный состав. В зависимости от состава смеси изменяется и ее температура самовоспламенения. Происходит это от того, что скорость реакции окисления при постоянной

температуре изменяется от концентрации реагирующих веществ. Наиболее бедная горючим смесь должна иметь более высокую температуру самовоспламенения, так как скорость реакции окисления в такой смеси не велика по сравнению с другими смесями, а следовательно, не велико и ее тепловыделение. Концентрация кислорода в такой смеси значительно выше необходимой для сгорания горючего. Поэтому большое количество тепла расходуется на нагревание газов, не участвующих в реакции. Все это

ведет к тому, что момент самовоспламенения, т. е. превышение тепловыделения над теплоотдачей может наступить в смеси только при высокой температуре. Чем богаче горючим смесь, тем выше в ней скорость реакции и тем, следовательно, ниже будет температура самовоспламенения.

Такая зависимость температуры самовоспламенения от концентрации горючего вещества соблюдается только до определенного состава смеси, близкого к стехиометрическому.

При дальнейшем увеличении горючего в смеси, температура самовоспламенения будет повышаться, так как увеличение концентрации горючего теперь ведет к уменьшению концентрации кислорода и, следовательно, уменьшению скорости реакции окисления. Так, из табл. 26 видно, что температура самовоспламенения метана понижается в связи с увеличением концентрации его в смеси до 5,85%. При дальнейшем увеличении концентрации метана температура самовоспламенения вновь повышается.

Температуры самовоспламенения, указанные в табл. 26, были получены при самовоспламенении метана нагретой поверхностью кварцевого сосуда объемом 81 см³.

Таблица 26

Температура самовоспламенения метана

Температура самовоспламенения, °С	710.	700	696	695	697	701	707	714	724	742
% метана в смеси с воздухом	2,0	3,0	3,95	5,85	7,0	8,0	8,8	10,0	11,75	14,35

В связи с тем, что температура самовоспламенения изменяется от состава смеси, за температуру самовоспламенения принято считать наименьшее ее значение или, если берется другое, большее значение, то указывается соответствующий ей состав смеси.

Температура самовоспламенения изменяется также от состава воздуха. Если увеличивать в воздухе концентрацию кислорода, то температура самовоспламенения будет понижаться. Наиболее низкая температура самовоспламенения для данной смеси получается при замене воздуха кислородом. Эта температура часто называется нижней температурой самовоспламенения в отличие от температуры самовоспламенения в воздухе, которая называется высшей температурой самовоспламенения. В практике борьбы с пожарами большое значение имеет высшая температура самовоспламенения веществ. Значения температуры самовоспламенения некоторых веществ в воздухе и кислороде приведены в табл. 27.

Температура самовоспламенения нефтепродуктов в воздухе
и кислороде [24]

Наименование нефтепродукта	Температура самовоспламенения, °С			
	Железная трубка		Кварцевая трубка	
	кислород	воздух	кислород	воздух
Петролейный эфир	301	645	291	556
Бензин	311	685	353	585
Лигроин	291	639	276	568
Керосин	285	609	364	604
Соляровое масло	327	515	322	607

Очень большое влияние на температуру самовоспламенения жидкостей и газов оказывают катализаторы. Каталитическими свойствами могут обладать стенки сосуда или же нагретые поверхности, посредством которых производится воспламенение веществ. Катализаторы также могут быть введены непосредственно в горючее вещество.

Различают катализаторы положительные и отрицательные, т. е. понижающие и повышающие температуру самовоспламенения. В табл. 28 приведены температуры самовоспламенения горючих веществ в воздухе, полученные в сосудах из различных материалов.

Из табл. 28 видно, например, что температура самовоспламенения бензина в железной трубке на 100° выше, чем температура самовоспламенения этого же бензина в кварцевой трубке. Еще более низкая температура самовоспламенения была определена для бензина в платиновом тигле.

Платина, как известно, всегда является положительным катализатором, ускоряющим реакцию. В данном случае платина по сравнению с железом и кварцем значительно понижает температуру самовоспламенения веществ.

Иногда требуется повысить температуру самовоспламенения бензина для того, чтобы исключить явление детонации в двигателе внутреннего сгорания. Для этого в бензин вводят катализаторы, названные антидетонаторами, которые значительно повышают его температуру самовоспламенения.

В табл. 29 приведены данные об изменении температуры самовоспламенения бензина при добавлении к нему различных антидетонаторов.

Наибольший эффект изменения температуры самовоспламенения бензина при малом количестве антидетонатора дает тетра-

Изменение температуры самовоспламенения от материала сосуда

Наименование вещества	Температура самовоспламенения, °С				
	опыты в желез- ной трубке	опыты в квар- цевой трубке	опыты в стек- лянной колбе	опыты в сталь- ном блоке	опыты в плати- новом тигле
Ацетон	—	—	633	649	—
Бензин	685	585	—	—	390
Бензол	753	723	580	649	—
Керосин, температура вспышки 28,5°	609	604	—	—	432
Нефть	531	590	—	—	420
Сероуглерод	—	—	—	—	149
Скипидар	—	—	252	262	276
Метиловый спирт	740	565	475	474	—
Этиловый спирт	724	641	421	391	518
Толуол	769	732	553	—	—
Диэтиловый эфир	533	549	188	193	—

Таблица 29

Изменение температуры самовоспламенения бензина в зависимости от количества антидетонатора [24]

Наименование антидетонатора	Формула	Количество добавленного антидетона- тора, г/л	Повышение температуры самовоспламе- нения на °С
Тетраэтилсвинец	$Pb(C_2H_5)_4$	0,5	105
То же	$Pb(C_2H_5)_4$	1,0	130
Пентакарбонил железа	$Fe(CO)_5$	2,9	170
Анилин	$C_6H_5NH_2$	5,0	65
То же	$C_6H_5NH_2$	10,0	85
Тетраэтилолово	$Sn(C_2H_5)_4$	2,0	75
То же	$Sn(C_2H_5)_4$	4,0	100

этилсвинец, который и применяется в настоящее время в качестве антидетонатора. Причину повышения температуры самовоспламенения от примеси антидетонатора объясняют следующим образом.

В процессе окисления углеводородов, как известно, образуются перекиси, способствующие окислению вещества. Если создать условия, при которых образующиеся перекиси моментально будут разрушаться в реагирующей смеси, то самовоспламенение

ее наступит при более высокой температуре. Веществами, замедляющими окисление горючего вещества, являются антидетонаторы. Они способны окисляться значительно легче горючего вещества и, окисляясь за счет перекисей, разрушают их. При этом окисление горючего вещества замедляется и температура само-

воспламенения его заметно повышается.

Температура самовоспламенения горючих веществ изменяется также в зависимости от диаметра и объема сосуда, в котором производится определение. Чем меньше объем сосуда, тем выше температура самовоспламенения. В табл. 30 приведена температура самовоспламенения 6% смеси метана с воздухом в сосудах различного объема.

Таблица 30

Влияние объема сосуда на температуру самовоспламенения метана

Объем сосуда, см ³	Температура самовоспламенения, °С
15	730
81	695
225	675

При уменьшении объема сосуда происходит увеличение поверхности теплоотдачи, приходящейся на единицу объема смеси.

Так, если принять форму сосуда в виде куба, то при длине ребра 1 см объем сосуда равен 1 см³, а поверхность теплоотдачи 6 см². При длине ребра 2 см объем куба составляет 8 см³, а поверхность теплоотдачи 24 см².

В первом случае на единицу объема горючей смеси, находящейся в сосуде, приходится 6 см² поверхности теплоотдачи, а во втором случае только 3 см². Согласно тепловой теории самовоспламенения, увеличение поверхности теплоотдачи ведет к повышению температуры самовоспламенения.

При малом объеме сосуда смесь горючего газа с воздухом вообще не способна самовоспламеняться, так как величина

теплоотдачи будет превышать тепловыделение. По этому принципу работают все огнепреградители.

В табл. 31 приведены температуры самовоспламенения сероуглерода в зависимости от диаметра сосуда. При увеличении диаметра сосуда температура самовоспламенения сероуглерода понижается. Здесь проявляется та же зависимость, которая рассмотрена выше.

Интересно проследить изменение температуры самовоспламенения смеси двух горючих жидкостей или газов.

Таблица 31

Влияние диаметра сосуда на температуру самовоспламенения сероуглерода

Диаметр сосуда, см	Температура самовоспламенения, °С
0,5	271
1,0	238
2,5	202

Как показали опыты Б. Г. Тидемана и С. В. Знаменской [5], в бинарных смесях температура самовоспламенения не подчиняется обычно законам смешения. Даже смеси жидкостей одного класса органических соединений самовоспламеняются при температуре ниже средней арифметической температуры самовоспламенения компонентов.

На рис. 17 изображен график изменения температуры самовоспламенения смеси метилового и бутилового спиртов в зависимости от ее состава. Смесь состава 1/1 имеет температуру самовоспламенения на 12° ниже средней арифметической. Осо-

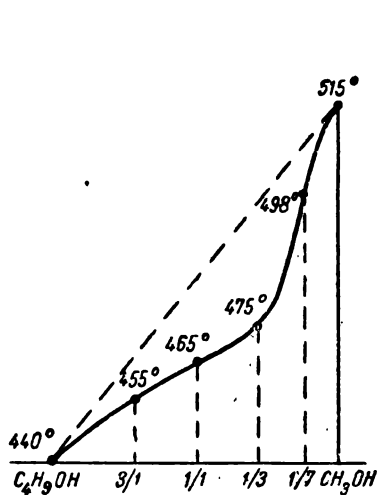


Рис. 17. Изменение температуры самовоспламенения смеси бутилового и метилового спиртов от состава смеси.

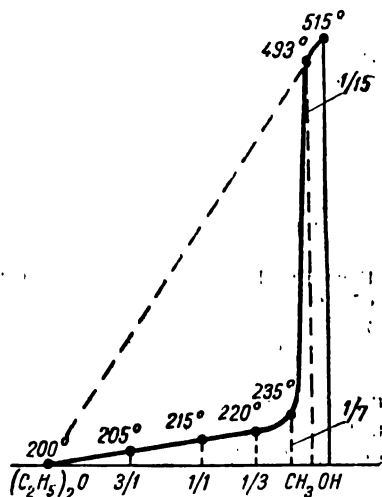


Рис. 18. Изменение температуры самовоспламенения смеси метилового спирта с этиловым эфиром от состава смеси.

бенно же большим отклонением от средних температур самовоспламенения обладают смеси жидкостей с диэтиловым эфиром. На рис. 18 показано изменение температуры самовоспламенения смеси диэтилового эфира с метиловым спиртом. Как видно из графика, эта смесь, состава 1/1 имеет температуру самовоспламенения, которая отклоняется от средней на 142° . Точно так же изменяется температура самовоспламенения и смесей диэтилового эфира с жидкостями других классов органических соединений.

Б. Г. Тидеман считает, что такое поведение смесей, содержащих диэтиловый эфир, объясняется его склонностью к образованию нестойких перекисных соединений.

Смеси сероуглерода с различными жидкостями не дают такого большого отклонения от средней температуры самовоспламенения, хотя сероуглерод и обладает, как и диэтиловый эфир, низкой температурой самовоспламенения (рис. 19).

Если температуры самовоспламенения для большого ряда веществ определены с помощью одного прибора, то между ними существуют некоторые закономерности. Эти закономерности распространяются, главным образом, на вещества одного и того же гомологического ряда, например, предельные углеводороды, ароматические углеводороды, спирты жирного ряда и т. д. Среди этих закономерностей отметим следующие.

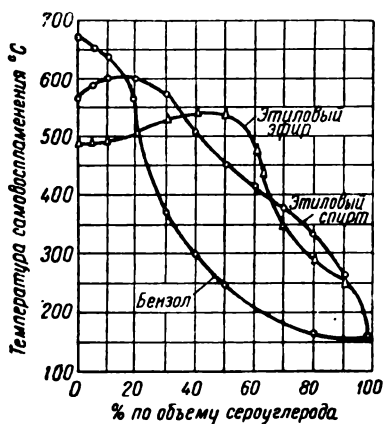


Рис. 19. Изменение температуры самовоспламенения смесей сероуглерода с другими жидкостями от состава смеси.

1. Первый член каждого гомологического ряда имеет температуру самовоспламенения более высокую, чем остальные. Температура самовоспламенения в гомологическом ряду уменьшается по мере увеличения молекулярного веса. Так, температура самовоспламенения этана выше температуры самовоспламенения бутана.

2. Температура самовоспламенения веществ нормального строения ниже температуры самовоспламенения их изомеров. Так, температура самовоспламенения нормального пропилового спирта 540° , а изопрпилового спирта 620° .

3. Предельные углеводороды имеют более высокую температуру самовоспламенения, чем соответствующие им непредельные. Температура самовоспламенения этилена ниже, чем этана (табл. 32).

4. Температура самовоспламенения низших углеводородов бензольного ряда выше чем углеводородов жирного ряда с тем же количеством углеродных атомов в молекуле (табл. 33).

5. Температура самовоспламенения углеводородов выше, чем соответствующих им спиртов и альдегидов (табл. 34).

Таблица 32

Температура самовоспламенения углеводородов

Процент газа в смеси	Температура самовоспламенения, °C					
	этан	пропан	бутан	этилен	пропилен	бутилен
6	575	548	524	550	525	500
8	550	530	515	540	510	485

Температура самовоспламенения углеводородов в смеси с воздухом

Наименование углеводородов	Формула	Температура самовоспламенения, °С
Жирный ряд		
Гексан	C_6H_{14}	520
Гептан	C_7H_{16}	451
Бензольный ряд		
Бензол	C_6H_6	659
Толуол	C_7H_8	633

Таблица 34

Температура самовоспламенения углеводородов, спиртов и альдегидов

Углеводороды		Спирты		Альдегиды	
формула	температура самовоспламенения, °С	формула	температура самовоспламенения, °С	формула	температура самовоспламенения, °С
CH_4	680	CH_3OH	574	$HCOH$	541
C_2H_6	555	C_2H_5OH	510	CH_3COH	480
C_3H_8	544	C_3H_7OH	505	C_2H_5COH	419
C_4H_{10}	531	C_4H_9OH	503	C_3H_7COH	409

Температура самовоспламенения газов находится в тех же пределах температур, что и температура самовоспламенения большинства жидкостей, т. е. от 400 до 700°. Исключение представляют фосфористый водород PH_3 и сероводород, имеющие соответственно температуры самовоспламенения 100 и 364°.

Температура самовоспламенения газов и жидкостей приведена в табл. 2 приложений.

§ 5. ТЕМПЕРАТУРА САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Температура самовоспламенения у большинства твердых веществ ниже, чем у жидкостей и газов. У твердых веществ, способных при нагревании плавиться и испаряться, температура самовоспламенения зависит от тех же факторов, которые определяют температуру самовоспламенения жидкостей. К таким твердым веществам относятся: фосфор, сера, стеарин, канифоль, пем и другие.

Некоторую особенность представляют твердые вещества сложного состава, которые не плавятся при нагревании, а разлагаются с выделением газообразных продуктов. К таким веществам относятся: торф, дерево, бурый уголь, каменный уголь, сено, солома, хлопок, целлюлоид и другие. Сравнивая температуры самовоспламенения этих веществ, их элементарный состав и количество выделяемых летучих продуктов, можно сделать заключение, что температура самовоспламенения твердых веществ тем ниже, чем больше выделяется летучих продуктов при их нагревании. Эту зависимость для твердых веществ, за исключением торфа, можно видеть из сопоставления цифр табл. 35.

Таблица 35

Состав и температура самовоспламенения твердых горючих веществ

Топливо	Содержание в органической массе в %					Температура самовоспламенения, °С
	С	Н	О	Н	летучие	
Древесина	50,8	6,2	42,0	1,0	86,0	250—350
Торф	58,9	6,0	33,1	2,0	70,0	
Бурые угли						
Подмосковный	71,7	5,4	21,6	1,3	46,7	} 250—450
Челябинский	73,4	5,0	20,1	1,5	45,0	
Каменные угли						
Донецкий:						} 400—500
марки Д	81,1	5,7	11,4	1,8	45,5	
марки Г	91,6	4,4	2,4	1,6	12,5	
Древесный уголь	91,0	2,0	7,0	—	11,0	350
Кокс	97,4	0,7	0,5	1,4	4,0	700

Примечание к табл. 34. Температуры самовоспламенения взяты из различных источников и являются ориентировочными.

Из данных табл. 35 можно видеть также, что температура самовоспламенения ниже у тех веществ, которые имеют в своем составе больше кислорода и меньше углерода.

Исключение представляет торф. Это, видимо, объясняется тем, что в торфе содержатся соединения, способные легко окисляться при 60—70°, в древесине же их нет. Удельная поверхность торфа также много выше, чем у древесины. Все это влияет на снижение температуры самовоспламенения торфа, несмотря на то, что содержание в нем летучих продуктов ниже, чем у древесины.

Температура самовоспламенения древесного угля и кокса, являющихся продуктами сухой перегонки, зависит от температуры

обжига. Чем выше температура обжига древесины или каменного угля, тем выше температура самовоспламенения древесного угля и кокса. В табл. 36 приведены температуры самовоспламенения древесных углей, полученные при различной температуре обжига.

Температура самовоспламенения твердых тел зависит также от степени их измельчения. Чем больше измельчено твердое вещество, тем ниже его температура самовоспламенения.

В табл. 37 приведены температуры самовоспламенения [40] различных фракций серного колчедана. Из этой таблицы видно, что чем мельче фракция, тем ниже ее температура самовоспламенения.

Таблица 36

Температура самовоспламенения древесного угля

Температура самовоспламенения угля, °С	Температура обжига угля, °С
350	400
460	600
510	850—900
600	1000

Таблица 37

Температура самовоспламенения серного колчедана

№№ фракций	Предельные размеры ячеек сит, мм	Температура самовоспламенения, °С
1	0,20 — 0,15	406
2	0,15 — 0,10	401
3	0,100 — 0,086	400
4	0,086	340

Многие металлы, которые в компактном состоянии не горят, способны самовоспламеняться и гореть в порошкообразном виде.

В табл. 38 приведены температуры самовоспламенения порошков металлов на воздухе.

Таблица 38

Температура самовоспламенения порошков металлов [27]

Наименование металла	Температура самовоспламенения, °С
Алюминий	800
Магний	550
Кальций	> 600
Кремний	> 900
Цинк	> 450
Железо	> 500

Большой интерес представляет температура самовоспламенения смесей твердых горючих веществ с окислителями. Такие смеси особенно широко применяются в пиротехнике для изготовления зажигательных и осветительных средств, сигнальных огней, ракет и т. п. Эти смеси могут образовываться в производствах, изготовляющих и применяющих окислители, а также при перевозке и хранении их. При большом коли-

честве окислителя в смеси и малом количестве горючего эти смеси не воспламеняются. Увеличивая количество горючего, можно получить смесь, способную самовоспламеняться, но температура самовоспламенения такой смеси превышает температуру самовоспламенения входящего в смесь горючего вещества. При дальнейшем увеличении горючего в смеси температура самовоспламенения ее понижается и становится значительно меньше температуры самовоспламенения входящего в смесь горючего вещества. Смеси, содержащие большое количество горючего вещества (выше 95%), имеют температуру самовоспламенения, соответствующую температуре самовоспламенения входящего в смесь горючего вещества. Температура самовоспламенения смесей горючих веществ с окислителями зависит также от свойств окислителя.

Таблица 39

Температура самовоспламенения смесей горючих веществ с окислителями

Окислитель	Горючее				
	сера	древесный уголь	молочный сахар	магниевый порошок	алюминиевая пудра
$KClO_3$	220	335	195	540	785
$KClO_4$	560	460	315	460	765
KNO_3	440	415	390	565	890

А. А. Шидловский [27] приводит температуру самовоспламенения некоторых смесей горючих веществ с окислителями (табл. 39). Как видно из табл. 39, только смеси, содержащие

Таблица 40

Температура самовоспламенения смесей горючих веществ с окислителями

Окислитель	Горючее	
	10% серы	10% муки
KNO_3	До 450° воспламенения не происходит	До 450° воспламенения не происходит
$KClO_3$	175°	280°
$KClO_4$	До 500° воспламенения не происходит	380—420°
$KMnO_4$	270°	230—242°
$K_2Cr_2O_7$	До 450° воспламенения не происходит	До 500° воспламенения не происходит

бертолетову соль, имеют температуру самовоспламенения ниже температуры самовоспламенения входящих в них горючих веществ. У остальных же смесей она выше.

В таблице не указан состав смесей, но надо думать, что их состав не соответствует составу, имеющему наименьшую температуру самовоспламенения. В. И. Блинов [28] приводит для некоторых, указанных в табл. 39, смесей более низкие температуры самовоспламенения, причем состав смеси был взят много ниже стехиометрического (табл. 40).

Как видно из таблиц, наименьшую температуру самовоспламенения имеют смеси с бертолетовой солью.

По другим данным, смесь шеллака с KClO_3 самовоспламеняется при 150° , с идитолом при 245° , с канифолью при 335° , с графитом при температуре $> 890^\circ$.

§ 6. ПРИБОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Для определения температуры самовоспламенения нет стандартных приборов. Каждый исследователь обычно пользуется прибором собственной конструкции. Особенно много приборов

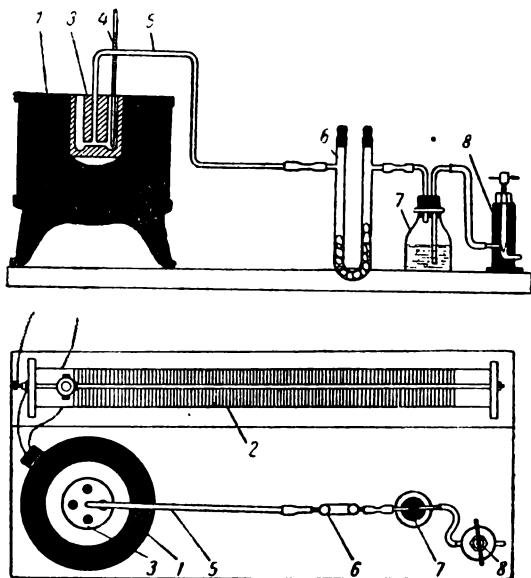


Рис. 20. Схема прибора для определения температуры самовоспламенения (см. стр. 256).

предназначено исключительно для определения температуры самовоспламенения смесей паров и газов с воздухом. Имеются также приборы и для определения температур самовоспламене-

ния твердых и жидких горючих веществ. Из них наибольшее применение имеет прибор, изображенный на рис. 20. Он состоит из электрической печи, внутри которой помещен цилиндрический блок из бронзы или хромовой стали. Блок имеет четыре цилиндрические камеры диаметром 15 мм и глубиной 40 мм. Три камеры около дна сообщаются с центральным каналом, по которому к ним подается кислород. Все три камеры предназначены для одновременного определения температуры самовоспламенения. Четвертая камера не соединяется с центральным каналом и предназначена для установки термометра, показывающего температуру дна камеры.

Кислород для испытаний поступает из баллона через регулирующий вентиль и счетчик пузырьков. В колонке кислород для осушки проходит через зерненный хлористый кальций и затем поступает в центральный канал блока.

Определение температуры самовоспламенения производится следующим образом. В нагретый блок пускают кислород с той скоростью, при которой желают вести опыт. Затем с помощью реостата регулируют температуру так, чтобы во время опыта она была постоянной. Испытуемые жидкости вводят в камеры посредством пипетки, а твердые тела — либо ложечкой, либо на специальной тарелочке. Горючее вещество загружается последовательно в три камеры, причем количество горючего в каждой камере не должно превышать 0,01 г. Если после введения в камеру горючего вещества самовоспламенение не произошло, то в случае испытания твердого вещества тарелочки вынимают и камеры продувают кислородом, а в случае испытания жидкости только продувают. Следующее испытание ведут при более высокой температуре и таким образом находят температуру самовоспламенения вещества. Найденная температура самовоспламенения соответствует определенному количеству подаваемого в камеру кислорода. Если изменить количество кислорода, изменится и температура самовоспламенения. В этом приборе можно определить температуру самовоспламенения веществ в воздухе, причем получающиеся результаты не отличаются сильно от температуры самовоспламенения, найденной в других приборах.

ГЛАВА VIII

ГОРЕНИЕ ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

§ 1. ВОСПЛАМЕНЕНИЕ И ГОРЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ

Процесс самовоспламенения, рассмотренный в предыдущей главе, является характерным явлением, присущим всем горючим веществам, в каком бы агрегатном состоянии они ни были. Однако в технике и быту горение веществ возникает вследствие воздействия на них пламени, искр или накаливаемых предметов. Температура указанных источников воспламенения всегда выше температуры самовоспламенения горючих веществ, поэтому горение возникает очень быстро, и кажется, что стадия воспламенения не имеет периода индукции. В действительности этот период имеется, но он незначителен из-за высокой температуры источников воспламенения.

Начальный момент горения, возникающий под действием источников, имеющих заведомо более высокую температуру, чем температура самовоспламенения вещества, называется **воспламенением**. Сущность процесса воспламенения та же, что и самовоспламенения.

Все горючие жидкости способны испаряться, и горение их происходит в газовой фазе. Поэтому, когда говорят о горении или воспламенении жидкости, то под этим подразумевают горение или воспламенение ее паров.

Степень испаряемости жидкостей изменяется в зависимости от их состава. Некоторые из них, например, при температуре $+20^\circ$ имеют над своей поверхностью значительное количество паров, другие же — ничтожное. Поэтому различные жидкости по-разному относятся к воздействию пламени или накаливаемого тела. Те жидкости, которые имеют над своей поверхностью достаточное для горения количество паров, воспламеняются моментально при поднесении к ним пламени. Те же жидкости, которые над своей поверхностью имеют незначительное количество паров, не воспламеняются при поднесении к ним пламени.

Жидкости первой группы относятся к **легковоспламеняющимся**. В пожарном отношении они наиболее опасны и могут воспламеняться от искры, накаливаемого тела и т. п. Распростра-

нение пламени по их поверхности происходит с большой скоростью, так как оно движется по смеси воздуха с парами. Нормальная скорость распространения пламени в таких смесях равна 0,5—2 м/сек. Если такая жидкость находится в резервуаре диаметром 2 м, то при воспламенении ее у борта резервуара пламя распространится на всю поверхность в течение 1 сек.

Вторая группа жидкостей при обычной температуре производственных помещений не представляет пожарной опасности. Для их воспламенения необходимо длительное воздействие пламени или накаливаемого тела. При этом поверхностный слой жидкости будет нагреваться и жидкость начнет интенсивно испаряться.

Когда количество паров в воздухе достигает концентрации, при которой возможно их горение, жидкость воспламеняется и затем горит на небольшом участке. Распространение пламени на всю поверхность жидкости происходит медленно, так как необходимо время для прогрева ее поверхностного слоя и испарения. При этом поверхностный слой жидкости, соприкасающийся с наружной оболочкой пламени, должен нагреться до температуры, при которой создается концентрация паров, способная воспламениться.

Передача тепла от пламени к слою жидкости (при начальном горении) происходит главным образом путем радиации. Скорость распространения пламени по поверхности зависит от начальной температуры жидкости, теплоемкости, скрытой теплоты испарения и коэффициента теплового излучения пламени. Каждая жидкость имеет свою скорость распространения пламени по поверхности, причем эта скорость не постоянна и увеличивается по мере увеличения размеров пламени. Для большинства жидкостей она не превышает 0,4 м/сек. На распространение пламени по поверхности жидкости большое влияние оказывает ветер. Если направление ветра совпадает с направлением движения пламени, то скорость распространения последнего резко увеличивается.

Происходит это в результате приближения пламени к негорящей части поверхности жидкости и увеличения, в связи с этим, скорости ее нагревания. Нагрев жидкости ускоряется не только за счет увеличения передачи тепла радиацией, но и непосредственного соприкосновения потоков нагретых продуктов горения с поверхностью жидкости.

В первый момент после распространения пламени на всю свободную поверхность жидкости горение ее протекает медленно, а образующееся пламя имеет небольшую высоту. Объясняется это низкой температурой поверхностного слоя жидкости, следовательно, небольшой скоростью испарения паров. По мере горения жидкости температура поверхностного слоя ее плавно растет. увеличивается скорость испарения и вместе с тем высота пламени. Теплота, необходимая для нагревания жидкости и ее испарения, передается от пламени путем радиации. Передача тепла теплопроводностью и конвекцией исключается, так как передаче

тепла теплопроводностью препятствует поток пара, непрерывно движущийся от жидкости к пламени, а передача тепла конвекцией невозможна вследствие резкого уменьшения удельного веса пара при нагревании и движения его в сторону пламени.

Исследования [69] показывают, что вся теплота, воспринимаемая поверхностным слоем жидкости путем радиации от пламени, расходуется на нагревание жидкости и ее испарение:

$$Q = G [r + c_{cp} (t_n - t_{жс})] \text{ ккал/м}^2 \text{ час,} \quad (9)$$

где: Q — количество тепла, воспринятое поверхностью жидкости в $\text{ккал/м}^2 \cdot \text{час}$;

G — весовая скорость испарения жидкости в $\text{кг/м}^2 \cdot \text{час}$;

r — скрытая теплота испарения жидкости в ккал/кг ;

t_n — температура верхнего слоя жидкости при горении в $^{\circ}\text{C}$;

$t_{жс}$ — температура жидкости перед горением в $^{\circ}\text{C}$;

c_{cp} — средняя теплоемкость жидкости в $\text{ккал/кг}^{\circ}\text{C}$.

Нагрев поверхностного слоя жидкости за счет тепла, воспринимаемого от пламени, происходит от температуры, при которой затрата тепла на нагревание и испарение жидкости равна количеству воспринятого тепла.

Если каким-либо образом уменьшить передачу тепла от пламени к жидкости, то соответственно этому уменьшится как количество испаряющейся жидкости, так и температура ее поверхностного слоя. Следовательно, при горении любой жидкости через некоторый промежуток времени после ее воспламенения устанавливается тепловое равновесие, при этом пламя приобретает наибольшие размеры, а поверхностный слой жидкости нагревается до температуры кипения. При установившемся режиме теплообмена, равные поверхности жидкостей воспринимают различные количества тепла (69).

Высота пламени, образующегося при горении жидкости, зависит от скорости испарения ее со свободной поверхности и скорости горения паров.

Горение паров происходит в тонком наружном слое пламени на границе между парами и воздухом. На этой границе протекает взаимная диффузия паров жидкости с кислородом воздуха, поэтому пламя называется диффузионным. Поверхность диффузионного пламени представляет собой границу подвижного равновесия между скоростью движения паров и скоростью их горения. Если уменьшить скорость испарения жидкости, то пламя приблизится к ее поверхности и уменьшится в объеме. Если уменьшить концентрацию кислорода в воздухе и, следовательно, уменьшить скорость горения, то объем пламени увеличится и оно удалится от поверхности жидкости. Температура пламени резко отличается от температуры окружающего воздуха. Так, температура пламени различных жидкостей выше 1000° , а температура

окружающего пламя воздуха 16—20°. В связи с таким резким перепадом температур вдоль пламени возникают сильные конвективные потоки, колеблющие верхушку пламени и разбивающие ее на отдельные языки.

В середине пламени нет горения, там находятся только пары жидкости, которые, нагреваясь, иногда подвергаются разложению. Процесс разложения протекает при горении веществ, имеющих высокий молекулярный вес, как, например масло, мазут и другие. Образующийся при разложении таких веществ углерод в дальнейшем либо сгорает, либо уносится продуктами горения в виде копоти.

§ 2. ВЫГОРАНИЕ ЖИДКОСТИ СО СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

На пожарах всегда приходится встречаться с горением жидкости со свободной поверхности. Так горят жидкости, разлившись по поверхности земли или находящиеся в открытых резервуарах и других емкостях. В процессе горения жидкости особый интерес представляет скорость выгорания и зависимость ее от различных факторов, а также прогрев жидкости в глубину. Скорость выгорания жидкости может измеряться в линейных единицах, т. е. по толщине слоя, сгорающего в единицу времени, или весовых единицах.

Г. Н. Худяков [70] провел исследования по определению скорости выгорания жидкостей со свободной поверхности. На рис. 21 изображена схема прибора, в котором им определялась скорость выгорания жидкостей. Сосуд 1, диаметром 62 мм, выполнен из прозрачного кварца, обладающего термостойкостью и коэффициентом теплопроводности, близким к коэффициентам

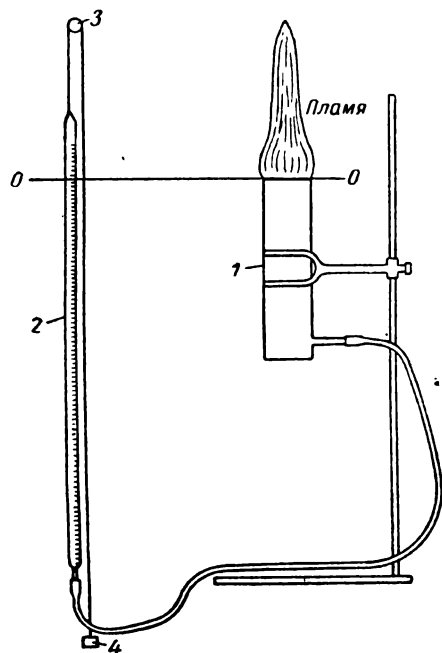


Рис. 21. Схема прибора для определения скорости выгорания жидкости.

теплопроводности исследуемых жидкостей. С помощью резинового шланга сосуд соединен с мерной бюреткой 2. Как мерная бюретка, так и сосуд 1 заполняются горючей жидкостью, уровень которой все время поддерживается на линии 0—0. Для поддержания постоянного уровня горючей жидкости в течение всего опыта мерная

бюретка 2 уравнивается грузом 4, который соединен с бюреткой гибкой проволокой, переброшенной через блок 3. При выгорании жидкости мерная бюретка поднимается вверх и уровень жидкости в сосуде 1 остается постоянным. Шкала на бюретке позволяет определять объем выгоревшей жидкости за определенный промежуток времени. Зная площадь зеркала горения и объем выгоревшей жидкости, можно определить как линейную, так и весовую скорости выгорания исследуемой жидкости.

На этом приборе были определены скорости выгорания многих жидкостей как индивидуальных, так и сложных. Результаты

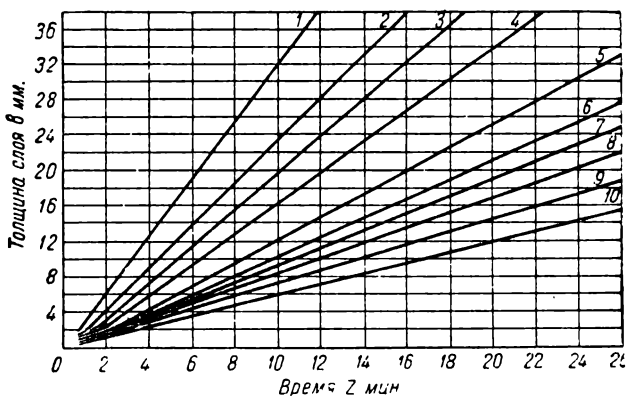


Рис. 22. Скорость выгорания горючих жидкостей со свободной поверхности:

1 — бензольная головка; 2 — петролейный эфир; 3 — авиабензин; 4 — автобензин; 5 — зеленое масло; 6 — керосин $d = 0,835$; 7 — керосин $\mu = 0,845$; 8 — соляровое масло; 9 — машинное масло; 10 — автол.

некоторых опытов изображены на рис. 22. Как видно из графиков, скорости выгорания жидкостей со свободной поверхностью изображаются прямыми линиями. Это показывает, что в условиях опыта Худякова скорость выгорания жидкостей при установившемся режиме горения является постоянной величиной не только для индивидуальных жидкостей (бензол, ацетон и др.), но и сложных (бензин, керосин).

В практических условиях и по данным других исследователей при измененных условиях опыта наблюдается изменение скорости горения во времени, а следовательно, и изменение состава сложных жидкостей. Опытами Худякова установлено также, что скорость выгорания жидкостей со свободной поверхности определяется скоростью испарения их за счет тепла, излучаемого пламенем на поверхность жидкостей. При горении всех жидкостей устанавливается постоянный теплообмен между пламенем и поверхностью жидкости. Этот теплообмен определяет постоянную скорость испарения и, следовательно, выгорания жидкости в те-

чение всего процесса горения. Если предположить, что все тепло, излучаемое пламенем на поверхность жидкости, расходуется на нагревание поверхностного слоя ее до температуры кипения и на испарение, то количество его можно определить из уравнения (9).

Это уравнение было проверено опытами, при которых горючие жидкости сжигались после предварительного нагревания их до различной температуры. Опыты подтвердили правильность

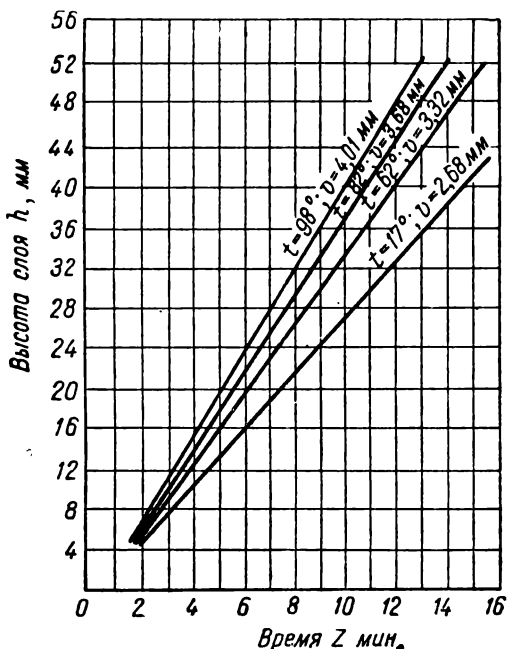


Рис. 23. Скорости выгорания толуола со свободной поверхности при различном предварительном подогреве.

уравнения (9) и дали много нового для объяснения механизма выгорания. Они показали, что скорость выгорания жидкостей тем больше, чем выше температура предварительного нагрева. В табл. 41 приведены как опытные данные, так и рассчитанные на основании их скорости выгорания и теплонапряжения зеркала испарения бензола. Линейная скорость определялась по уравнению $v = \frac{h}{z}$ мм/час. Величины h — высота слоя сгоревшей жидкости и z — время горения определялись опытным путем.

Весовая скорость определялась по уравнению:

$$G = d \frac{v}{1000} \text{ кг/м}^2 \text{ час,} \quad (10)$$

где d — удельный вес жидкости в кг/м^3 .

Количество тепла, излучаемого пламенем, определялось по уравнению (9).

На рис. 23 приведены скорости выгорания толуола со свободной поверхности при различном предварительном подогреве.

Таблица 41

Скорость выгорания бензола со свободной поверхности [70]

Параметры	№ опыта				
	1	2	3	4	5
Температура жидкости, °С	16	40	57	60	70
Удельный вес, кг/м ³	875	851	840	832	821
Температура кипения жидкости, °С	80	80	80	80	80
Скрытая теплота испарения, ккал, кг	94,93	94,93	94,93	94,93	94,93
Средняя теплоемкость, ккал кг °С	0,4138	0,4217	0,4249	0,4282	0,4315
Скорость выгорания, мм	3,15	3,47	3,69	3,872	4,09
Весовая скорость выгорания, кг/м ² час	165,37	177,18	186,38	193,296	201,49
Тепло, израсходованное на нагревание жидкости до температуры кипения, ккал	4379	2989	2297	1656	870
Тепло, израсходованное на скрытую теплоту испарения жидкости, ккал	15 697	16 820	17 693	18 349	19 127
Тепло, излучаемое пламенем на 1 м ² поверхности жидкости, ккал	20 076	19 809	19 990	20 005	19 997

Как видно из табл. 41 и графиков на рис. 23, скорость выгорания бензола и толуола тем больше, чем выше температура предварительного нагрева. Отсюда можно сделать вывод, что при пожаре резервуара с горючей жидкостью в летнее время скорость выгорания выше, чем в зимнее. Это подтверждает целесообразность охлаждения резервуара при тушении пожара в нем.

Из табл. 41 видно также, что предварительный подогрев бензола не изменяет количества тепла, излучаемого пламенем на поверхность испарения; оно для бензола остается постоянным (в пределах точности опыта) и составляет 1—1,2% от всего тепла, выделяемого в пламени при полном горении.

В табл. 42 приведены скорости выгорания со свободной поверхности и теплонапряжения для различных горючих жидкостей.

Результаты исследования [70] скорости выгорания жидкостей со свободной поверхности, данные которых частично приведены в табл. 41 и 42, позволяют сделать следующие выводы.

Скорость выгорания различных жидкостей со свободной поверхности [70]

Наименование жидкостей	Удельный вес	Скорость выгорания		Теплонапряжение зеркала испарения жидкости, ккал, м ² час
		мм/мин	кг/м ² час	
Автол	$d_{24} = 0,91$	0,611	33,69	11 440
Машинное масло	$d_{30} = 0,9$	0,74	39,96	12 181
Сояровое масло	$d_{22} = 0,875$	0,84	44,1	10 630
Керосин	$d_{15} = 0,845$	0,973	49,33	10 410
»	$d_{10} = 0,835$	1,1	55,11	10 710
Зеленое масло	$d_{16} = 0,928$	1,3	72,38	22 920
Автобензин	$d_{17} = 0,77$	1,75	80,85	12 300
Авиабензин	$d_{16} = 0,73$	2,1	91,98	12 390
Петролейный эфир	$d_{16} = 0,71$	2,45	104,37	10 280
Бензольная головка	$d_{18} = 0,825$	3,3	163,35	20 100
Бензол	$d_{16} = 0,875$	3,15	165,37	20 000
Толуол	$d_{17} = 0,86$	2,68	138,29	17 650
Ксилол	$d_{17} = 0,855$	2,04	104,65	15 300
Скипидар	$d_{16} = 0,86$	2,41	123,84	17 700
Ацетон	$d_{18} = 0,79$	1,4	66,36	9 900
Метиловый спирт	$d_{16} = 0,8$	1,2	57,6	17 000
Серный эфир	$d_{15} = 0,715$	2,93	125,84	12 160
Уксусно-этиловый эфир	$d_{18} = 0,715$	1,32	70,31	8 560
Амиловый спирт	$d_{15} = 0,81$	1,297	63,034	12 600
Изоамиловый спирт	$d_{17} = 0,805$	1,39	66,8	13 600
Бутиловый спирт	$d_{14} = 0,812$	1,069	52,08	10 860
Изобутиловый спирт	$d_{15} = 0,8$	1,122	53,856	11 010
Сероуглерод	$d_9 = 1,27$	1,745	132,97	12 350
Метил-пропилкетон	$d_{12} = 0,835$	1,38	69,138	9 700
Диметиланилин	$d_{15} = 0,95$	1,523	86,31	14 680

1. Количество тепла, излучаемое диффузионным пламенем на зеркало горячей жидкости (тепллонапряжение) при различном подогреве, является величиной постоянной. Эта величина является для каждой горючей жидкости характерной константой.

2. Теплонапряжение зеркала испарения при горении жидкости зависит только от физико-химических свойств ее (при одинаковых внешних условиях).

3. Наибольшее теплонапряжение зеркала испарения имеют те жидкости, которые горят коптящим пламенем, обладающим большой излучающей способностью.

4. Скорость выгорания жидкостей растет при увеличении теплонапряжения и повышении температуры подогрева и уменьшается с увеличением скрытой теплоты испарения жидкости и ее средней теплоемкости.

5. Скорость выгорания жидкости является максимальной при предварительном подогреве ее до температуры кипения и мини-

мальной, если перед горением она имеет температуру точки плавления.

Приведенные в табл. 42 теплонапряжения зеркала испарения жидкостей при диффузионном пламени позволяют определить скорость выгорания их при любой температуре нагрева.

Пример. Определить скорость выгорания толуола со свободной поверхности при температуре его 0° и температуре кипения 111° .

Решение. Если толуол перед горением был нагрет до температуры кипения, то теплота, передаваемая пламенем на зеркало испарения, расходуется только на скрытую теплоту парообразования. Согласно уравнению (9), $Q = G \cdot r$ или $G = \frac{Q}{r}$.

Теплонапряжение зеркала испарения для толуола (табл. 42) равно $17\,650 \text{ ккал/м}^2 \text{ час}$.

Скрытая теплота парообразования толуола $87,2 \text{ ккал/кг}$.

Находим весовую скорость выгорания толуола при температуре кипения:

$$G = \frac{Q}{r} = \frac{17\,650}{87,2} = 202,4 \text{ кг/м}^2 \text{ час}.$$

Из уравнения (10)

$$v = \frac{G \cdot 1000}{d} = \frac{202,4 \cdot 1000}{782,8} = 258 \text{ мм/час, или } 4,3 \text{ мм/мин},$$

где $782,8 \text{ кг/м}^3$ — удельный вес толуола при температуре кипения.

При температуре толуола 0° теплота, передаваемая пламенем на зеркало испарения, расходуется на нагревание верхнего слоя до температуры кипения и на испарение. Весовая скорость выгорания в этом случае равна

$$G = \frac{Q}{r + c_{cp} (t_k - t_{ж})};$$

$$c_{cp} = 0,3726 + 0,000846 \frac{t_k + t_{ж}}{2} = 0,3726 + 0,000846 \frac{111}{2} = 0,419 \text{ ккал/кг};$$

$$*G = \frac{17\,650}{87,2 + 0,419 \cdot 111} = 131,9 \text{ кг/м}^2 \text{ час}.$$

Находим линейную скорость выгорания:

$$v = \frac{131,9}{885 \cdot 0,06} = 2,48 \text{ мм/мин},$$

где 885 кг/м^3 — удельный вес толуола при 0° .

Скорость выгорания жидкости со свободной поверхности, в условиях опыта Худякова, не зависит от диаметра сосуда, что было проверено в сосудах с диаметрами 69, 72 и 132 мм при сжигании авиабензина. Это, конечно, не исключает изменения скорости горения при переходе на большие диаметры резервуара.

Скорость выгорания жидкостей со свободной поверхности зависит от материала сосуда. Тем же исследователем были проведены опыты по сжиганию толуола в кварцевом и металлическом сосудах одинакового диаметра. Результаты опытов показали, что в кварцевом сосуде скорость выгорания толуола больше (2,68 мм/мин), чем в металлическом (2,12 мм/мин).

§ 3. ПРОГРЕВ ГОРЯЩЕЙ ЖИДКОСТИ

При горении жидкостей со свободной поверхности, кроме нагревания верхнего слоя, происходит прогрев их в глубину. Такое явление наблюдается при горении темных нефтепродуктов: нефти, мазута и минеральных масел.

В условиях пожара это явление приводит к вскипанию жидкости и выливанию ее из резервуара или выбросу большого количества горячей жидкости на прилегающую к резервуару территорию. Как то, так и другое приводит к распространению пожара и затрудняет его тушение. Если выброс горячей жидкости происходит на складе нефтепродуктов, то пожар может распространиться на несколько резервуаров и принять большие размеры.

Вскипание и выброс горячей жидкости из резервуара происходят при определенных условиях, которые создаются чаще всего еще до возникновения пожара и могут быть своевременно устранены.

При горении индивидуальных жидкостей, например, метилового спирта, ацетона, бензола, а также легких нефтепродуктов, бензина, керосина и лигроина постоянная скорость выгорания устанавливается очень быстро после начала горения. При установившемся режиме горения верхний слой жидкости нагревается до температуры кипения, но значительного прогрева жидкости в глубину не наблюдается. Если жидкость и прогревается на небольшую глубину от поверхности, то этот прогрев остается постоянным в течение всего времени выгорания жидкости. На рис. 24 показано распределение температур в толще слоя керосина, автобензина и петролейного эфира при горении их со свободной поверхности. Эти данные получены Г. Н. Худяковым на приборе, подобном прибору, изображенному на рис. 21. Как видно из графиков (рис. 24), наибольший прогрев, достигающий до 50 мм, наблюдался у керосина, меньший — у автобензина и еще меньший — у петролейного эфира.

Ранее было указано, что теплота, воспринимаемая зеркалом испарения жидкости от пламени, расходуется на нагревание до температуры кипения верхнего слоя жидкости и ее испарение.

Если скорость испарения у жидкости не велика, то воспринимаемое от пламени тепло в большей степени расходуется на нагревание жидкости и в этом случае происходит прогрев ее в глубину. Так как скорость испарения горячей жидкости является в то же время скоростью выгорания ее со свободной поверхности, то можно сделать вывод, что прогрев жидкости в глубину тем больше, чем меньше скорость выгорания. У всех легковоспламеняющихся жидкостей скорость выгорания больше или равна скорости прогрева, поэтому при их горении наблюдается незначительный прогрев в глубину, остающийся в течение всего времени горения постоянным.

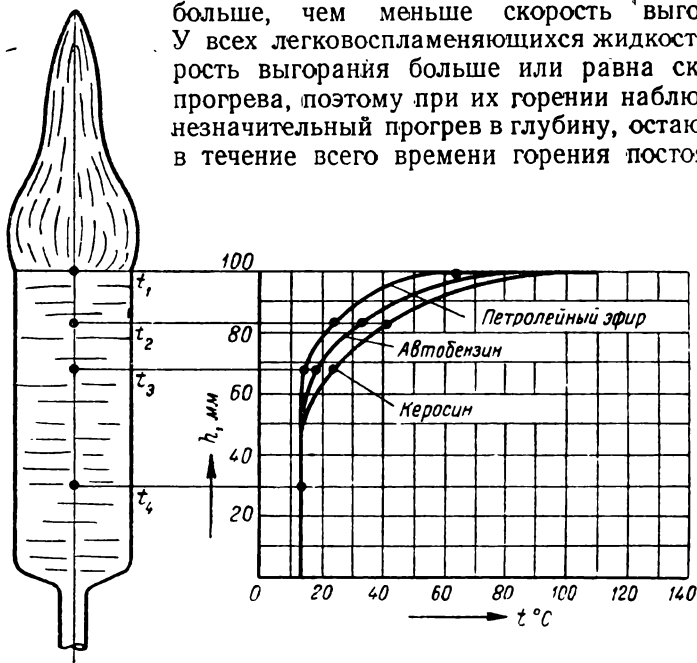


Рис. 24. Распределение температур в слое жидкости при горении ее со свободной поверхности.

Горючие жидкости, обладающие высокой вязкостью (мазут, нефть, соляровое масло, трансформаторное масло и другие), имеют скорость выгорания со свободной поверхности меньше, чем скорость прогрева в глубину, поэтому у них нет постоянного температурного поля по толщине слоя и прогрев происходит непрерывно на большую глубину. Такие жидкости при пожаре могут вызвать выброс, если под ними находится слой воды или вскипание при значительном содержании воды в нефтепродукте. Передача тепла в жидкости от верхнего слоя к нижнему, особенно у вязких жидкостей, происходит преимущественно за счет теплопроводности.

Таким образом, выброс или вскипание нефтепродуктов при пожаре происходит в том случае, если:

1) скорость выгорания их меньше скорости прогрева в глубину;

- 2) в нефтепродукте или на дне резервуара находится вода;
- 3) нефтепродукт обладает высокой вязкостью.

При наличии всех указанных условий выброс горячей жидкости из резервуара происходит через некоторое время после возникновения пожара.

Вскипание нефтепродукта в процессе горения связано с его повышенной влажностью. При прогреве влажного нефтепродукта до 100° начинается испарение находящейся в нем влаги и образование пузырьков пара. Пузырьки пара с нефтепродуктом образуют пену, которая переливается через борт на прилегающую к резервуару территорию.

Если при горении нефтепродукта повышенной влажности в резервуаре находится слой воды, то вскипание наступает раньше, чем выброс жидкости.

§ 4. ГОРЕНИЕ ДРЕВЕСИНЫ. ФАЗЫ ГОРЕНИЯ

Горение древесины существенным образом отличается от горения жидкостей и газов. Если при горении жидкостей и газов взаимодействие реагирующих веществ происходит в однородной среде, то при горении древесины реакции протекают как в однородной среде (горение летучих), так и на поверхности твердого тела (горение угля). Процесс взаимодействия угля (углерода) с кислородом воздуха происходит на поверхности углерода и отличается многообразием химических реакций. Эти реакции при горении древесины иногда протекают совместно с реакциями в газовой среде, поэтому процесс горения древесины более сложный, чем горение газов и жидкостей.

При поднесении пламени или накаливаемого тела к древесине она воспринимает теплоту и нагревается. При нагревании до 110° происходит высушивание древесины и незначительное испарение смолы.

Слабое разложение древесины начинается уже при 130° . Более заметное разложение древесины (изменение цвета) происходит при 150° и выше. Образующиеся при $150\text{—}200^{\circ}$ продукты разложения составляют в основном воду и углекислый газ, поэтому гореть они не способны. При температуре 200° и выше начинает разлагаться главная составная часть древесины — клетчатка. Газы, образующиеся при этих температурах, являются горючими, так как они содержат значительное количество окиси углерода, а также углеводороды, водород и пары органических веществ. Так как нагрев древесины производится пламенем или накаленным телом, то получающиеся газообразные продукты разложения воспламеняются при соприкосновении с ними и с этого момента начинается процесс горения древесины.

Таким образом, воспламенение древесины под действием пламени или накаленного тела начинается с воспламенения газообразных продуктов разложения. О температурах воспламенения и

Температура вспышки и воспламенения различных древесных пород [71] °С

Древесные породы	Температура вспышки	Температура воспламенения	Древесные породы	Температура вспышки	Температура воспламенения
Дуб	245	270	Сосна	230	270
Ольха	245	275	Ель	260	290
Бук	250	275			

вспышке древесины различных пород можно судить по данным табл. 43.

Температура воспламенения древесины характерна тем, что при ней скорость выделения газообразных продуктов становится равной скорости их диффузионного горения. Интенсивность газификации древесины при температуре воспламенения видна из графиков (рис. 25 и 26).

На рис. 25 приведены графики, показывающие общий выход газообразных продуктов разложения древесины и дру-

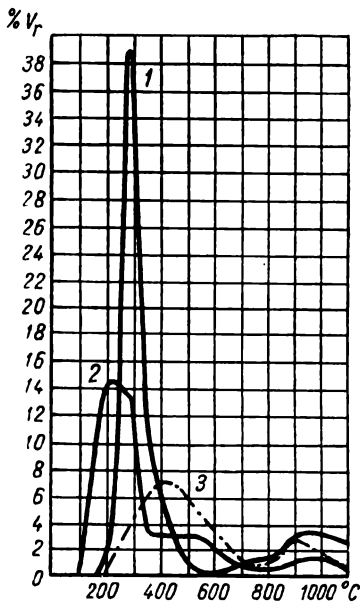


Рис. 25. Общий выход продуктов разложения:
1 — древесины; 2 — торфа;
3 — бурого угля.

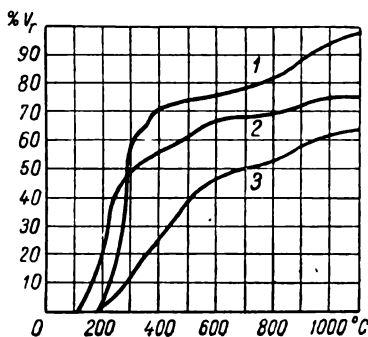


Рис. 26. Суммарный выход продуктов разложения:
1 — древесины; 2 — торфа;
3 — бурого угля.

гих твердых горючих веществ при различных температурах. Как видно из графиков, интенсивное выделение газов из древесины начинается при температурах выше 200°, поэтому только при этих

условиях может создаваться концентрация их, достаточная для воспламенения. Рис. 26 показывает суммарный выход газообразных продуктов при разложении древесины и других твердых горючих веществ в зависимости от их температуры.

Здесь можно отметить, что при температурах интенсивного разложения древесины, т. е. от 200 до 400°, древесина выделяет основную массу всех газообразных продуктов разложения. Воспламенению древесины способствуют экзотермические реакции разложения, протекающие в древесине при температурах 230—270°.

Экзотермичность реакций разложения древесины при этих температурах была отмечена многими исследователями. Найдено, что 1 кг древесины при этой стадии разложения выделяет до 100 ккал тепла. Теплота разложения в сочетании с теплотой, передаваемой от пламени, способствует развитию начавшегося горения.

С момента начала разложения древесины, и особенно в процессе горения, состав ее постепенно меняется. Происходит уменьшение содержания водорода и кислорода и увеличение содержания углерода. Представление о составе образующегося угля при различной температуре обжига древесины дает табл. 44.

Т а б л и ц а 44

Состав древесного угля в зависимости от температуры обжига [73]

Температура обжига, °С	Состав угля, %			Температура обжига, °С	Состав угля, %		
	С	Н	О		С	Н	О
110	50,6	6,2	43,2	400	80,2	3,5	16,3
150	51,7	5,9	42,4	450	84,9	3,1	12,0
200	54,5	5,3	40,2	500	89,0	2,85	8,15
250	60,5	4,9	34,6	600	94,3	2,2	3,5
300	72,8	4,3	22,9	700	95,5	1,6	2,9
350	76,1	3,9	20,0				

При температуре 400—450° в составе угля преобладает углерод, поэтому выделение газообразных веществ при дальнейшем его нагревании резко сокращается. Это наглядно видно также из графика на рис. 25. Согласно графику выход газообразных веществ из угля при температуре 450° составляет меньше 1%. Это ведет к тому, что пламенное горение древесины прекращается и начинается горение угля.

В связи с этим горение древесины можно подразделить на два периода: а) пламенное горение газообразных продуктов разложения и б) беспламенное горение угля. Количество угля, об-

разующееся при сухой перегонке древесины, доходит до 30% в зависимости от температуры обжига. В условиях пожара при свободном выгорании древесины количество образующегося угля не превышает 20%.

Если принять теплотворную способность образующегося угля 7860 ккал/кг, то при горении 1 кг древесины на долю угля приходится 1572 ккал. Это количество тепла составляет 40—45% от теплотворной способности воздушносухой древесины. Следовательно, при горении древесины в условиях пожара 55—60% тепла выделяется в период пламенного горения и 40—45% — в период горения угля.

Определяющим в развитии пожара является период пламенного горения древесины. Этот период занимает более короткий промежуток времени (рис. 27), вместе с тем он связан с выделением значительного количества тепла и, следовательно, температура продуктов горения при нем более высокая, чем в период горения угля. Из графика на рис. 27 видно, что пламенное горение частицы древесины совершается в 17 сек., а образующийся при этом уголь горит в течение 23 сек. Высокая температура очага пожара и высокая излучающая способность пламени способствуют распространению пожара.

Пламенное горение сопровождается выделением значительно большего количества продуктов горения, чем горение угля. Будучи нагретыми, они способствуют также распространению пожара и в то же время препятствуют его тушению. Ввиду этого при тушении пожаров борются в первую очередь с пламенным горением древесины, предотвращая тем самым развитие пожара.

В период пламенного горения древесины уголь, образующийся на ее поверхности, не горит, хотя и находится в накаленном состоянии. Горению угля в этот период препятствует горение газообразных продуктов разложения, в результате чего кислород не может диффундировать к поверхности угля. Горение угля становится возможным, когда завершается пламенное горение и начинает выделяться незначительное количество газообраз-

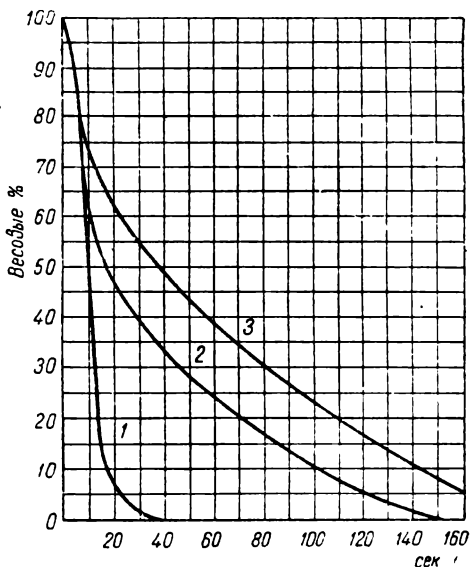


Рис. 27. Кривые выгорания частиц:
1 — древесины; 2 — угля марки Д; 3 — угля марки Г.

ных продуктов. Некоторое время оба вида горения древесины протекают одновременно, но затем выделение газообразных продуктов прекращается и горит только уголь. Этим объясняется, что кривые выгорания древесины и других горючих веществ (см. рис. 27) имеют плавный переход от одного участка к другому.

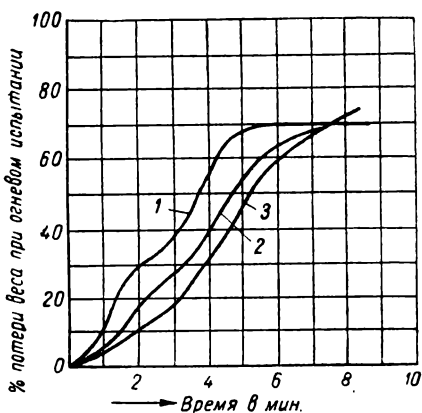


Рис. 28. Зависимость скорости горения от объемного веса древесины: 1— $\gamma=0,35 \text{ т/м}^3$; 2— $\gamma=0,54 \text{ т/м}^3$; 3— $\gamma=0,62 \text{ т/м}^3$.

графиков [74] на рис. 28. Трудная воспламеняемость и меньшая скорость горения плотной древесины объясняются ее повышенной теплопроводностью. При воспламенении плотной древесины

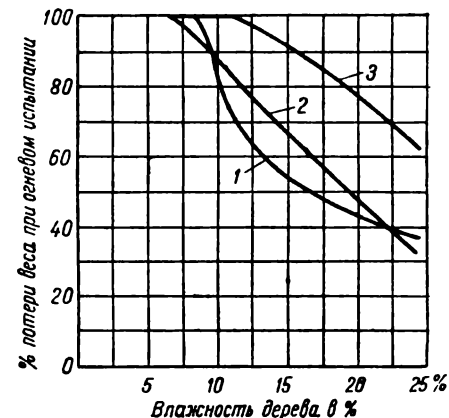


Рис. 29. Зависимость скорости горения древесины от влажности: 1—ель $\gamma=0,55 \text{ т/м}^3$; 2—дуб $\gamma=0,71 \text{ т/м}^3$; 3—бук; $\gamma=0,72 \text{ т/м}^3$.

большое количество тепла отводится в толщу древесины, поэтому нагреваемый участок трудно довести до температуры воспламенения. Теплопроводность древесины вдоль волокон выше, чем поперек их. Например, для сосны теплопроводность древесины поперек волокон $0,15 \text{ ккал/м}^\circ\text{С час}$, а вдоль волокон $0,3 \text{ ккал/м}^\circ\text{С час}$.

тратой теплоты на испарение воды. Кроме того, влажная древесина имеет большую теплопроводность, поэтому расход теплоты на прогрев древесины в глубину увеличивается.

✓Геометрическая форма элемента древесины оказывает также влияние на скорость горения. Объясняется это тем, что изменение геометрической формы элемента древесины при одинаковом объеме ведет к изменению отношения поверхности к объему. Так, 125 см^3 древесины в форме куба имеют отношение поверх-

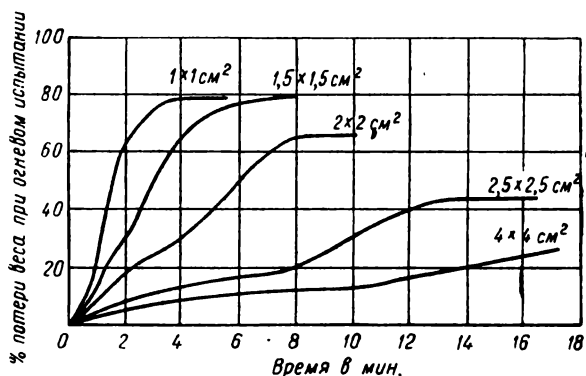


Рис. 30. Зависимость скорости горения деревянных брусков от их поперечного сечения.

ности к объему, равное $\frac{150}{125} = 1,2$, а в форме бруска размером $1 \times 5 \times 25$ — равное $\frac{310}{125} = 2,48$.

Увеличение поверхности древесины при том же объеме ведет к увеличению тепловосприятости как в процессе воспламенения, так и горения. Увеличение поверхности тепловосприятости ускоряет процесс воспламенения древесины и интенсивность ее горения, так как единица объема древесины в этом случае, воспринимая большее количество тепла, быстрее нагревается. На рис. 30 приведено изменение скорости горения деревянных брусков в зависимости от их поперечного сечения. Наибольшую скорость горения имеет брусок размером $1 \times 1 \times 100 \text{ см}$; отношение поверхности к объему у него равно 4,02. Наименьшую скорость горения имеет брусок размером $4 \times 4 \times 100 \text{ см}$, ибо у него это отношение много меньше и равно 1. Так, в практике воспламенения древесины мы наблюдаем, что стружка воспламеняется от пламени спички и сгорает быстрее, чем брусок, например, размером $1 \times 1 \times 10 \text{ см}$.

✓Горение древесины ускоряется, если уменьшаются потери тепла. Например, в условиях пожара горение балки протекает очень интенсивно, если рядом с ней горят другие элементы кон-

струкций. В этом случае потери тепла на излучение с горящих поверхностей, обращенных друг к другу, значительно уменьшаются и температура горения повышается. Повышение температуры горения ведет к увеличению скорости разложения и горения древесины.

На скорость горения древесины влияет также количество воздуха, подводимое к очагу горения, или тяга. Объясняется это тем, что при увеличении тяги воздуха увеличивается подвод кислорода к накаливаемой поверхности угля и одновременно с пламенным горением начинается интенсивное горение угля.

§ 5. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПЛАМЕНИ ПО ПОВЕРХНОСТИ ДРЕВЕСИНЫ

При воспламенении древесины в одном месте пламя постепенно распространяется на всю ее поверхность. Распространение пламени происходит с различной скоростью в зависимости от расположения поверхности и направления движения пламени по ней. Если поверхность горения расположена горизонтально (плотный пол), то распространение пламени по ней происходит медленно. Объясняется это крайне неблагоприятными, в данном случае, условиями нагревания древесины в процессе горения. Теплота от пламени на негорящую поверхность передается только путем радиации, поэтому распространение горения происходит в основном под действием этого тепла и тепла, передаваемого теплопроводностью от горящих частей древесины.

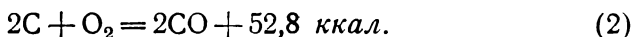
Если распространение пламени происходит по наклонной или вертикальной поверхности, то скорость распространения изменяется в зависимости от того, происходит ли распространение пламени снизу вверх или наоборот. Наибольшая скорость распространения пламени по вертикальной поверхности древесины получается, когда оно происходит снизу вверх. В этом случае нагрев негорящей поверхности дерева происходит не только за счет тепла, передаваемого теплопроводностью от горящей поверхности, но и за счет тепла, передаваемого радиацией пламени и нагретыми продуктами горения. При таком распространении пламени площадь нагреваемой поверхности всегда больше площади, которая успеет за это время сгореть, поэтому дерево всегда оказывается подготовленным к горению. Распространение пламени сверху вниз происходит с той же скоростью, как и по горизонтальной поверхности. В этом случае скорость распространения пламени определяется скоростью нагрева древесины за счет тепла, передаваемого теплопроводностью и радиацией от пламени.

§ 6. ГОРЕНИЕ УГЛЕРОДА

Углерод является основной составной частью большинства твердых горючих веществ. Дерево, торф, антрацит содержат от 50 до 90% углерода. Изучить механизм горения и закономер-

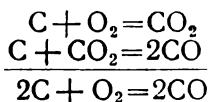
ности, управляющие процессом горения твердых веществ, богатых углеродом, нельзя без знания механизма горения углерода. Многочисленные исследовательские работы по изучению горения углерода были проведены советскими учеными: Предводителевым, Блиновым, Хитриным, Гродзовским, Цухановой, Колодцевым и др. [67]. Результаты исследований горения углерода в Советском Союзе далеко опередили эту область науки за рубежом. Не имея возможности осветить здесь хотя бы кратко те многочисленные исследования, которые были выполнены нашими учеными, отметим только установленные ими характерные особенности горения углерода.

Взаимодействие углерода с кислородом протекает по двум реакциям:

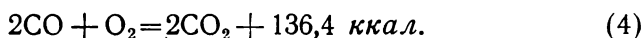
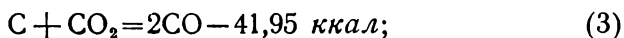


Образующиеся двуокись и окись углерода способны в дальнейшем реагировать с углеродом и кислородом, поэтому указанные выше реакции (1) и (2) называются первичными. Реакция (1) в условиях температур, существующих при горении углерода, не является обратимой. Скорость ее в процессе низкотемпературного окисления древесного угля была определена Хайкиной и Чухановым. Опыты показали, что скорость реакции растет с увеличением температуры и поверхности угля.

Что касается реакции (2), то она, как самостоятельная реакция, мало изучена. Обычно ею выражают суммарный результат двух реакций горения:



Почти всегда при горении углерода, кроме первичных реакций, протекают вторичные:



Исключить вторичные реакции из процесса горения очень трудно, для этого необходимо вести процесс при особых условиях, далеких от практического сжигания горючих веществ.

Реакция (3) изображает процесс восстановления двуокиси углерода, идущий с затратой тепла. Реакция эта достаточно хорошо изучена многими исследователями (Лавров, Саввинов, Климов).

На рис. 31 приведены значения скорости восстановления двуокиси углерода коксом, антрацитом и древесным углем. Как

видно из кривых, древесный уголь обладает наибольшей реакционной способностью по сравнению с коксом и антрацитом. Это явление, вероятно, имеет значение при пожарах в подвалах и других плохо проветриваемых помещениях, в которых обнаруживается высокий процент окиси углерода.

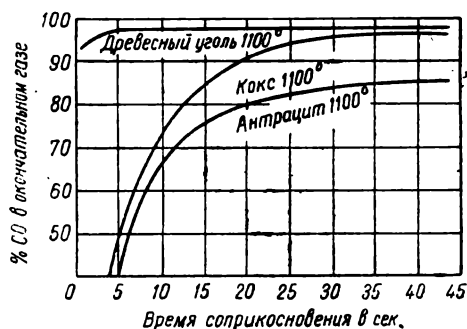


Рис. 31. Скорость восстановления углекислого газа коксом, антрацитом и древесным углем.

В. Н. Каржавиной и др. Как выяснилось, сухая и влажная окись углерода реагируют различными способами. Скорость реакции влажной окиси углерода много больше, чем сухой.

Из рассмотренных первичных и вторичных реакций первые три являются гетерогенными и, следовательно, взаимодействие углерода с кислородом протекает на поверхности раздела фаз. Скорость таких реакций, кроме температуры, давления и концентрации реагирующих веществ, зависит в значительной степени от величины поверхности углерода и скорости диффузии к ней кислорода. Чем больше удельная поверхность (отнесенная к единице объема) углерода, тем больше скорость реакции.

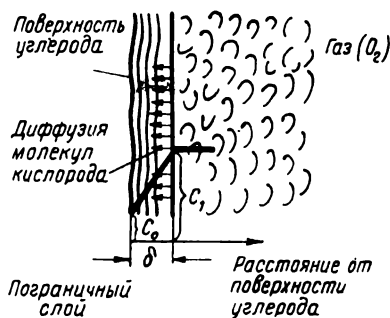


Рис. 32. Схема взаимодействия кислорода с углеродом.

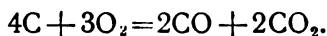
При протекании реакции на поверхности раздела двух фаз, концентрация реагирующих веществ в пограничном слое уменьшается, а концентрация продуктов реакции увеличивается. Следовательно, при горении углерода, у его поверхности образуется слой (см. схему рис. 32), состоящий из продуктов горения CO и CO_2 .

Этот пограничный слой препятствует подводу кислорода к углероду, и скорость их взаимодействия будет зависеть от скорости диффузии кислорода через пограничный слой. Например, реакция $C + O_2 = CO_2$ имеет скорость большую, чем скорость

диффузии кислорода через пограничный слой, поэтому скорость ее лимитируется скоростью диффузии кислорода. Наоборот, скорость реакции $C + CO_2 = 2CO$ меньше скорости диффузии кислорода, и в этом случае последняя на скорость реакции не влияет. Скорость диффузии кислорода к углероду зависит от толщины пограничного слоя и температуры. Уменьшение толщины пограничного слоя, а следовательно, и увеличение скорости реакции, достигается увеличением скорости движения кислорода относительно углерода. В условиях пожара это происходит при увеличении скорости воздушного потока, омывающего горящую древесину.

В процессе горения всякого горючего вещества, в том числе и углерода, намечаются две внешне проявляющие себя стадии — окисление и горение. Границей перехода из одной стадии в другую является самовоспламенение. Окисление древесного угля начинается уже при температуре $200-225^\circ$, поэтому и температура самовоспламенения его ниже, чем у других углей.

Опыты по окислению азрзовеси угля показали, что при окислении образуется одинаковое количество CO_2 и CO , поэтому реакцию окисления углерода можно представить, как



Постоянство отношения $\frac{CO_2}{CO}$ при изменении температуры, концентрации кислорода и размеров частиц показывает на связь между образованием CO_2 и CO , поэтому трудно представить, чтобы образование окислов шло по двум самостоятельным реакциям $2C + 2O_2 = 2CO_2$ и $2C + O_2 = 2CO$, для которых совпали бы все перечисленные зависимости. Более вероятно, что окисление протекает по указанной выше реакции, в этом случае соотношение окислов $\frac{CO_2}{CO}$ может быть постоянным. Постоянство соотношения $\frac{CO_2}{CO}$ практически соблюдается почти до 700° , после чего происходит резкое повышение концентрации окиси углерода и самовоспламенение угля.

На основании полученных результатов Чуханов считает, что соединение углерода с кислородом протекает по двум самостоятельным реакциям.

1. Реакция «окисления», протекающая до самовоспламенения углерода, т. е. до температуры $700-800^\circ$. Реакция сопровождается одновременным образованием окиси и двуокиси углерода



2. Реакция «горения», практически протекающая при температуре $800-850^\circ$, с исключительным образованием окиси углерода



Эта реакция резко проявляется при самовоспламенении углерода и продолжает протекать при его горении.

Реакции (1) и (2) протекают одновременно как в области окисления, так и горения, поэтому механизм реагирования углерода с кислородом в обеих областях остается постоянным.

Следует однако отметить, что протекание реакции (1) почти не зависит от концентрации кислорода и, наоборот, реакция (2) в очень большой степени зависит от концентрации кислорода. При низких температурах протекает только реакция (1), и при анализе газов отмечаются равные количества CO_2 и CO : Скорость реакции (2) при этих температурах крайне незначительна. Только перед моментом самовоспламенения отмечается заметное газообразование по реакции (2).

После самовоспламенения скорость реакции (2) резко повышается и становится преобладающей. Пламя при горении углерода появляется в тот момент, когда концентрация окиси углерода находится в пределах воспламенения.

ГЛАВА IX

САМОВОЗГОРАНИЕ

§ 1. САМОНАГРЕВАНИЕ И САМОВОЗГОРАНИЕ

Некоторые вещества способны при известных условиях выделять теплоту и нагреваться. Такие вещества и смеси представляют опасность, так как при выделении ими тепла иногда возникают пожары или происходят взрывы.

Среди самонагревающихся веществ и смесей не все способны вызвать процесс горения. Зерно, например, во влажном состоянии способно прорасти и за счет тепла протекающего биологического процесса нагреваться до 85—90°. При этом происходит обугливание зерна, но процесс горения не возникает, поскольку температура самовоспламенения зерна выше 90°.

В отличие от этих веществ существуют вещества, процесс самонагревания которых заканчивается горением. Такой процесс самонагревания принято называть самовозгоранием.

Самовозгоранием называется процесс воспламенения вещества, возникающий без воздействия внешнего источника тепла. Тепло, необходимое для воспламенения вещества, выделяется в самом веществе в результате протекающих в нем тепловых процессов. Следовательно, под самовозгоранием понимается не только воспламенение вещества, но весь процесс самопроизвольного поднятия температуры в нем вплоть до воспламенения.

Процессы, вызывающие самовозгорание веществ или смесей, могут быть химического, физического или биологического характера.

Процесс самовозгорания не обязательно должен начинаться с обычных температур 10—20°, он может начаться и при температуре 200° и более.

Вещества и смеси, процесс самовозгорания которых начинается с низких температур, являются наиболее опасными. За такими веществами всегда следует вести надзор, или они должны находиться в определенных условиях, исключающих возможность самовозгорания.

Различают следующие группы самовозгорающихся веществ:

- 1) растительные продукты, 2) древесина и древесный уголь,
- 3) сульфиды железа, 4) ископаемое топливо, 5) жиры и масла,
- 6) химические вещества и смеси.

§ 2. РАСТИТЕЛЬНЫЕ ПРОДУКТЫ

Растительные продукты: сено, солома, клевер, листья, солод, хмель и другие способны при определенных условиях самовозгораться. Имеется предположение, что хлопок-сырец также подвержен самовозгоранию.

Считают, что особенно подвержены самовозгоранию недосушенные растительные продукты, в которых продолжается жизнедеятельность растительных клеток.

Согласно бактериальной теории, наличие влаги и повышенные температуры за счет деятельности растительных клеток способствуют размножению имеющихся в растительных продуктах микроорганизмов. Вследствие плохой теплопроводности растительных продуктов, выделяющаяся теплота постепенно накапливается и температура повышается. Рост температуры, обусловленный жизнедеятельностью микроорганизмов, может достигнуть не более 70°. При этой температуре микроорганизмы погибают и не являются в дальнейшем источником выделения тепла. Однако процесс повышения температуры в растительных продуктах на этом не заканчивается. Некоторые органические соединения (пектиновые, белковые и другие вещества) распадаются уже при температуре 70° с образованием пористого угля, обладающего свойством поглощать (адсорбировать) пары и газы.

Способность углей — поглощать пары и газы — известна давно и широко используется в технике. Специально приготовленный и обладающий высокой поглощающей способностью уголь назы-

Т а б л и ц а 45

Адсорбция газов животным углем [5]

Наименование газа	Количество объемов газов, поглощаемых одним объемом угля при 20° С	Наименование газа	Количество объемов газов, поглощаемых одним объемом угля при 20° С
Сернистый газ	337,8	Углекислый газ	83,8
Хлор	304,5	Окись углерода	26,8
Аммиак	197	Кислород	25,4
Ацетилен	135,8	Азот	21,0
Этан	119,1	Водород	7,3

вается активированным. Такой уголь применяется в противогаязах для поглощения из вдыхаемого воздуха вредных примесей, в рекуперационных установках для улавливания паров легковоспламеняющихся жидкостей и для других целей. Поглощаемое углем количество паров и газов не одинаково. В табл. 45 приведены объемы паров и газов, поглощенных при 20° одним объемом животного угля.

Из табл. 45 видно, что уголь поглощает паров и газов в несколько раз больше своего объема. Поглощенные пары и газы на поверхности угля сильно уплотняются, при этом пары конденсируются.

Поглощение паров и газов сопровождается выделением теплоты, и в случае недостаточной теплоотдачи уголь может нагреваться.

Образующийся при разложении растительных продуктов уголь также обладает свойством нагреваться и поэтому является следующим, после микроорганизмов, источником выделения тепла. За счет тепла адсорбции температура в растительных продуктах повышается и достигает 100—130°. Повышение в них температуры до 100—130° вызывает распад новых соединений, образование пористого угля, и вследствие поглощения им паров и газов, новое повышение температуры. При достижении температуры 200° начинает разлагаться клетчатка, входящая в состав растительных продуктов.

В результате разложения клетчатки образуется уголь, способный интенсивно окисляться. За счет окисления угля температура в растительных продуктах поднимается до 250—300° и они самовозгораются. Процесс самовозгорания растительных продуктов протекает при наличии условий, способствующих созданию указанных температур.

Однако не всегда растительные продукты способны самовозгораться. В соломе и высушенном хлопке отсутствуют живые растительные клетки и питательная среда для развития большого количества микроорганизмов, поэтому в них не могут быстро развиваться процессы, подобные описанным выше. В других же продуктах имеются условия развития микроорганизмов, но температура процесса самонагревания не достигает высоких значений вследствие значительного содержания влаги.

§ 3. ДРЕВЕСИНА И ДРЕВЕСНЫЙ УГОЛЬ

Древесина не способна самовозгораться при нормальной и даже более высокой температуре, поэтому ее часто считают неспособной к самовозгоранию. Действительно, даже при нагревании древесины до температуры 100°, она не проявляет признаков самонагревания. Только при нагревании до 130—150° она начинает самонагреваться и при соответствующих условиях самовозгорается. Таким образом, процесс самовозгорания древесины про-

текает в интервале температур, близких к температуре ее самовоспламенения.

Поскольку температура начала самонагрева древесины лежит ниже температуры ее самовоспламенения, древесину следует отнести к группе самовозгорающихся веществ. Однако необходимо помнить, что при температурах производственных помещений древесина не представляет опасности самовозгорания, эта опасность появляется только при нагревании ее до температуры выше 130°.

Практика показывает, что самовозгорание древесины в открытых деревянных конструкциях не происходит из-за отсутствия соответствующих условий для накопления тепла. Обычно самовозгорание древесины происходит в скрытых деревянных конструкциях, долгое время подвергающихся нагреву до высокой температуры. В качестве примера можно указать на самовозгорание деревянных балок перекрытия, уложенных в стене близко к дымоходу.

Для выявления причин самовозгорания древесины проследим изменение ее физических свойств и химического состава при нагревании в присутствии воздуха.

Нагрев древесины до 110° безопасен и вполне допустим в процессе сушки или обработки ее. При этой температуре происходит полное высушивание древесины и частичное выделение легкокипящих смол, разложение древесины еще не наблюдается и химический состав ее остается без изменения. При температурах 110—150° происходит дальнейшее выделение смолы и отмечается

разложение нестойких соединений древесины. Цвет ее становится желтым. При дальнейшем нагревании древесины до 230° разложение ее усиливается и одновременно начинают протекать окислительные процессы. Выделяются газообразные продукты, среди которых большой процент H_2O и CO_2 . Древесина приобретает коричневый цвет, а с поверхности даже обугливается.

В результате разложения и окисления древесины химический состав ее изменяется. Происходит увеличение процента

углерода и уменьшение водорода и кислорода. Объемный вес древесины уменьшается, но объем ее остается постоянным. В связи с этим увеличивается пористость древесины и ее поверхность соприкосновения с воздухом. Табл. 46 показывает изменение веса угля против веса сухой древесины.

Таблица 46

Выход угля при различной температуре обжига

Температура обжига, °С	Выход угля в весовых процентах от сухой древесины
200	91,8
250	65,2
300	51,4

Начиная с 230—270°, в древесине происходит образование угля, способного поглощать газы и легко окисляться. Такой уголь не представляет чистый углерод, а состоит из углерода, водорода и кислорода. О составе образующегося при этих температурах угля можно судить по данным табл. 44.

Способность угля к окислению может привести при соответствующих условиях к самопроизвольному повышению температуры его и самовозгоранию. Необходимым для этого условием является концентрация в угле тепла, выделяющегося при окислении.

Если такое условие отсутствует, то для воспламенения угля необходимо нагревание его до температуры самовоспламенения.

Однако самовозгорание древесины может происходить при более низких температурах и по другой причине. Ранее было отмечено, что термическое разложение древесины начинается при температуре около 130°. Процесс разложения древесины является экзотермическим и при определенных условиях может служить причиной ее самовозгорания. Для этого необходимо, чтобы количество тепла, выделяющееся за счет реакции разложения древесины, превысило бы теплоотдачу в окружающую среду. Такие условия могут создаваться, когда деревянная балка уложена в кладку кирпичной стены рядом с дымоходом.

Совершенно иной процесс протекает в древесных опилках, сложенных большой массой. В практике отмечены случаи самонагревания древесных опилок и даже их самовозгорание. Проф. Б. Г. Тидеман [5] считает, что основной причиной самовозгорания опилок являются биологические процессы. Во влажных опилках зарождаются микроорганизмы, которые при условии концентрации теплоты быстро размножаются. Под действием микроорганизмов происходит разложение клетчатки и брожение образовавшихся продуктов. Жизнедеятельность микроорганизмов и брожение сопровождаются выделением тепла, которое нагревает опилки до 60—70°. Дальнейший процесс самовозгорания опилок протекает, вероятно, тем же путем, как и самовозгорание растительных продуктов.

Самовозгорание древесного угля происходит только в первый период времени после его изготовления.

Свежепрокаленный уголь обладает способностью адсорбировать кислород из воздуха и окисляться. Как первый, так и второй процессы протекают с выделением тепла и являются причиной самовозгорания угля.

Приготовленный древесный уголь, во избежание его самовоспламенения и горения, необходимо охлаждать без доступа к нему воздуха. Но даже охлажденный без доступа воздуха уголь способен самовозгораться, если он впоследствии соприкасается с воздухом и сложен в большие кучи. Происходит это потому, что способность угля к адсорбции и окислению сохраняется продолжительное время. В литературе приводится случай, когда

в куче угля высотой 2 м на третий день температура достигла 32°, через неделю 65°, а на тринадцатый день уголь самовозгорелся. Мелкий уголь быстрее самовозгорается, чем крупный. Эта зависимость видна из данных табл. 47, в которой приведены инициальные температуры древесного угля. Инициальной температурой угля называется та температура, при которой начинается интенсивный процесс его самонагревания.

Тонкий помол букового угля имеет более низкую температуру начала окисления и большую поверхность соприкосновения с воздухом, поэтому скорость окисления его выше, чем у угля грубого помола, и он самовозгорается при более низкой температуре.

Таблица 47

Инициальная температура букового угля в °С [5]

Степень измельчения угля	Инициальная температура	Температура самовоспламенения
● Грубый помол	110—120	186
Очень тонкий помол . .	95—100	170

Низкие температуры самовоспламенения букового угля, указанные в табл. 47, объясняются тем, что определение их велось в кислороде, а не в воздухе.

§ 4. СУЛЬФИДЫ ЖЕЛЕЗА

Сернистые соединения железа (сульфиды железа) обладают пирофорными свойствами. У некоторых пирофорных веществ способность к самовозгоранию проявляется при обычных температурах воздуха, у других же — при условии некоторого начального повышения температуры. Сульфиды железа относятся к первой группе пирофоров, поэтому они представляют наибольшую пожарную опасность.

Из сульфидов железа некоторые находятся в природе, в свободном состоянии, другие же образуются в ряде производств, в результате коррозии аппаратуры.

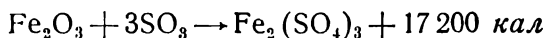
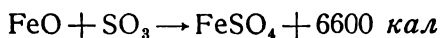
В природе встречается сульфид состава FeS_2 , называемый серным колчеданом или двусернистым железом. Серный колчедан кристаллизуется в виде двух форм кристаллов: кубической — пирит и ромбической — марказит. Как тот, так и другой виды встречаются в составе некоторых руд и ископаемых углей.

В производственных условиях сульфиды железа образуются в результате действия сероводорода на окислы железа. В этих случаях получают сульфиды FeS и Fe_2S_3 . Первый называется сернистым железом или сульфидом закиси железа, второй — сульфидом окиси железа. Образование этих сульфидов происхо-

дит в производствах: сернистых красителей, некоторых горючих газов, сероуглерода, нефтепродуктов и других веществ. Они представляют большую пожарную опасность, чем пирит, так как их самовозгорание чаще всего протекает в воздухе, смешанном с горючими парами и газами.

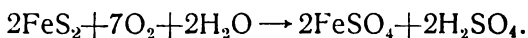
Основной причиной самовозгорания всех сульфидов является их способность окисляться кислородом воздуха. Пирит FeS_2 , находясь в земле совместно с каменным углем, железной и медной рудами, не самовозгорается, но, вступая в соприкосновение с воздухом, приобретает способность самовозгораться. Отмечены случаи самовозгорания пирита на сернокислотных заводах, в рудниках и на складах.

Окисление пирита кислородом воздуха сопровождается выделением тепла. Бричкин [29] приводит следующий ряд реакций, которые могут протекать в процессе самовозгорания пирита:



Все указанные реакции экзотермичны и при наличии условий для накопления теплоты ведут к самовозгоранию пирита.

Самовозгоранию пирита способствует влага. Предполагается, что реакция в этом случае протекает по следующему уравнению:



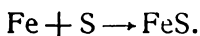
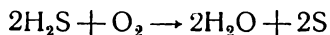
Образующийся железный купорос, увеличиваясь в объеме, вызывает растрескивание пирита и его измельчение, что благоприятствует процессу самовозгорания.

Большой интерес представляет самовозгорание сульфидов железа, образование которых происходит в емкостях для хранения нефтепродуктов, горючих газов и в аппаратуре различных технологических процессов.

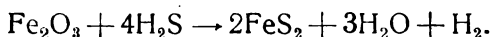
Сульфиды FeS и Fe_2S_3 получают в результате коррозии аппаратуры при взаимодействии сероводорода с железом или его сплавами.

В зависимости от температурных условий, процесс образования сульфидов железа протекает различно. Если температура в аппарате выше температуры диссоциации сероводорода, т. е. выше 310° , то образование сульфидов железа происходит при взаимодействии железа с элементарной серой, получившейся

в результате разложения сероводорода или других сернистых соединений. Элементарная сера может также получиться в результате окисления сероводорода, и тогда образование сернистого железа происходит согласно следующих реакций:

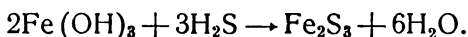


Следует отметить, что при указанных температурных условиях образуется, главным образом, сульфид закиси железа FeS. При температурах же ниже 310° процесс образования сульфидов железа отличается от изложенного. Основной реакцией при низких температурах является взаимодействие сероводорода с продуктами коррозии железа. Исследования [30] показывают, что в результате взаимодействия сероводорода с окисью железа при 300° получается двусернистое железо:

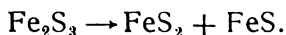


В результате действия сероводорода на гидрат окиси железа при температуре 100° получается, главным образом, сульфид окиси железа Fe₂S₃ с содержанием примерно 10% сернистого и двусернистого железа.

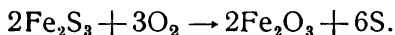
Согласно другим исследованиям эта же реакция при нормальной температуре протекает с образованием только сульфида окиси железа:



Следовательно, образование сульфида окиси железа Fe₂S₃ возможно только при сравнительно низких температурах. При высокой температуре он разлагается с образованием сернистого и двусернистого железа:



Из сульфидов железа, образующихся в заводской аппаратуре, наибольшими пирофорными свойствами обладает сульфид окиси железа Fe₂S₃. На воздухе он быстро окисляется по реакции:

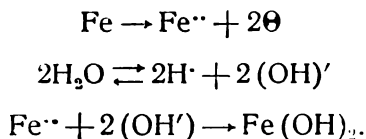


Эта же реакция протекает при регенерации очистной массы, применяемой в газовой промышленности для очистки газов от сероводорода, и часто является причиной самовозгорания массы, оставленной на воздухе.

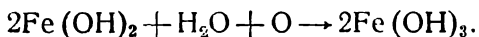
Из исследований Научно-исследовательского института по технике безопасности в нефтяной промышленности (ВНИИТБ) [30] следует, что образование сульфидов железа в производственной

аппаратуре происходит при действии сероводорода не на железо, а на продукты коррозии его. Механизм образования сульфидов железа при обыкновенной температуре и присутствии воздуха может протекать следующим образом.

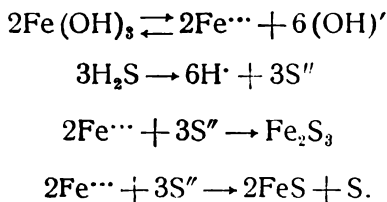
Пары воды, конденсируясь на поверхности аппаратуры, создают жидкую пленку, в которую вводятся ионы железа. Последние с водой образуют гидрат закиси железа:



Гидрат закиси железа, получившийся в результате указанного процесса, легко окисляется кислородом воздуха и переходит в гидрат окиси железа:



Гидрат окиси железа, взаимодействуя с сероводородом, образует сульфиды железа:



Получившиеся сульфиды железа при доступе воздуха легко окисляются с выделением теплоты, способной нагреть сульфиды до их самовоспламенения.

При проведении ряда опытов для проверки указанной схемы образования сульфидов и их активности наблюдалось, что в результате действия сероводорода на влажные железные опилки в течение 20 мин. температура повышалась крайне незначительно (с 24 до 26°). Последующее пропускание через них кислорода вело к понижению температуры до 21°. Многократные опыты дали те же результаты.

В следующих опытах железные опилки подвергались 28-часовому действию влажного воздуха с содержанием 0,02—0,1% сероводорода, после чего они были оставлены на воздухе в течение 72 часов во влажном состоянии. На образовавшуюся бурую массу действовали вначале сероводородом, а затем кислородом. Результаты опытов приведены в табл. 48. Из данных табл. 48 видно, что наличие продуктов коррозии способствовало образованию некоторого количества активного сульфида железа, так как при пропускании кислорода температура поднималась до 32°.

Изменение температуры в железных опилках

Наименование газа	Температура железных опилок в °С после пропускания газов в течение					
	2 мин.	4 мин.	6 мин.	8 мин.	10 мин.	12 мин.
Сероводород . . .	23	26	28	28	26	—
Кислород	—	25	27	32	32	31

Если сероводородом действовать на влажные окислы железа, то результат получается совершенно иной. В табл. 49 и 50 приведены результаты опытов с окислами железа при переменном действии на них сероводорода и кислорода или воздуха.

Таблица 49

Изменение температуры окислов железа при действии сероводорода и кислорода

Наименование газа	Температура окислов железа в °С после пропускания газов в течение					
	0 мин.	1 мин.	1,5 мин.	2 мин.	10 мин.	16 мин.
Сероводород . . .	—	—	—	26	73	69
Кислород	44	112	воспл.	—	—	—

Таблица 50

Изменение температуры окислов железа при действии сероводорода и воздуха

Наименование газа	Температура окислов железа в °С через							
	2 мин.	3 мин.	4 мин.	5 мин.	6 мин.	7 мин.	8 мин.	
Сероводород . . .	42	63	74	88	88	87	87	
Воздух	51	70	123	184	201	—	—	

Опыты показали, что: 1) активные сульфиды железа образуются при воздействии сероводорода на продукты коррозии железа; 2) скорость процесса самовозгорания зависит от скорости притока воздуха и активности сульфидов железа; 3) присутствие влаги ускоряет процесс образования сульфидов железа, но замедляет процесс их окисления. Мероприятиями по борьбе с образованием пиррофорного сульфида железа являются: антикорро-

зийное покрытие внутренней поверхности аппаратуры, очистка обрабатываемого или хранимого продукта от сероводорода и периодическая очистка поверхностей аппаратуры от продуктов коррозии.

Самовозгорание сульфидов железа обычно сопровождается только разогревом их до высокой температуры без появления пламени. Температура разогрева бывает настолько высокой, что соприкасающиеся с сульфидами горючие вещества самовоспламеняются. Такие явления наблюдаются при сливе нефтепродуктов из резервуаров, а также при опорожнении и вскрытии аппаратов с горючими жидкостями.

§ 5. ИСКОПАЕМЫЕ УГЛИ И ТОРФ

Ископаемые угли (бурый уголь, каменный уголь), будучи сложены в кучи или штабели, способны самонагреться, а при недостаточном удалении тепла и самовозгораться. Состав бурых и каменных углей очень сложен и разнообразен, поэтому изучение причин их самовозгорания весьма затруднено.

Из проведенных исследований, а также наблюдений за поведением углей при хранении, сделаны соответствующие выводы о причинах их самовозгорания и разработаны способы, предотвращающие это явление.

Самовозгорание ископаемых углей в отличие от самовозгорания древесины начинается при низких температурах, без нагрева извне.

Механизм процесса самовозгорания углей в достаточной мере еще не изучен, но основные причины выделения теплоты в углях известны и не вызывают сомнения. Этими причинами являются: а) окисление углей и б) адсорбция углем кислорода воздуха.

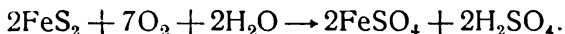
Первая причина — окисление углей — является основной в процессе самовозгорания; что подтверждается рядом исследований. Процесс окисления углей складывается из окисления серного колчедана и других сернистых соединений, а также окисления самой массы угля.

Сера в углях находится в виде органических соединений, сульфидов и сульфатов. Например, бурые угли большей частью содержат серу в виде органических соединений, а каменные угли — в виде серного колчедана.

Серный колчедан в углях встречается в виде пирита и марказита. Имея один и тот же состав, они различаются формой кристаллов, но как тому, так и другому виду приписывается определенная роль в самовозгорании углей.

Давно известно, что серный колчедан способен самоокисляться на воздухе и что при этом выделяется тепло. Один грамм серного колчедана при поглощении 1 см³ кислорода выделяет 4,3 кал [31]. Хотя такое количество тепла сравнительно невелико, но в практике отмечено много случаев самовозгорания пирита, лежащего в кучах.

Как указывалось, самовозгоранию пирита способствует влага. При наличии влаги реакция окисления его протекает по уравнению:



В пользу этой реакции говорят результаты исследований Научно-исследовательского института материалов НКПС [33], а также В. С. Крыма [34], которые показали, что при хранении углей количество сульфидной серы в них уменьшается, а сульфатной — увеличивается.

Изменение содержания серы в углях при их окислении видно из рис. 33.

Окисление серного колчедана играет второстепенную роль в процессе самовозгорания углей, и по высокому содержанию серы в углях нельзя еще судить о способности их самовозгораться. Имеются угли с малым содержанием пирита, но все же склонные к самовозгоранию, и, наоборот, угли, содержащие большое количество пирита, но не способные самовозгораться.

Вместе с тем окисление серного колчедана, не являясь основной причиной самовозгорания углей, во многом способствует протеканию этого процесса. Во-первых, при окислении пирита выделяется теплота, способствующая окислению самого угольного вещества. Во-вторых, переход серного колчедана при окислении

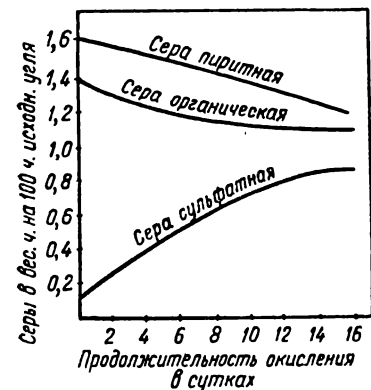


Рис. 33. Изменение содержания серы в углях при их окислении.

в сульфат способствует разрыхлению угля и обнажению новых поверхностей, не подверженных еще окислению. Разрыхление угля происходит вследствие увеличения объема сульфата, получающегося в результате окисления серного колчедана.

Как бы ни было велико содержание сернистых соединений в угле, оно не превышает 8%. Окисление такого количества сернистых соединений, если исключить возможность окисления угля, не может обеспечить его самовозгорание.

Одновременно с окислением серного колчедана протекает окисление самого угля и, в частности, содержащихся в нем неопредельных соединений. О наличии в угле неопредельных соединений судят по некоторым свойствам угля. Так, исследования показывают, что существует прямая зависимость между способностью угля к самовозгоранию и способностью присоединять галоиды и окисляться. Как известно, указанные свойства характерны для неопредельных соединений.

Скорость окисления угля, а следовательно, и скорость самовозгорания, зависят от начальной температуры угля, концентрации кислорода в окисляющей среде, измельченности угля и других факторов. Макаров и Орешко [35] изучали скорость окисления еманжелинского угля в зависимости от начальной температуры и концентрации кислорода в окисляющей среде. Опыты велись в адиабатических условиях, близких к естественным условиям самовозгорания угля.

На рис. 34 показано изменение скорости самовозгорания угля в зависимости от его начальной температуры. Скорость прохождения кислорода во всех опытах была постоянной.

Как и следовало ожидать, скорость самовозгорания угля растет с увеличением его начальной температуры. При начальной температуре 100° уголь в течение часа нагревается до 150°. Ниже температуры 50° окисление угля протекает крайне медленно, поэтому некоторые исследователи считают, что нагревание угля до 50° в процессе самовозгорания происходит только за счет адсорбции им паров или газов.

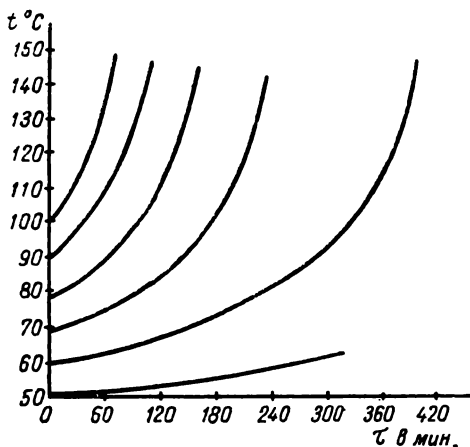


Рис. 34. Изменения скорости самовозгорания угля от изменения начальной температуры.

Скочинский и Макаров [36] исследовали кинетику сорбции кислорода тем же самым углем в зависимости от его начальной температуры. Полученные ими изотермы для двух температур приведены на рис. 35. Чем выше начальная температура угля, тем больше сорбируется им кислорода и, следовательно, быстрее протекает процесс самовозгорания. При этих же исследованиях выяснилось, что смачивание угля дистиллированной водой «активирует» его и придает способность к поглощению кислорода.

Зависимость скорости окисления угля от концентрации кислорода в окисляющей среде приведена на рис. 36. Увеличение концентрации кислорода ведет к ускорению самовозгорания угля. Так, в воздухе нагревание угля от 100 до 150° происходит в течение 4,5 часа, а в чистом кислороде — примерно в течение 1 часа. В этих опытах Орешко [37] исследовал не только скорость окисления угля, но и анализировал продукты окисления. На рис. 37 показаны графически результаты анализа продуктов окисления угля в воздухе. При нагревании угля до температуры 124—125° продуктами окисления являются только вода и дву-

окись углерода. Начиная с 125° , происходит выделение окиси углерода. Характерно, что при 125° происходит перелом кривых

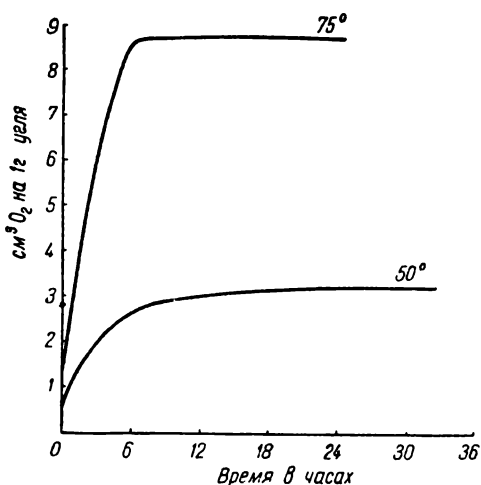


Рис. 35. Скорость поглощения углем кислорода при различной температуре.

образования воды и двуокиси углерода. Этот перелом указывает на изменение характера реакций окисления угля и ускорение образования продуктов окисления. Температура, соответствующая этому перелому, называется инициальной или критической температурой угля. Для большинства углей эта температура находится в пределах от 100 до 200° . Угли, имеющие инициальную температуру 100° , считаются опасными в пожарном отношении, а имеющие 200° — безопасными.

О способности угля к самовозгоранию можно судить по содержанию в нем углерода. Чем больше углерода содержит уголь, тем

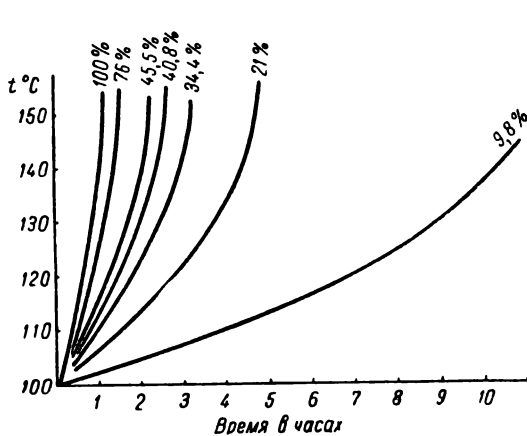


Рис. 36. Скорость самовозгорания угля в зависимости от концентрации кислорода.

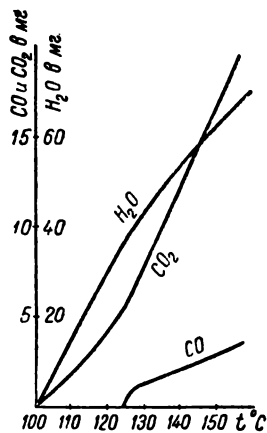


Рис. 37. Продукты окисления угля воздухом.

менее способен он к самовозгоранию. Так, антрацит, содержащий большой процент углерода, самовозгораться не способен.

Механизм окисления углей очень сложен и недостаточно изучен. Крым и Семенихин [38] при пропускании воздуха через уголь,

нагретый до 150°, обнаружили перекисные соединения и другие продукты окисления.

Количество выделяемого тепла в процессе окисления углей намного превышает выделение тепла при окислении находящегося в нем серного колчедана. Это обстоятельство и все ранее сказанное о процессе окисления углей говорят за то, что основной причиной самовозгорания угля является способность угольного вещества к окислению.

Второй причиной выделения тепла в углях является адсорбция ими паров и газов. Способность углей к адсорбции проявляется при низких температурах в начальный период самовозгорания.

Количество тепла, выделяемое в процессе адсорбции, при всех равных условиях зависит от природы поглощаемых паров и газов. При поглощении углекислого газа и паров воды тепла выделяется больше, чем при поглощении кислорода. Исходя из этого, были высказаны предположения [32], подтвержденные опытом, что главным источником выделения тепла в начальной стадии процесса самовозгорания углей является адсорбция паров воды. При поглощении из воздуха 0,01 г паров воды выделяется 5,4 кал тепла (скрытая теплота испарения). Выделение тепла за счет процесса адсорбции протекает вплоть до достижения 60—75°, после чего теплота выделяется за счет окисления углей.

Способность углей к адсорбции находится в прямой зависимости от их возраста. Чем моложе уголь, тем он больше содержит гигроскопической воды, заключенной в коллоидной фазе угля. Коллоиды же обладают свойством адсорбции, следовательно, более молодой уголь должен обладать большей адсорбционной способностью. В табл. 51 приведено содержание гигроскопической воды в различных углях. Из всех указанных углей меньшее количество влаги содержат тощие угли (марка Т), они же практически обладают большей устойчивостью против самовозгорания.

Как бы ни была развита у углей способность к адсорбции, это явление не может служить причиной повышения в них температуры до самовоспламенения. Это объясняется не только тем, что в процессе адсорбции выделяется меньше тепла, чем при окислении, но и тем, что способность угля к адсорбции зависит от температуры. При низких температурах уголь активно поглощает пары и газы, а при высокой температуре он их, наоборот, выделяет.

Таблица 51
Влажность углей

Наименование углей	Содержание влаги, %
Бурые угли	10—20
Молодые каменные	6
Газовые пламенные	4
Газовые	3
Коксовые	2
Тощие	1

В начальной стадии самовозгорания углей теплота адсорбции играет существенную роль, так как при низких температурах скорость окисления углей мала, но с повышением температуры скорость окисления углей и, следовательно, выделения тепла становится настолько значительной, что теплота адсорбции теряет свое значение.

Как известно, измельчение углей способствует процессу самовозгорания. Чем мельче уголь, тем большей поверхностью он обладает, следовательно, тем быстрее протекают процессы окисления и адсорбции и тем больше выделяется тепла в единицу времени.

Согласно норм хранения углей [39], все ископаемые угли по опасности самовозгорания делятся на две категории (табл. 52).

Т а б л и ц а 52

Характеристика ископаемых углей по способности их к самовозгоранию

Категория углей	Род углей	Характеристика углей по их подверженности самовозгоранию
А	Бурые и каменные угли за исключением марки Т	Опасные
Б	Антрацит и каменные угли марки Т	Устойчивые

Примечание. Смеси углей разных категорий относятся к категории А.

Самовозгорание углей зависит также от условий их хранения; если условия хранения не способствуют накоплению теплоты, то даже наиболее опасные угли категории А (см. табл. 52) не могут самовозгораться.

В качестве основных мероприятий для предотвращения самовозгорания углей при хранении нормами устанавливаются: а) ограничение высоты штабелей угля и б) уплотнение угля в штабелях с целью воспрепятствования проциркуновению в них воздуха.

Первое мероприятие не препятствует протеканию в штабеле угля процессов окисления и адсорбции, но предупреждает повышение в нем температуры путем обеспечения усиленной теплоотдачи.

Измерения температуры в самовозгорающемся штабеле угля показывают, что очаг самовозгорания всегда располагается ближе к середине штабеля. Расположение его по высоте штабеля зависит от величины теплоотдачи основанием штабеля и верхней поверхностью. Если теплоотдача основанием штабеля больше, чем верхней поверхностью, то очаг располагается ближе к последней,

и наоборот. Площадь штабеля на положение очага самовозгорания влияния не оказывает. При определенной высоте штабеля образование очага самовозгорания делается невозможным вследствие большой теплоотдачи. Безопасная высота штабелей для различного рода углей указана в ОСТ 90099—40.

Второе мероприятие, устанавливаемое нормами, предотвращает или, вернее, сводит к минимуму скорость процессов окисления и адсорбции в угле, что также исключает возможность повышения температуры в штабеле.

Торф, главным образом фрезерный, как и ископаемые угли, способен к самовозгоранию. Причинами самовозгорания его являются биологические и химические (окисление) процессы.

Процесс самовозгорания торфа разделяется на два периода: самонагревание и самовозгорание. Самонагревание торфа начинается при 10—18° и заканчивается [40] при 60—70°. Самовозгорание торфа начинается с 60° и заканчивается его самовоспламенением. Причиной самонагревания торфа служит зарождение и жизнедеятельность микроорганизмов, которые могут развиваться в торфе при температуре 10—18° и погибают при 60—70°.

Питательной средой для микроорганизмов служат углеводы торфа.

Процесс окисления в торфе начинается впервые при 60°, поэтому первый период — самонагревание — должен обязательно предшествовать самовозгоранию торфа.

По данным Института торфа, к веществам, обуславливающим окисление торфа, относятся преимущественно соли железа гуминовых кислот. Искусственное нагревание также вызывает рост гуминовых веществ и, следовательно, возможность окисления торфа при относительно низких температурах. Так, если торф нагреется от какого-либо источника тепла до 120—140°, он начнет обугливаться и может самовозгореться.

Способность ископаемых углей и торфа к самовозгоранию определяется на приборе, изображенном на рис. 38. Прибор состоит из трех основных частей: стеклянного сосуда 1, латунного патрона 2 и масляной бани. Испытания проводятся следующим образом.

В патрон 2 загружается 5—6 г угля, измельченного и просеянного через сито с 144 отверстиями на 1 см².

Патрон с термометром для измерения температуры угля помещают в сосуд 1, где он своей нижней пришлифованной частью плотно соединяется со стенками сосуда. После установки патрона стеклянный сосуд 1 закрывают крышкой 3, через которую выводится термометр, находящийся в патроне 2. Закрытый сосуд 1 погружают в масляную баню. Первоначально производят сушку угля, для чего масляную баню нагревают до 150°, а через прибор пропускают углекислый газ со скоростью 3 л в час. Углекислый газ нагревается в змеевике и затем нагретый проходит через уголь. Когда термометр в патроне покажет температуру 110°,

уголь сушат еще 15 мин., после чего устанавливают температуру на желаемом уровне. Установив температуру, вытесняют кислород углекислый газ и затем продолжают пропускать его со скоростью 3 л в час. Поддерживая температуру бани постоянной, производят замер температуры угля через каждые 5 мин., и по полученным данным строят кривую. Для углей, способных к самовозгоранию, кривая поднимается быстро вверх (рис. 39), а для углей, не способных самовозгораться, она располагается горизонтально. Для нахождения инициальной температуры угля опыты проводят при температурах 100; 135 и

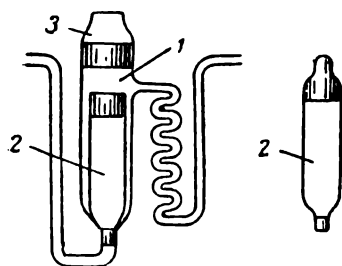


Рис. 38. Прибор для определения способности каменных углей к самовозгоранию.

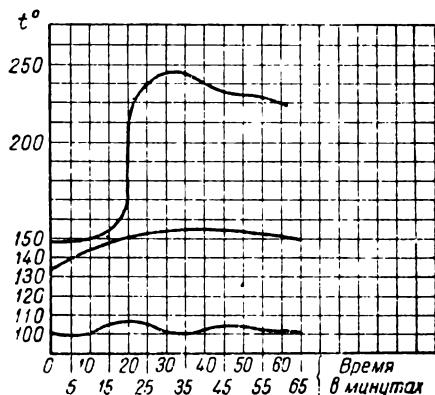


Рис. 39. Изменение температуры угля в приборе.

150°. У угля, кривые изменения температуры которого изображены на рис. 39, инициальная температура равна 150°. В опытах при температуре 100 и 135° этот уголь имел незначительное повышение температуры.

§ 6. МАСЛА И ЖИРЫ

Наибольшей способностью к самовозгоранию обладают растительные масла, меньшей — животные и совершенно не обладают этой способностью минеральные масла — продукты переработки нефти. Имеющиеся случаи самовозгорания концов и тряпок, смоченных минеральными маслами, объясняются, повидимому, содержанием в них примеси растительных масел.

Растительные и животные масла не способны самовозгораться, если они находятся в сосуде или даже разлиты на поверхности тонким слоем. Самовозгорание может наступить, если маслу придать очень большую поверхность. Такой поверхностью обладают измельченные или волокнистые материалы: тряпки, веревки, пакля, рогожа, вата, шерсть, опилки, сажа и др. Будучи пропитаны маслом, они способствуют его самовозгоранию.

При смачивании измельченных или волокнистых материалов маслом, оно распределяется по поверхности и, находясь в сопри-

косновении с воздухом, начинает окисляться. Одновременно с окислением в масле происходит процесс полимеризации, т. е. соединения нескольких молекул в одну. Как первый, так и второй процессы сопровождаются значительным выделением тепла. Если выделяемое тепло не рассеивается, то температура в промасленном материале поднимается и может достигнуть температуры самовоспламенения.

Для самовозгорания масел необходимы:

- 1) большая поверхность окисления;
- 2) содержание в волокнистом материале определенного количества масла;
- 3) малая теплопроводность промасленного материала.

Размеры поверхности окисления для процесса самовозгорания масел имеют очень большое значение. Чем больше поверхность окисления масла, тем больше скорость тепловыделения и, следовательно, тем больше скорость поднятия температуры в промасленном материале. Возможность самовозгорания в этом случае наиболее вероятна, и оно наступает через меньший промежуток времени.

Самовозгорание промасленного материала происходит только при определенном содержании в нем масла. При малом содержании масла скорость тепловыделения меньше теплоотдачи и самовозгорание не происходит. Увеличение содержания масла в промасливаемом материале увеличивает скорость тепловыделения. При некотором содержании масла скорость тепловыделения становится равной и начинает превышать теплоотдачу, в результате реакция окисления масла ускоряется и происходит его самовозгорание.

При значительном содержании масла скорость тепловыделения опять становится меньше теплоотдачи и самовозгорания не происходит. Прекращение самовозгорания при большом содержании масла объясняется тем, что поры в промасленном материале закрываются маслом, волокна слипаются и поверхность окисления сокращается.

Если волокнистый материал пропитан достаточным количеством масла, то самовозгорание его может произойти только при наличии условий для накопления тепла. Обычно самовозгорание тряпок, концов, пакли и подобных им промасленных материалов происходит, если они сложены в кучу. Если же промасленный материал распределен тонким слоем по большой поверхности, то самовозгорания не происходит вследствие значительной теплоотдачи.

Известны случаи самовозгорания клеенки, вынутой из сушилки и смотанной в рулон. В сушилке, где температура была много выше, чем в производственном помещении, клеенка не самовозгоралась, так как не было соответствующих условий для аккумуляции тепла; когда же клеенка была смотана в рулон, эти условия появились и она самовозгорелась. Наблюдались случаи самовоз-

горения противоопричных костюмов, сложенных после того, как они были вынуты из сушилки. Промасленные рукавицы при сушке в сушилке также самовозгорались, причем очаг самовозгорания всегда был расположен у основания большого пальца рукавицы. Избежать самовозгорания промасленных материалов можно путем обеспечения отвода от них тепла.

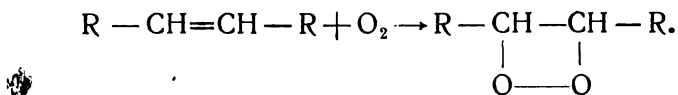
Способность масел к окислению объясняется наличием в них непредельных соединений. В льняном масле непредельных соединений содержится около 75—85%, в подсолнечном — около 85%, в хлопковом — около 45%.

Однако на процесс самовозгорания влияет не только количество непредельных соединений, но и их состав и строение. Растительные и животные жиры представляют сложную смесь глицеридов предельных и непредельных жирных кислот.

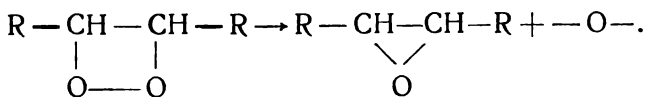
Глицериды предельных кислот — твердые вещества, а непредельных кислот — жидкие вещества. Поскольку животные и растительные масла являются жидкостями, следовательно, в них содержится значительное количество глицеридов непредельных кислот. Из непредельных кислот в маслах присутствуют: олеиновая $C_{17}H_{33}COOH$, линолевая $C_{17}H_{31}COOH$, линоленовая $C_{17}H_{29}COOH$ и другие.

Вследствие наличия двойных связей непредельные кислоты нестойки, легко окисляются и склонны к реакциям присоединения. Наиболее характерными свойствами непредельных кислот являются: а) способность к реакциям окисления, б) способность к реакциям полимеризации.

Окисление непредельных кислот происходит, даже на воздухе, при нормальной температуре помещений. Наиболее вероятно, что окисление масла протекает с образованием перекисей, которые ускоряют этот процесс. Согласно теории академика А. Н. Баха, непредельные соединения, обладая большой свободной энергией, активируют кислород и последний вступает с ними в соединение по месту двойных связей:



Образующиеся перекиси обладают свойством легко отдавать кислород другим веществам, способным окисляться:



Таким образом, даже трудно окисляющиеся соединения масел окисляются атомарным кислородом.

Присутствие перекисей в льняном масле, при окислении его на воздухе, было обнаружено Орловым [66] и другими исследо-

Иодные числа для различных масел и жиров приведены в табл. 53.

Т а б л и ц а 53

Иодные числа жиров и масел

Наименование	Удельный вес при 15°С	Иодное число
М а с л а		
Льняное	0,93—0,927	170—200
Перилловое	0,928—0,934	180—206
Соевое	0,924—0,929	142—162
Ореховое	0,925—0,926	140—160
Маковое	0,924—0,927	Не ниже 150
Конопляное	0,925—0,933	145—166
Древесное	0,936—0,944	154—176
Подсолнечное	0,92—0,926	119—114
Хлопковое	0,92—0,93	101—116
Горчичное	0,912—0,920	96—108
Касторовое	0,95—0,97	82—88
Ж и р ы		
Тресковый	0,925—0,928	152—160
Тюлений	0,925—0,933	122—162
Дельфиний	0,926—0,930	99—127
Моржовый	0,926	168
Саломас технический	—	70—80
Олеиновая кислота, техническая	—	80—115

Из наиболее употребляемых масел самым большим иодным числом обладает льняное. Волокнистые материалы, промасленные льняным маслом, при всех прочих равных условиях самовозгораются быстрее, чем промасленные другими маслами.

Льняное масло относится к высыхающим маслам и применяется для приготовления олифы и лаков. Высыхание их объясняется также способностью окисляться и полимеризоваться. Олифа, приготовленная из льняного масла, обладает способностью к самовозгоранию, хотя ее иодное число меньше, чем у льняного масла.

При варке олифы иодное число масла резко изменяется. Чем дольше варится олифа и чем выше температура варки, тем ниже ее иодное число. У обыкновенной малярной олифы иодное число 150—180, у густой олифы оно падает до 90. Однако способность олифы к самовозгоранию иногда больше, чем у льняного масла. Объясняется это тем, что в олифу вводится сиккатив, ускоряющий ее высыхание, т. е. окисление и полимеризацию. Когда олифой смочены волокнистые материалы, то сиккатив, ускоряя про-

цесс окисления масла, тем самым ускоряет процесс его самовозгорания.

Искусственные олифы, представляющие собой смеси льняного масла с слабо высыхающими или даже минеральными маслами, имеют небольшое иодное число и обладают слабой способностью к самовозгоранию, а иногда совершенно не способны самовозгораться.

Рыбьи жиры и жиры морских животных, хотя и имеют высокое иодное число, но обладают незначительной способностью к самовозгоранию из-за наличия в них продуктов, замедляющих процесс окисления.

Кроме определения иодного числа, способность масел к самовозгоранию определяется на специальном приборе. Прибор (рис. 40) состоит из цилиндрического сосуда, имеющего двойные стенки. В пространство между двойными стенками наливают воду, которая служит баней для подогрева промасленной ваты. Во внутренний цилиндр сосуда помещают промасленную вату, уложенную в сетчатый цилиндр. Температура ваты измеряется термометром, установленным в крышке прибора. Для циркуляции воздуха в вате крышка, закрывающая сосуд, имеет две трубки. По трубке, опускающейся до дна, воздух входит в сосуд, а по трубке, поднимающейся выше крышки, выходит из сосуда.

Воду в приборе нагревают до температуры кипения и поддерживают эту температуру в течение всего опыта. Через некоторое время после начала кипения воды температура в вате достигает также 100° . Если при дальнейшем нагревании температура ваты поднимается выше 100° , то масло считается способным к самовозгоранию. Если же температура ваты не поднимается выше 100° при нагревании ее в течение часа, то масло считается неспособным к самовозгоранию.

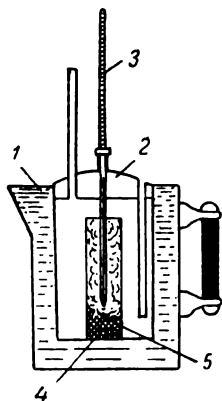


Рис. 40. Прибор для определения способности масел к самовозгоранию (см. стр. 259).

§ 7. ХИМИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА И СМЕСИ

Некоторые химические вещества способны самовозгораться либо при соприкосновении с воздухом, либо в смеси друг с другом. Эти вещества при хранении, транспортировке, получении их и обращении с ними могут вызвать пожар или взрыв.

Наличие у ряда таких веществ аналогичных свойств позволяет классифицировать их и объединять в отдельные группы.

По способности химических веществ самовозгораться их можно разбить на три группы:

1) вещества, самовозгорающиеся от воздействия на них воздуха;

2) вещества, вызывающие горение при действии на них воды;

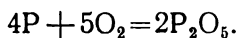
3) вещества, самовозгорающиеся при смешении друг с другом.

Вещества, самовозгорающиеся от воздействия на них воздуха. К этой группе веществ можно отнести: фосфор белый (желтый), фосфористый водород, водородистый кремний, цинковую пыль, алюминиевую пудру, карбиды щелочных металлов, сернистые металлы, металлы — рубидий и цезий, арсины, стибины, фосфины и др.

Все эти вещества способны окисляться на воздухе с выделением тепла, за счет которого реакция ускоряется до самовоспламенения. Некоторые из перечисленных веществ способны самовозгораться очень быстро после соприкосновения с воздухом, другие же через длительный промежуток времени.

Рассмотрим свойства и причины самовозгорания веществ, входящих в первую группу.

Фосфор белый (желтый) имеет температуру самовоспламенения 45—60°. На воздухе интенсивно окисляется, вследствие чего быстро нагревается до температуры самовоспламенения и загорается с образованием белого дыма:



В воде фосфор не растворяется, поэтому его хранят под водой в закрытой посуде. В органических и других растворителях за исключением сероуглерода он растворяется плохо. В сероуглероде фосфор растворяется в любом соотношении. Такой раствор применялся в качестве зажигательного вещества. При смачивании им горючих веществ происходит испарение сероуглерода; остающийся на поверхности тонкий слой фосфора быстро окисляется и самовозгорается. В зависимости от концентрации раствора, смоченные им вещества самовозгораются через различные промежутки времени. Резать фосфор следует под водой, так как на воздухе он может воспламениться от теплоты трения. Белый фосфор очень ядовит.

Некоторые металлы, металлические порошки, пудры способны самовозгораться на воздухе за счет реакции окисления. Из металлов в компактном состоянии этой способностью обладают рубидий и цезий. Алюминий и цинк, будучи превращены в порошок или пудру, также способны самовозгораться на воздухе.

Как показали опыты [43], основной причиной самовозгорания алюминиевой пудры является окисление. Влага способствует самовозгоранию пудры, поэтому во влажном воздухе самовозгорание ее наступает раньше, чем в сухом. Приготавливают алюминиевую пудру в среде инертного газа. Чтобы предотвратить самовозгорание пудры, ее после приготовления перетирают с жирами, пленка которых предохраняет пудру от окисления. Цинковую

пыль и алюминиевый порошок хранят в герметически закрытых металлических банках.

Карбиды щелочных металлов K_2C_2 , Na_2C_2 , Li_2C_2 самовозгораются на воздухе и даже в атмосфере CO_2 и SO_2 . Органические соединения, содержащие мышьяк, сурьму, фосфор (производные AsH_3 , SbH_3 и PH_3), на воздухе самовозгораются. Этим же свойством обладают аммиакаты щелочно-земельных металлов $Ca(NH_3)_6$, $Sr(NH_3)_6$ и $Ba(NH_3)_6$.

Сернистые металлы обладают способностью окисляться на воздухе и самовозгораться. Самовозгорание сульфидов железа было рассмотрено в § 4 этой главы. Здесь следует указать, что, кроме сульфидов железа, этой способностью (при благоприятных условиях) обладают сернистый калий K_2S и сернистый кальций CaS . Сернистый барий BaS и сернистый натрий Na_2S способны самонагреваться, будучи во влажном состоянии.

Сажа способна к самовозгоранию в первый период после ее получения. Остывшая сажа обладает свойствами адсорбировать кислород воздуха и окисляться, но эти свойства через некоторое время исчезают и сажа становится неспособной к самовозгоранию.

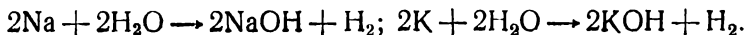
Применяемый в качестве антидетонатора пентакарбонил железа $[Fe(CO)_5]$ при хранении на свету разлагается с отщеплением CO и образованием желтых кристаллов $Fe_2(CO)_3$. Последние способны самовозгораться на воздухе и служат причиной воспламенения антидетонатора.

Диэтиловый эфир при длительном соприкосновении с воздухом на свету способен образовывать перекись диэтила $(C_2H_5)_2O_2$, которая при ударе или нагревании до 75° разлагается со взрывом и воспламеняет эфир.

Вещества, вызывающие горение при действии на них воды. К этой группе относятся вещества: калий, натрий, рубидий, цезий, карбид кальция и карбиды щелочных металлов, гидриды щелочных и щелочно-земельных металлов, фосфористые кальций и натрий, силаны, гашеная известь, гидросульфит натрия и другие.

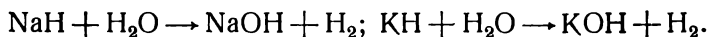
Все эти вещества энергично соединяются с водой и при взаимодействии выделяют горючие газы, которые, будучи нагреты за счет теплоты реакции, самовозгораются. Поскольку в воздухе имеется влага, вещества этой группы надо хранить под керосином, минеральным маслом или в закрытой герметически таре.

Щелочные металлы: калий, натрий, рубидий и цезий взаимодействуют с водой. Реакция сопровождается выделением водорода и значительного количества тепла. Выделяющийся водород самовоспламеняется и горит совместно с металлом, отчего пламя окрашивается при горении калия в оранжевый цвет, а натрия — в желтый цвет:



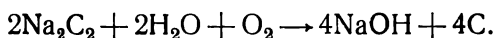
Водород воспламеняется только в том случае, если кусок металла по объему больше горошины (особенно для натрия). Взаимодействие указанных металлов с водой иногда сопровождается взрывом с разбрызгиванием расплавленного металла. Из указанных металлов наибольшей активностью обладают рубидий, цезий и калий.

Точно так же ведут себя гидриды щелочных и щелочно-земельных металлов: водородистый калий KH , водородистый натрий NaN , водородистый кальций CaH_2 (при небольшом количестве воды):

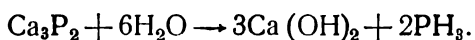


Выделяющийся при этих реакциях водород также самовоспламеняется за счет выделяющегося при реакции тепла.

При взаимодействии карбида кальция с небольшим количеством воды выделяется такое количество тепла, что, при наличии воздуха, образующийся ацетилен самовоспламеняется. При большом количестве воды этого не происходит. Карбиды щелочных металлов Na_2C_2 , K_2C_2 и другие при соприкосновении с водой взрываются, причем металлы сгорают, а углерод выделяется в свободном состоянии:

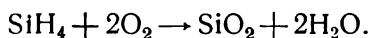
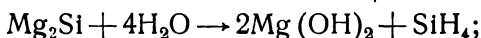


Фосфористый кальций Ca_3P_2 при взаимодействии с водой образует фосфористый водород:



Фосфористый водород PH_3 является горючим газом, но самовозгораться не способен. Совместно с PH_3 выделяется некоторое количество жидкого фосфористого водорода P_2H_4 , способного самовозгораться на воздухе и могущего явиться причиной воспламенения PH_3 . Фосфористый кальций может присутствовать в карбиде кальция и являться косвенной причиной воспламенения ацетилена, полученного из этого карбида кальция. Произведенные исследования показали, что для воспламенения ацетилена необходимо, чтобы в нем было до 50% фосфористого или кремнистого водорода. Обычно получаемый из карбида кальция ацетилен подвергается очистке от фосфористого водорода.

Силаны, т. е. соединения кремния с различными металлами Mg_2Si , Fe_2Si и другие, при действии воды выделяют водородистый кремний, самовозгорающийся на воздухе:



Перекись бария и перекись натрия, хотя и взаимодействуют с водой, но горючих газов не выделяют и горение при этом не

возникает. Оно может возникнуть, если перекиси смешаны или соприкасаются с горючими веществами.

Вещества, самовозгорающиеся при смешении друг с другом. В эту группу веществ входят газообразные, жидкие и твердые окислители: кислород сжатый, хлор, бром, фтор, азотная кислота, перекись натрия и бария, марганцевокислый калий, хромовый ангидрид, двуокись свинца, селитры, хлораты, перхлораты, хлорная известь и др.

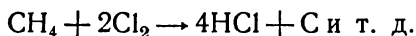
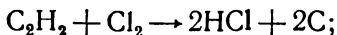
Перечисленные окислители, в большинстве случаев, вызывают самовозгорание органических веществ при смешении или соприкосновении. Некоторые из смесей окислителей с горючими веществами способны самовозгораться только при действии на них серной или азотной кислоты или при ударе и слабом нагревании.

Самовозгорание веществ на воздухе было рассмотрено выше. Следует, однако, отметить, что сжатый кислород в ряде случаев способен вызывать самовозгорание таких веществ, которые не самовозгораются на воздухе или даже в кислороде при нормальном давлении. Так, например, происходит самовозгорание масла, попадающего на арматуру кислородных баллонов.

Другими сильными окислителями являются галоиды. Хлор, бром, фтор и иод чрезвычайно активно соединяются с рядом веществ, причем реакция сопровождается выделением большого количества тепла и вещества самовозгораются.

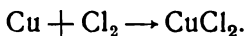
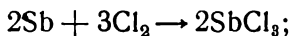
Ацетилен, водород, метан и этилен в смеси с хлором самовозгораются на солнечном свете или от света горящего магния.

Если указанные газы присутствуют в момент выделения хлора из какого-либо вещества, то воспламенение их происходит даже в темноте:



Горение органических соединений в хлоре сопровождается выделением свободного углерода в виде копоти.

Порошок сурьмы и медная фольга самовозгораются в хлоре при нормальной температуре:



Калий, натрий, железо (вата), цинк, магний, алюминий (в виде проволоки) и другие металлы самовозгораются в хлоре, будучи немного нагретыми.

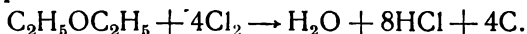
Так же, как хлор, действуют на них фтор и бром.

Хранить хлор и другие галоиды нельзя совместно с легковоспламеняющимися жидкостями. Известно, что скипидар самовозгорается в хлоре, будучи распределен в каком-либо пористом веществе (бумага, тряпка, вата):

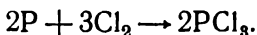


Самовозгорание скипидара в хлоре объясняется, вероятно, наличием в нем двойных связей.

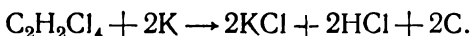
Пары диэтилового эфира могут также самовозгораться в атмосфере хлора:



Красный фосфор, имеющий температуру самовоспламенения 240—260°, моментально самовозгорается при соприкосновении с хлором или бромом:

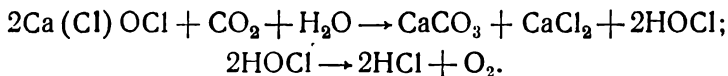


Не только галоиды в свободном состоянии, но и их соединения крайне энергично вступают в реакцию с некоторыми металлами. Если поместить в пробирку с четыреххлористым этаном $C_2H_2Cl_4$ металлический калий, то произойдет взрыв



Четыреххлористый углерод CCl_4 и четырехбромистый углерод CBr_4 дают со щелочными металлами взрыв при нагревании смеси до 65—70°.

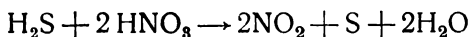
Были случаи [44] самовозгорания деревянных бочек с хлорной известью. Хлорная известь $Ca(Cl)OCl$ при действии воздуха, содержащего влагу и углекислый газ, образует хлорноватистую кислоту, которая нестойка и в присутствии горючих веществ распадается с образованием кислорода:



Образующийся кислород, вероятно, способствует самовозгоранию деревянных бочек.

Азотная кислота также может вызвать самовозгорание органических веществ. Стружки, солома, сено, будучи облиты азотной кислотой, самовозгораются.

Сероводород самовозгорается при соприкосновении с дымящей азотной кислотой. Реакция протекает по уравнению:



и сопровождается слабым взрывом.

Скипидар самовозгорается в дымящей азотной кислоте.

Сильным окислителем является перекись натрия Na_2O_2 , образующаяся обычно при горении металлического натрия на воздухе. Легко воспламеняющиеся и горючие жидкости, смешивающиеся с водой, например метиловый спирт, ацетон, глицерин и другие, самовозгораются в смеси с перекисью натрия. Очевидно, началом реакции служит взаимодействие воды с перекисью натрия и выделение при этом атомарного кислорода и теплоты:

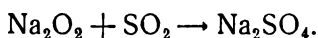


Атомарный кислород в момент выделения окисляет горючую жидкость и последняя самовозгорается.

Концентрированная уксусная кислота также самовозгорается в смеси с перекисью натрия. Реакция протекает в виде взрыва с образованием пламени.

Горючие твердые вещества в измельченном состоянии способны в смеси с перекисью натрия самовозгораться на влажном воздухе. Порошок алюминия, опилки, уголь, сера и другие вещества в смеси с перекисью натрия моментально самовозгораются от попадания на них капли воды.

Сернистый газ SO_2 так интенсивно реагирует с перекисью натрия, что последняя накаляется до свечения. Реакция сопровождается разлетанием искр:



Хотя пламя при этой реакции не образуется, но накаленная реагирующая масса может воспламенить находящиеся близко горючие вещества.

Следующим сильным окислителем является перманганат калия KMnO_4 . Смеси перманганата калия с твердыми горючими веществами крайне опасны. Они самовозгораются от действия концентрированных серной и азотной кислот, а также от удара и трения. Считают [44], что эти смеси по чувствительности к удару и трению стоят между смесями с хлоратами (KClO_3) и перхлоратами (KClO_4). Перманганат калия в смеси с NH_4NO_3 образует очень чувствительный перманганат аммония NH_4MnO_4 , взрывающийся при 130° и ударе гири весом 2 кг, падающей с высоты 5 см.

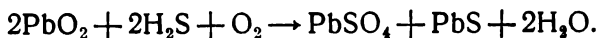
Глицерин $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ и этиленгликоль $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ самовозгораются в смеси с перманганатом калия через 1—2 минуты после смешения.

Другие спирты (этиловый и метиловый) способностью самовозгораться в смеси с KMnO_4 не обладают.

Сильным окислителем также является хромовый ангидрид CrO_3 . Метиловый, этиловый спирты и уксусная кислота самовозгораются со взрывом при соприкосновении с хромовым ангидридом:

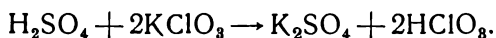


Сухая окись свинца PbO_2 может воспламенить сероводород. Первоначально при действии струи сероводорода на двуокись свинца происходит разогрев ее до свечения, после чего воспламеняется сероводород:

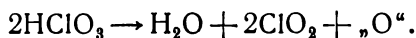


Такие окислители, как селитры, хлораты, перхлораты, перманганаты опасны, если они находятся в смеси с горючими ве-

ществами. Смеси этих веществ, кроме того, что они могут взрываться от удара и нагревания, способны самовозгораться при действии на них серной или азотной кислот. Причиной самовозгорания таких смесей является выделение кислорода под действием кислот. При действии серной кислоты на бертолетову соль происходит следующая реакция:



Хлорноватая кислота не существует в свободном состоянии, она моментально распадается по реакции:



Как атомный кислород, так и двуокись хлора окисляют все органические вещества до их самовоспламенения.

ГЛАВА X

УПРУГОСТЬ ПАРА И СКОРОСТЬ ИСПАРЕНИЯ

§ 1. НАСЫЩЕННЫЙ ПАР

Переход вещества из жидкого состояния в парообразное может происходить не только при повышенной температуре, но и при нормальной, и даже много ниже ее. Так, легкие сорта бензинов переходят в парообразное состояние при очень низких температурах. Некоторые из них, даже при температуре порядка -50° , образуют взрывчатые концентрации паров с воздухом.

Если переход жидкости в парообразное состояние происходит только с ее свободной поверхности, то такое явление называется испарением. С этим явлением часто приходится встречаться на складах легковоспламеняющихся жидкостей, а также в ряде связанных с их получением и применением технологических процессов.

При испарении жидкости в открытом сосуде молекулы пара благодаря диффузии уходят в воздушное пространство и рассеиваются в нем. Вместо ушедших молекул появляются вновь испарившиеся, и так происходит до тех пор, пока вся жидкость не испарится.

При испарении жидкости в закрытом сосуде пар скапливается над жидкостью, и молекулы его, обладая кинетической энергией, оказывают давление на стенки сосуда и на поверхность жидкости. Это давление принято называть упругостью пара.

Испарение жидкости в закрытом сосуде прекращается через некоторый промежуток времени после начала испарения. Пределом испарения является достижение подвижного равновесия между испаряющимися и оседающими обратно в жидкость молекулами.

Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, из которой он образовался, называется насыщенным. Упругость насыщенного пара является максимальной при данной температуре. Она зависит от соотношения кинетической энергии молекул и величины энергии, необходимой для испарения молекулы из жидкости в пар. Первая из этих величин определяется температурой жидкости, а вторая — молекулярной теплотой ее испарения. Каждой

температуре жидкости соответствует своя упругость насыщенного пара, причем, чем температура выше, тем больше упругость пара, и наоборот. Если из сосуда удалить часть насыщенного пара, то жидкость начнет снова испаряться до тех пор, пока не установится равновесие и упругость пара не станет прежней. Такое же явление будет происходить, если увеличить объем насыщенного пара путем увеличения объема сосуда над поверхностью жидкости. Температура жидкости во всех случаях должна оставаться постоянной.

Если же в сосуд с насыщенным паром ввести некоторое количество пара той же жидкости, то упругость пара в сосуде повысится, что приведет к его конденсации. Это будет происходить до тех пор, пока не установится прежняя упругость пара. Аналогичное явление будет наблюдаться, если уменьшать объем насыщенного пара, т. е. сжимать его.

Пар, имеющий температуру, одинаковую с насыщенным паром, но меньшую упругость, называется ненасыщенным или перегретым паром. В помещениях, где хранятся, получают или перерабатываются легковоспламеняющиеся жидкости, как правило, мы сталкиваемся с наличием в воздухе ненасыщенного пара. В резервуарах же, цистернах, аппаратах с жидкостями чаще всего имеется насыщенный пар.

Знание упругости насыщенного пара жидкости позволяет определять степень пожарной опасности ее при различной температуре. Упругость пара жидкости дает возможность рассчитывать концентрацию паров в хранилищах и аппаратах, определять теоретически температуру вспышки и пределы взрыва. В табл. 54 приведена упругость насыщенного пара некоторых легковоспламеняющихся жидкостей.

§ 2. МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ УПРУГОСТИ ПАРА

Известно несколько методов расчета упругости насыщенного пара, но, в основном, их можно разделить на две группы: методы абсолютного расчета, выражающие зависимость упругости пара жидкости от температуры, и методы относительного расчета, выражающие упругость пара одной жидкости через упругость пара другой, для которой эта температурная зависимость достаточно хорошо известна.

Из формул метода относительного расчета мы рассмотрим две формулы. Пользуясь данными табл. 54, построим график, который бы выражал зависимости между температурами кипения двух веществ, например метилового спирта и ацетона, при одинаковых для обоих веществ давлениях. На оси абсцисс будем откладывать температуру кипения ацетона, а на оси ординат — метилового спирта при одинаковых давлениях. Если эти точки соединим, то получим кривую линию, близкую к прямой (рис. 41).

Упругость пара жидкостей в мм рт. ст.

Наименование жидкостей	Температура, в °C								
	-30°	-20°	-10°	0°	10°	20°	30°	40°	50°
Амиловый спирт	—	—	—	0,6	1,33	2,77	5,54	10,57	19,36
Ацетон	11,2	—	38,7	63,33	110,32	184	280,0	419,3	608,81
Бутиловый спирт	—	—	—	—	2,03	4,71	9,2	17,9	33,1
Бензол	3,59	7,43	14,63	26,6	44,75	74,8	118,4	181,5	268,7
Бутилацетат . .	—	—	3,6	7,0	13,9	25,0	42,7	70,9	—
Бакинский авиабензин	—	—	—	88	114	154	210	283	377
Грозненский авиабензин	—	—	—	132	156	188	266	372	512
Грозненский автобензин	—	—	—	40	50	70	98	136	180
Крекинг-автобензин	—	—	—	60	84	108	144	197	276
Метиловый спирт	—	6,27	13,47	26,82	50,18	88,67	150,0	243,5	381,7
Метилацетат . .	—	19,0	35,15	62,1	104,8	169,8	265	—	—
Пропиловый спирт	—	—	—	3,27	7,14	14,5	27,8	50,8	88,5
Сероуглерод . . .	22,0	48,48	81,0	131,98	203,0	301,8	437,0	617,0	856,7
Скипидар	—	—	—	2,07	2,94	4,45	6,87	10,8	16,98
Толуол	0,73	1,74	3,42	6,67	12,7	22,3	37,2	59,3	93,0
Этиловый спирт .	—	2,5	5,6	12,2	23,8	44,0	78,1	133,4	219,8
Этиловый эфир .	37,6	67,0	112,3	184,39	286,8	432,7	634,8	907,0	1264,8
Этилацетат . . .	—	6,5	12,9	24,2	42,8	72,8	118,7	183,3	282,3

Взяв другие две жидкости и проделав то же самое, получим вторую кривую, также близкую к прямой. Наблюдаемая закономерность была выражена следующим правилом: отношение разности температур кипения одной жидкости при двух различных давлениях к разности температур кипения другой жидкости при тех же давлениях есть величина постоянная:

$$\frac{t_A - t_{A'}}{t_B - t_{B'}} = K. \quad (11)$$

При известном K формула принимает вид:

$$t_{A'} = t_A - K(t_B - t_{B'}), \quad (12)$$

где: t_A и $t_{A'}$ — температуры кипения одной жидкости при различных давлениях;

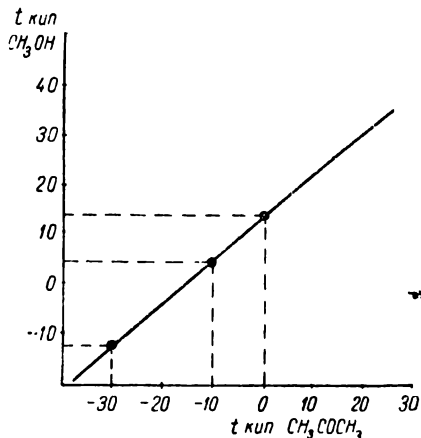


Рис. 41. График температуры кипения ацетона и метилового спирта при равных давлениях.

t_B и $t_{B'}$ — температуры кипения другой жидкости при тех же давлениях;

K — постоянная величина.

Величины t_A и t_B представляют температуры кипения двух жидкостей при одном и том же давлении. Нетрудно представить, что указанное давление есть упругость пара для одной жидкости при температуре t_A и для другой жидкости при температуре t_B . В качестве поясняющего примера можно привести следующее известное положение. Температура кипения воды при давлении 760 мм рт. ст. равна 100°, это означает, что упругость пара воды при температуре 100° равна 760 мм рт. ст. Точно так же t_A и t_B представляют температуры двух жидкостей, при которых упругости паров их равны.

Определение упругости паров упрощается, если во всех расчетах одну из жидкостей принимать постоянной (стандартной). Обычно за стандартную жидкость принимают воду или гексан. Упругость пара для них рассчитана (см. табл. 3 и 4 в приложениях).

Род стандартной жидкости влияет на точность результатов вычислений упругости пара. Как показал опыт, достаточно точные результаты получаются, если для ассоциированных жидкостей (спирты, ацетон, кислоты) брать за стандартную жидкость воду, а для углеводородов, эфиров и галоидопроизводных — гексан. Значения коэффициента K по воде и гексану приведены в табл. 55.

Таблица 55

Значение коэффициентов K и K_1

Наименование жидкостей	Температура кипения, °С	Значение коэф-фициента K		Значение коэф-фициента K_1	
		по воде	по гексану	по воде	по гексану
Метиловый спирт	64,56	1,13	—	0,9055	—
Этиловый спирт	78,4	1,106	—	0,9676	—
Пропиловый спирт	97,2	1,07	—	1,1752	—
Бутиловый спирт	117,8	1,028	—	1,148	—
Амиловый спирт	137,8	0,965	—	1,128	—
Ацетон	56,3	1,02	—	0,75	—
Бензол	80,36	—	0,9773	—	1,0953
Толуол	110,8	—	0,622	—	1,2797
Сероуглерод	46,25	—	1,02	—	0,8494
Метилацетат	55,9	—	1,144	—	1,0409
Этилацетат	76,5	—	1,053	—	1,1232
Бутилацетат	125	—	0,758	—	1,0855
Диэтиловый эфир	34,6	—	1,145	—	1,1625

Пример. Определить упругость пара ацетона при -5°C .

Решение. Значение коэффициента K находим в табл. 55. Оно равно 1,02. В числителе пишутся температуры кипения стандартной жидкости — в данном случае воды, а в знаменателе — искомой. За первое давление принимаем нормальное, при котором температура кипения ацетона $56,3^{\circ}$, а воды — 100° ; за второе принимаем такое давление, при котором ацетон кипит при -5° . Подставляем имеющиеся данные в формулу (12):

$$t_{A'} = 100 - 1,02 [56,3 - (-5)] = 37,5^{\circ}.$$

Вычисленная температура кипения воды соответствует давлению, при котором ацетон кипит при температуре -5° . По таблице упругости паров воды (см. табл. 3 приложений) находим упругость пара воды при $37,5^{\circ}$, она равна 48,4 мм рт. ст. Следовательно, и упругость пара ацетона при -5° равна 48,4 мм рт. ст. Более точную формулу для определения упругости пара жидкостей предложил Киреев [46]:

$$\frac{\lg p_A - \lg p_{A'}}{\lg p_B - \lg p_{B'}} = K_1. \quad (13)$$

При известном K_1 формула принимает вид:

$$\lg p_{A'} = \lg p_A - K_1 (\lg p_B - \lg p_{B'}), \quad (14)$$

где: $p_A, p_{A'}$ — упругости пара вещества A при двух различных температурах;

$p_B, p_{B'}$ — упругости пара вещества B при тех же температурах;

K_1 — постоянная величина.

Величины p_A и p_B представляют упругость пара двух жидкостей при одинаковой температуре. За стандартную жидкость в этой формуле принимается также вода или гексан. Упругость пара спиртов, ацетона, кислот определяют по воде, а углеводов, эфиров, галоидопроизводных — по гексану. Значения коэффициента K_1 приведены в табл. 55.

Пример. Определить упругость пара этилацетата при 7° , если его температура кипения $76,5^{\circ}$.

Решение. За стандартную жидкость принимаем гексан. Упругость пара при температуре кипения равна 760 мм рт. ст. Находим упругости пара гексана при температурах $76,5$ и 7° . Они равны 960 и 64,1 мм рт. ст. Имеющиеся данные подставляем в формулу:

$$\begin{aligned} \lg p_{A'} &= \lg 760 - 1,1232 (\lg 960 - \lg 64,1); \\ \lg p_{A'} &= 2,8808 - 1,1232 (2,9823 - 1,8059) = 1,5595; \\ p_{A'} &= 36,26 \text{ мм рт. ст.} \end{aligned}$$

Преимущества формулы Киреева, по сравнению с другими, в том, что по ней непосредственно определяется упругость пара жидкости, а не ее температура кипения и получаются более точные результаты. Однако вычисления по формуле Киреева более сложны, чем по другим формулам.

Упругость пара всех распространенных горючих жидкостей уже определена для ряда температур и ее можно найти в специальных справочниках. Чаще всего упругость пара жидкости приводится в виде таблиц, подобных табл. 54. Однако пользоваться такими таблицами неудобно, так как значения упругости пара в них даны через 10 или другое количество градусов. Поэтому для нахождения упругости пара при температуре, отсутствующей в таблице, необходимо применять интерполяцию. Удобнее пользоваться не таблицами, а графиками упругости пара. На рис. 42 изображены графики упругости пара некоторых легковоспламеняющихся жидкостей.

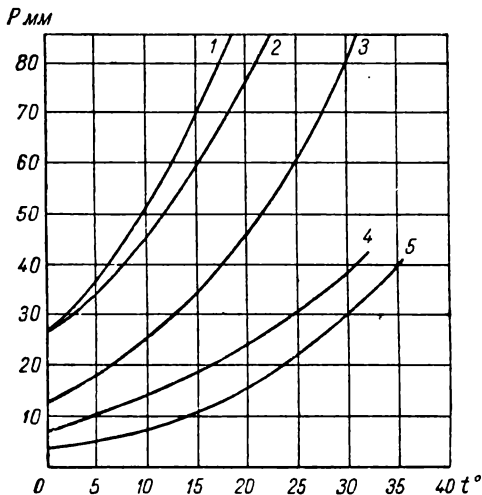


Рис. 42. Упругость пара жидкостей:

1 — метиловый спирт; 2 — бензол; 3 — этиловый спирт; 4 — толуол; 5 — пропиловый спирт.

В практике более удобно пользоваться номограммой, рассчитанной Киреевым по формуле (14). Номограмма (рис. 43) приведена в комбинированном виде для определения упругости пара по гексану и воде. В середине номограммы помещена шкала упругости пара, общая для всех жидкостей. По бокам расположены шкалы температур: левая — для жидкостей, определение упругости пара которых производится по гексану, и правая — по воде. Шкалы N (число атомов кислорода, необходимых для горения молекулы вещества) и $V\%$ (объемные концентрации паров) являются общими для всех жидкостей. Каждой жидкости на номограмме соответствует своя точка; проходящая через нее прямая пересекает шкалы температуры и упругости пара, т. е. показывает, какова упругость пара жидкости при данной температуре. Так, прямая AB показывает, что сероуглерод (точка 3) при температуре -10° имеет упругость насыщенного пара 80 мм рт. ст.

Нахождение по номограмме других величин рассмотрено ниже в соответствующих параграфах.

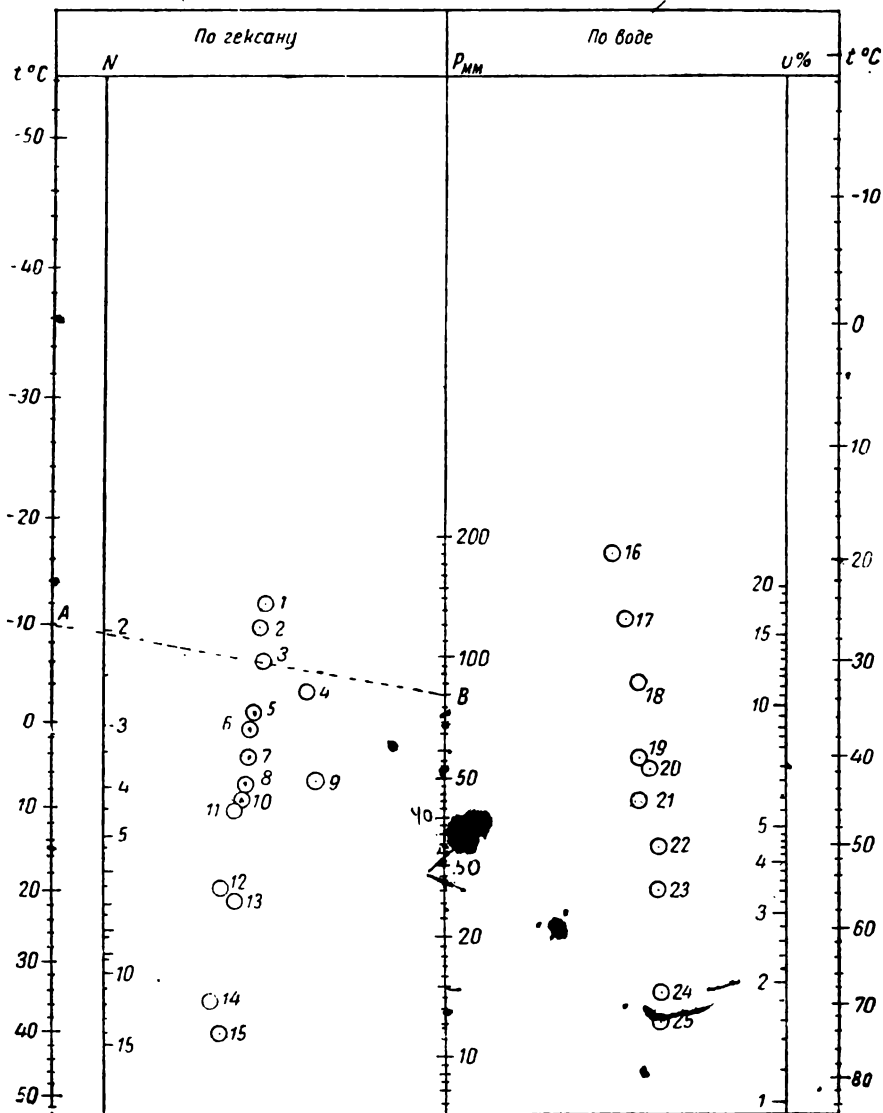


Рис. 43. Номограмма для определения упругости пара:

1 — изопрен; 2 — диэтиловый эфир; 3 — сероуглерод; 4 — бакинский авиабензин; 5 — этилформиат; 6 — метилацетат; 7 — н. гексан; 8 — четыреххлористый углерод; 9 — грозненский автобензин; 10 — бензол; 11 — этилацетат; 12 — бутилацетат; 13 — толуол; 14 — керосин; 15 — скипидар; 16 — ацетон; 17 — метиловый спирт; 18 — этиловый спирт; 19 — вода; 20 — н. пропиловый спирт; 21 — уксусная кислота; 22 — н. бутиловый спирт; 23 — н. амилловый спирт; 24 — бензальдегид; 25 — анлилин.

§ 3. УПРУГОСТЬ ПАРА СМЕСЕЙ

Определение упругости паров значительно усложняется, если имеется не чистое вещество, а смесь. Жидкости при смешении друг с другом ведут себя различно. Некоторые из них не растворяются друг в друге или растворяются частично, другие же растворяются в любых соотношениях.

В зависимости от способности жидкостей растворяться их можно разбить на три группы:

- 1) полностью нерастворимые, например вода и бензол;
- 2) частично растворимые, например вода и диэтиловый эфир;
- 3) полностью растворимые, например бензол и толуол.

Упругость пара смесей нерастворимых жидкостей равна сумме упругостей пара каждого компонента в свободном состоянии.

Если упругость пара жидкости A равна p_1 , а жидкости B равна p_2 , то упругость паров их смеси равна:

$$p_{AB} = p_1 + p_2. \quad (15)$$

Упругость паров таких смесей всегда выше упругости пара каждого компонента в свободном состоянии. Это свойство смесей могло бы привести к тому, что горючие жидкости, порознь имеющие безопасные концентрации паров в смеси, давали бы взрывчатую концентрацию. Но этого опасаться не следует, потому что все горючие жидкости частично или полностью взаимно растворимы.

На рис. 44 графически изображена упругость паров различных смесей.

Упругость паров смеси полностью нерастворимых жидкостей изображена прямой 1. На графике, на вертикальной линии P_1 нанесена упругость пара компонента A смеси, а на вертикальной линии P_2 — компонента B . На горизонтальной линии нанесен состав смеси в процентах. Точки C и D обозначают упругость пара двух компонентов смеси при одной и той же температуре.

Как видно из графика, упругость паров нерастворимых жидкостей не зависит от состава смеси, а только лишь от упругости пара компонентов.

Упругость паров смеси частично растворимых жидкостей изображена на графике кривой 2. Примером такой смеси может служить смесь диэтилового эфира с водой при 20° . Если принять, что упругость пара воды нанесена на вертикали P_2 , а эфира на вертикали P_1 , то кривая 2 изображает следующее изменение

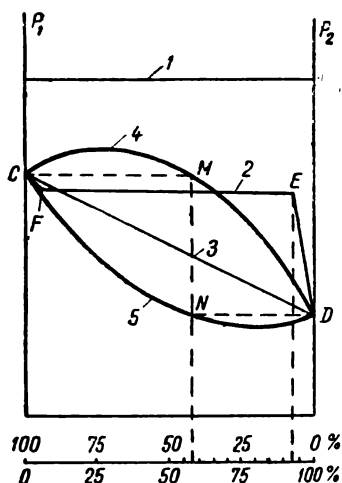


Рис. 44. Упругость пара смесей.

упругости паров смеси. По мере прибавления эфира к воде упругость пара смеси увеличивается, пока вода не будет насыщена эфиром (около 7%, точка *E*).

При дальнейшем прибавлении эфира над смесью появляется слой эфира, насыщенного водой, и упругость пара смеси остается постоянной до точки *F*. При дальнейшем прибавлении эфира количество его будет достаточным для растворения всей воды и образуется раствор воды в эфире. Когда раствор окажется насыщенным, то при дальнейшем прибавлении эфира начнется повышение упругости пара смеси вплоть до упругости пара чистого эфира. Упругость пара таких смесей всегда меньше суммы упругостей пара чистых компонентов.

Смеси жидкостей, полностью растворимых друг в друге, при условии близких физико-химических свойств, дают упругость паров, которая на графике изображена прямой *З*.

Упругость пара каждого компонента такой смеси равна произведению упругости пара чистого компонента на молекулярную долю его в смеси:

$$p_A = p_1 m_1 \text{ и } p_B = p_2 (1 - m_1).$$

Упругость же пара смеси равна сумме парциальных упругостей компонентов:

$$p_{см} = p_1 m_1 + p_2 (1 - m_1), \quad (16)$$

где m_1 — молекулярная доля первого компонента смеси. Если состав смеси выражен в весовых процентах и $q_1\%$ есть весовой процент первого компонента, а $q_2\%$ — весовой процент второго, то молекулярная доля первого компонента в смеси будет равна:

$$m_1 = \frac{\frac{q_1\%}{M_1}}{\frac{q_1\%}{M_1} + \frac{q_2\%}{M_2}},$$

где M_1 и M_2 — молекулярные веса компонентов смеси.

Пример. Определить упругость пара смеси бензола и толуола при 20°. Состав смеси: 55% толуола и 45% бензола.

Решение. Находим молекулярную долю бензола в смеси:

$$m_1 = \frac{\frac{45}{78}}{\frac{45}{78} + \frac{55}{82}} = 0,46.$$

В табл. 54 находим значение упругости пара бензола и толуола при 20°:

$$p_1 = 74,8 \text{ мм рт. ст.}; \quad p_2 = 22,3 \text{ мм рт. ст.}$$

Полученные данные подставляем в формулу (16):

$$p_{см} = 74,8 \cdot 0,46 + 22,3 (1 - 0,46) = 46,3 \text{ мм рт. ст.}$$

К подобным смесям, кроме смеси бензола с толуолом, можно отнести смеси: метилового спирта с водой, гексана с гептаном, эфира с анилином и другие.

Однако в большинстве случаев жидкости этой группы имеют упругость пара, которая на графике изображается не прямой, а кривой, проходящей выше или ниже прямой 3. Происходит это вследствие взаимодействия компонентов смеси друг с другом. К смесям, имеющим максимум упругости пара (кривая 4), относятся: смеси этилового спирта с водой, метилового спирта с ацетоном и другие. К смесям, имеющим минимум упругости пара (кривая 5), относятся: смесь ацетона с хлороформом, муравьиной кислоты с водой и другие.

Смеси, относящиеся к первому типу, имеют упругость паров выше упругости пара компонента *A* только при определенном составе. Так, на графике (см. рис. 44) кривая 4 изображает упругость паров смеси, у которой максимальная упругость паров образуется при составе смеси в пределах от точки *C* до *M*.

Смеси второго типа имеют минимальную упругость паров также при определенном составе. Смесь, упругость паров которой изменяется по кривой 5, обладает минимальной упругостью паров (ниже чем компонент *B*) при составе смеси от точки *D* до *N*.

Еще более сложные смеси представляют собой нефтепродукты. Они состоят из большого количества углеводородов, имеющих различные упругости насыщенных паров. При их испарении в большей степени испаряются низкокипящие углеводороды и в меньшей степени высококипящие. Такое испарение ведет к изменению концентрации различных углеводородов в нефтепродуктах. Увеличение объема паровой фазы усиливает испарение низкокипящих углеводородов, изменяет состав жидкой фазы, отчего упругость насыщенных паров также изменяется. Следовательно, для нефтепродуктов упругость паров изменяется не только от

Таблица 56

Упругость насыщенных паров бензина в зависимости от отношения жидкой и паровой фаз [24]

Температура, °С	Упругость паров в мм рт. ст. при отношении жидкой к паровой фазе:					
	1:1	1:3	1:10	1:25	1:50	1:100
5	53	51	48	45	43	42
10	65	63	59	56	54	52
20	97	94	89	84	79	75
30	139	136	129	121	113	106
40	201	197	187	172	160	148
50	284	277	262	240	222	199

температуры, но и от соотношения паровой и жидкой фаз. В табл. 56 приведено значение упругости паров бензина в зависимости от отношения жидкой фазы к паровой.

По стандартному методу, принятому в СССР, определение упругости паров нефтепродуктов производится при соотношении объемов жидкой фазы к паровой 1 : 4.

§ 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПАРОВ В ВОЗДУХЕ

Для предупреждения пожаров и взрывов очень важно знать концентрацию (количество) паров легковоспламеняющихся и горючих жидкостей в производственной аппаратуре, резервуарах, хранилищах и т. п. Как известно, пары в воздухе могут быть насыщенные и ненасыщенные. Упругость насыщенных паров изменяется закономерно в зависимости от изменения температуры жидкости. Данной температуре жидкости всегда соответствует определенная упругость насыщенного пара, а следовательно, и их количество в единице объема.

Упругость ненасыщенного пара — величина непостоянная при данной температуре и может изменяться в пределах от малого значения до упругости насыщенного пара. Определить ее по таблицам, графикам или номограмме невозможно, и в случае необходимости ее определяют опытным путем.

Следует отметить, что концентрации паров, ощущаемые обонянием, как правило, во много раз меньше взрывоопасных концентраций, поэтому обнаружение запаха паров не может еще свидетельствовать о взрывоопасности смеси их с воздухом. Минимальные концентрации некоторых горючих жидкостей, ощущаемые обонянием, приводятся в табл. 57.

При хранении легковоспламеняющихся жидкостей в таре как открытой, так и закрытой, вне зависимости от степени заполнения ее жидкостью, всегда имеются насыщенные пары. Вне объема тары, т. е. в помещении хранилища, имеются только ненасыщенные пары. Концентрация их зависит от условий проветривания помещения, герметичности тары и меняется по высоте помещения в зависимости от плотности паров.

При наличии насыщенных паров концентрация их в воздухе может быть определена по формулам, вывод которых приводится ниже.

Таблица 57

Концентрации паров, ощущаемые обонянием

Наименование жидкостей	Концентрация паров, мг/л
Хлороформ	0,0003
Этиловый эфир . . .	0,001
Этиловый спирт . .	0,75
Амилацетат	0,09
Метиловый спирт . .	0,6

Допустим, в аппарате имеется смесь насыщенных паров с воздухом.

Обозначим объем смеси при давлении $P_{общ}$ через V . Тогда на парциальное давление паров в смеси $P_{пар}$ приходится объем:

$$v_{пар} = \frac{V \cdot P_{пар}}{P_{общ}}.$$

Если теперь объем смеси V принять за 100% объемных, то на объем паров в смеси $v_{пар}$ будет приходиться $V_{проц}$

$$V_{проц} = \frac{v_{пар} \cdot 100}{V}.$$

Подставив вместо $v_{пар}$ его значение, получим:

$$V_{проц} = \frac{P_{пар} \cdot 100}{P_{общ}}, \quad (17)$$

где: $P_{пар}$ — упругость насыщенных паров жидкости в мм рт. ст.;

$P_{общ}$ — общее давление смеси в мм рт. ст.;

$V_{проц}$ — концентрация паров в объемных процентах.

По этой формуле определяется концентрация насыщенных паров в воздухе, если известна температура жидкости.

Пример. Определить концентрацию паров сероуглерода в бочке при 8°, если атмосферное давление 750 мм рт. ст.

Решение. По номограмме упругость пара сероуглерода при 9° равна 190 мм рт. ст.

Подставляем данные в формулу (17):

$$V_{проц} = \frac{190 \cdot 100}{750} = 25,33\%.$$

Концентрация паров сероуглерода при 9° равна 25,33%.

Для определения концентрации насыщенных паров в граммах на литр смеси обозначим объем граммолекулы пара при различной температуре через V_t .

Тогда вес одного литра пара будет равен $\frac{M}{V_t}$, где M — молекулярный вес пара.

Если давление пара $P_{общ}$, то на 1 мм рт. ст. давления приходится вес пара, равный $\frac{M}{V_t \cdot P_{общ}}$, а на $P_{пар}$:

$$G = \frac{M \cdot P_{пар}}{V_t \cdot P_{общ}} \text{ г/л}, \quad (18)$$

где: G — концентрация насыщенных паров в г/л;

V_t — объем граммолекулы паров при различной температуре в литрах.

Пример. Пары этилового спирта воспламеняются от открытого пламени при 12°. Определить концентрацию паров при этой температуре в г/л, если давление смеси равно 780 мм рт. ст.

Решение. Упругость пара этилового спирта при 12° находим по номограмме, она равна 28 мм рт. ст.

Молекулярный вес этилового спирта 46. Объем грамммолекулы V_t при 12° и давлении 780 мм рт. ст. определяем по формуле (1):

$$V_t = \frac{22,4 \cdot 760 (12 + 273)}{273 \cdot 780} = 22,8 \text{ л.}$$

Подставляем имеющиеся данные в формулу (18):

$$G = \frac{46 \cdot 28}{22,8 \cdot 780} = 0,072 \text{ г/л.}$$

Концентрация паров этилового спирта при 12° равна 0,072 г/л.

При решении практических вопросов по пожарной безопасности производства иногда требуется перевести значение концентраций из одной размерности в другую. Если из формулы (17) вывести значение $\rho_{\text{пар}}$ и подставить его в формулу (18), то получим выражение, посредством которого можно концентрацию паров, выраженную в объемных процентах, перевести в г/л и наоборот:

$$G = \frac{M \cdot V_{\text{проц}}}{V_t \cdot 100} \text{ г/л;} \quad (19)$$

$$V_{\text{проц}} = \frac{G \cdot V_t \cdot 100}{M}. \quad (20)$$

Обозначения в этих формулах те же, что и в предыдущих формулах.

§ 5. СКОРОСТЬ ИСПАРЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ

Испарение легковоспламеняющихся жидкостей связано с потерями их и возможностью образования взрывчатых концентраций паров в смеси с воздухом.

Скорость испарения различных жидкостей, при всех прочих равных условиях, не одинакова, так же как не одинакова упругость их пара. Для примера приводим табл. 58, в которой указано время испарения 5 см³ различных жидкостей на часовых стеклах.

Давно замечено, что жидкости с высокой упругостью пара имеют большую скорость испарения и наоборот. Скорость испарения зависит не только от температуры жидкости, но и от давления, скорости движения воздуха, формы сосуда, площади испаряющей поверхности и других факторов. От скорости испа-

Время испарения жидкостей

Наименование жидкостей	Время испарения 5 см ³ жидкости, мин.	Наименование жидкостей	Время испарения 5 см ³ жидкости, мин.
Диэтиловый эфир	2	Бензол	12,5
Сероуглерод	5	Толуол	38
Ацетон	5	Амилацетат	100

рения жидкости зависит верхний предел температуры вспышки и время образования опасных концентраций паров.

Все жидкости, имеющие свободную поверхность, испаряются, т. е. переходят из жидкого состояния в пар. Когда над жидкостью отсутствуют пары и газы, то испарение ее происходит с большой скоростью. Если же над жидкостью находится газ или пар другой жидкости, то испарение происходит медленнее, так как часть вылетевших из жидкости молекул сталкивается с молекулами пара или газа и отбрасывается обратно в жидкость.

Если над жидкостью находится неограниченное пространство, в которое от поверхности ее отводятся испарившиеся молекулы, то испарение будет происходить непрерывно до полного расхода жидкости. Скорость такого свободного испарения зависит от средней скорости движения молекул в жидкости, а последняя, как известно, зависит от температуры.

При испарении в замкнутом пространстве вылетевшие из жидкости молекулы обязательно будут ударяться о свободную поверхность жидкости и поглощаться ею. Когда число вылетевших и обратно поглощенных молекул будет одинаково, наступит подвижное равновесие. Скорость испарения жидкости с этого момента будет равна нулю.

Процесс насыщения паров в закрытых сосудах происходит довольно медленно; он исчисляется десятками минут и даже часами. На рис. 45 показана скорость насыщения парами сосуда объемом в 1 л при 0°. Из графика видно, что образование насыщенных паров авиабензином происходит в течение ≈ 2 часов, автобензином — в 1,5 часа и лигроином — через 30 минут.

Различают две испаряемости жидкости: статическую и динамическую. Статическая испаряемость означает испарение неподвижной жидкости в неподвижную газовую среду. В условиях хранения легковоспламеняющихся жидкостей в негерметичных резервуарах, цистернах, бочках чаще всего происходит статическое испарение. Процесс статического испарения менее сложен, и количество испаряющейся в единицу времени жидкости меньше, чем при динамическом испарении.

Исследования показали, что для определения скорости статического испарения жидкостей вполне приложима теория диффузии [47].

На рис. 46 изображен цилиндрический сосуд, на дно которого налита жидкость. Молекулы жидкости, испаряясь, диффундируют от свободной поверхности ее в атмосферу. Путь диффузии паров в цилиндре равен h — расстоянию от поверхности испарения до верхнего края цилиндра. Обозначим концентрацию паров в цилиндре через C . Величина ее изменяется по мере удаления от поверхности испарения. Около поверхности испарения она макси-

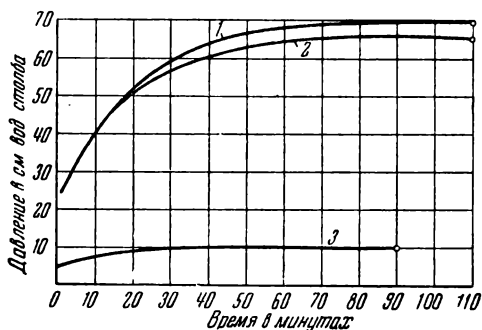


Рис. 45. Скорость насыщения паров при испарении жидкостей в закрытом сосуде ($t = 0^\circ$):

1 — грозненский авиабензин; 2 — грозненский автобензин; 3 — лигронн.

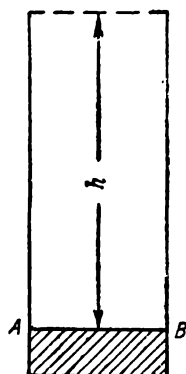


Рис. 46. Схема, поясняющая вывод формулы (21).

мальна $C_{\text{макс}}$ и равна концентрации насыщенных паров при данной температуре, а у верхнего края цилиндра равна нулю.

Для стационарного процесса градиент концентрации паров в цилиндре является одинаковым для любого места в паровой фазе. В нашем случае он равен $\frac{C_{\text{макс}}}{h}$, так как концентрация паров у верхнего края цилиндра равна нулю. Скорость диффузии по абсолютной величине равна произведению коэффициента диффузии на градиент концентрации. Так как градиент концентрации для всех сечений цилиндра одинаков, то одинакова и скорость диффузии. Из данного положения вытекает, что через верхнее отверстие цилиндра будет уходить в атмосферу за единицу времени такое же количество паров, как и вниз через границу жидкой и паровой фазы А—В.

Таким образом, при испарении и конденсации молекул количество их, уходящее в пар и не возвращающееся в жидкость, равно количеству диффундирующих из цилиндра в атмосферу, т. е. скорость испарения равна скорости диффузии паров в ци-

линдре. Если скорость испарения обозначим W , то можем написать, что

$$W = D \frac{C_{\text{макс}}}{h} \text{ г/сек см}^2, \quad (21)$$

где D — коэффициент диффузии паров.

Коэффициенты диффузии паров некоторых жидкостей приведены в табл. 59.

Таблица 59

Коэффициенты диффузии паров в воздух

Диффундирующие пары	t °C	Коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{сек}$
Этилового эфира	0	0,0778
	10,4	0,0835
	19,9	0,0893
Этилового спирта	0	0,102
	40,4	0,1372
Метилового спирта	0	0,1325
	25,6	0,1620
Бензола	0	0,0771
	19,9	0,0887

Как видно из данных табл. 59, коэффициент диффузии увеличивается с ростом температуры. Такую же зависимость от температуры имеет концентрация паров, поэтому скорость испарения также увеличивается с увеличением температуры.

Скорость испарения жидкостей в значительной степени определяется упругостью ее насыщенного пара, поэтому некоторые исследователи вывели зависимость скорости испарения от упругости насыщенного пара и коэффициента диффузии. Так, Скляренок и Баранаев [48] на основании своих исследований скорости испарения вывели зависимость для определения объема паров испарившейся жидкости за время t при условии испарения с плоской поверхности неподвижной жидкости в движущийся со скоростью 0,1—0,3 м/сек воздух:

$$V = 1,13 p_{\text{пар}} \sqrt{\frac{D \cdot t}{P_{\text{общ}} b}}, \quad (22)$$

где: V — объем паров испарившейся жидкости за время t ;
 $p_{\text{пар}}$ — упругость насыщенного пара при температуре опыта;
 D — коэффициент диффузии пара в воздух в $\text{см}^2/\text{сек}$;
 $P_{\text{общ}}$ — атмосферное давление в мм рт. ст.;
 t — время испарения в сек.

$$b = P_{\text{общ}} - \frac{p_{\text{пар}}}{2}.$$

Эта зависимость была проверена опытным путем на сконструированном исследователями приборе. Результаты этой проверки приведены в табл. 60.

Таблица 60

Объем пара, образовавшегося за 10 мин. испарения жидкости

Наименование жидкости	Объем пара по данным опыта, см ³	Объем пара в см ³ , вычисленный по формуле	Абсолютная температура жидкости, °С	Атмосферное давление, мм рт. ст.
Диэтиловый эфир . . .	2,909	3,090	287,5	753
Метилловый спирт . . .	1,016	1,037	293,5	737
Бензол	0,664	0,695	296,0	750
Этилацетат	0,362	0,347	286,0	750
Этиловый спирт	0,250	0,261	286,5	750
Толуол	0,204	0,207	297,0	746
p-Ксилол	0,105	0,107	292,5	748

Жидкости в табл. 60 расположены в порядке убывания объема образовавшихся паров, что равнозначно убыванию скорости испарения. Хотя температура и давление в опытах были не одинаковыми, по данным таблицы можно судить об относительной скорости испарения жидкостей. Диэтиловый эфир обладает наибольшей скоростью испарения, поэтому скорость испарения его иногда принимается за эталон, с которым сравнивают скорости испарения других жидкостей.

Под динамической испаряемостью жидкостей понимается испарение движущейся или неподвижной жидкости в движущуюся газовую среду. Уже слабое движение воздуха значительно увеличивает скорость испарения и количество испаряющейся жидкости; при большой же скорости движения воздуха скорость испарения приближается к скорости свободного испарения в вакуум.

На рис. 47 показано влияние скорости воздуха, движущегося над плоской поверхностью жидкости, на скорость испарения последней. Кривые на этом рисунке показывают характер испарения трех различных жидкостей.

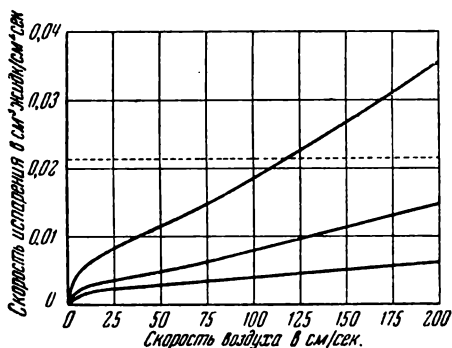


Рис. 47. Изменения скорости испарения жидкостей от скорости движения воздуха.

В табл. 61 указаны данные динамической испаряемости бензинов, керосинов, этилового спирта и бензола при различных температурах и скоростях движения воздуха в *м/сек.*

Таблица 61

Динамическая испаряемость жидкостей

Наименование жидкостей	% испарившейся части					
	при 0°			при 15°		
	<i>v</i> =10	<i>v</i> =20	<i>v</i> =30	<i>v</i> =10	<i>v</i> =20	<i>v</i> =30
Грозненский автобензин 2-го сорта	40,0	46,0	48,0	45,0	53,0	57,0
Бакинский автобензин	41,0	49,0	54,5	54,0	64,5	68,5
Грозненский авиабензин	46,5	59,0	68,5	59,0	72,0	79,5
Бакинский авиабензин	65,5	72,0	77,0	71,0	86,0	91,5
Авиабензол	36,0	40,0	49,0	47,0	56,0	71,0
Этиловый спирт	17,0	18,0	19,0	20,0	26,0	28,0
Бакинский керосин	18,0	31,0	41,0	22,0	39,0	49,0
Грозненский керосин <i>d</i> = 0,847 . .	5,0	12,0	18,0	8,0	17,0	27,0

Испарение летучих растворителей из растворов твердых веществ, например эфиров целлюлозы, смол, каучука и других, зависит от многих факторов. А. Пакшвер и Е. Манкаш [49] в результате своих исследований пришли к выводу, что скорость испарения растворов эфиров целлюлозы в начальный момент одинакова со скоростью испарения чистого растворителя. В дальнейшем она становится меньше и сильно уменьшается, если на растворе появляется пленка. Общей зависимости для вычисления скорости испарения растворов не существует, так как растворы различных твердых веществ ведут себя не одинаково.

ЗАДАЧИ

1. Легковоспламеняющаяся жидкость воспламеняется от поднесенного к ней пламени при температуре —40°. Определить упругость пара этой жидкости при температуре воспламенения, если ее температура кипения при нормальном давлении 46°, а упругость пара при 20° равна 301,8 мм рт. ст. Жидкость не ассоциирована.

2. В смеси воздуха с насыщенными парами ацетона парциальное давление кислорода равно 140 мм рт. ст. Определить температуру смеси, если давление ее 760 мм рт. ст.

3. Определить упругость пара растворимой смеси этилацетата с пропиловым спиртом при 14°, если состав смеси: 35% C₃H₇OH и 65% CH₃COOC₂H₅.

4. Смесь гексана и гептана образует взрывчатую смесь паров с воздухом при 10°. Определить упругость пара смеси при указанной температуре и парциальные упругости каждого компонента, если весовой состав смеси 1:1.

5. Смесь двух жидкостей имеет упругость пара 50 мм рт. ст. при 14°. Определить состав смеси в молекулярных долях, если температура кипения первой жидкости при нормальном давлении 85°, а при давлении 500 мм рт. ст. 74°, и второй жидкости при нормальном давлении 65°, а при давлении 100 мм рт. ст. 15°. Жидкости ассоциированы.

6. Смесь воздуха с парами ацетона при температуре 20° поступает на рекуперационную установку, где охлаждается до содержания паров ацетона 40 мм рт. ст. Определить, на сколько градусов нужно охладить смесь и на сколько миллиметров при этом изменится парциальное давление паров ацетона, если во взятой смеси парциальное давление азота было 553 мм рт. ст.

7. Смесь воздуха с парами этилацетата при 20° и давлении 760 мм рт. ст. сжимается в компрессоре до 6 ат. Определить, на сколько мм рт. ст. изменится парциальное давление паров этилацетата после сжатия, если температура смеси остается без изменения, а концентрация паров до сжатия была $2,9$ объемных.

8. Смесь воздуха с парами бензина становится взрывчатой, если парциальное давление паров в ней равно 20 мм рт. ст. Определить, при каком давлении смесь воздуха с парами бензина будет взрывчатой, если давление смеси 760 мм рт. ст. , а парциальное давление азота в ней $596,5 \text{ мм рт. ст.}$

9. Определить концентрацию насыщенных паров толуола при 18° и давлении 768 мм рт. ст. в объемных процентах и г/л.

10. Наименьшая концентрация паров метилового спирта, способная воспламеняться, в одной книге указана равной $5,5\%$, а в другой $73,3 \text{ г/м}^3$. Сравнить эти концентрации при температуре 20° и давлении 760 мм рт. ст. и указать, какая из них больше.

✓ 11. Смесь паров этилацетата с воздухом имеет парциальное давление кислорода 145 мм рт. ст. Определить концентрацию паров этилацетата в этой смеси в объемных процентах, если общее давление смеси 765 мм рт. ст.

12. Парциальное давление азота в смеси воздуха с парами бензина равно $611,62 \text{ мм рт. ст.}$ Определить концентрацию паров бензина в этой смеси в объемных процентах, если общее давление смеси равно 790 мм рт. ст.

13. Резервуар объемом 10 м^3 с бензолом находится в подвальном помещении объемом 120 м^3 . Резервуар заполнен наполовину своей емкости. Определить концентрацию паров бензола в воздухе помещения после наполнения резервуара, если смесь воздуха с парами из резервуара выходит в помещение. Температура бензола 10° , давление 760 мм рт. ст.

14. Бочки, после слива из них сероуглерода, заполняются водой. Определить, какой объем взрывчатой смеси может дать бочка емкостью 200 л , если при наполнении ее водой в ней находились насыщенные пары сероуглерода при температуре 10° ; наименьшая взрывчатая концентрация равна 32 г/м^3 . Общее давление 760 мм рт. ст.

15. В резервуаре находится растворимая смесь бензола с хлорбензолом при температуре 15° . Определить концентрацию кислорода в объемных процентах, в паровоздушной смеси над жидкостью, если атмосферное давление равно 780 мм рт. ст. , а состав растворимой смеси: 30% бензола и 70% хлорбензола.

16. В аппарате находится этиловый спирт при температуре 20° и нормальном давлении. Путем впуска воздуха давление в аппарате повышается до 4 ата. Определить, как изменяются концентрации паров этилового спирта при повышении давления через каждые 400 мм рт. ст. и при каком давлении концентрации паров будут безопасны от взрыва, если у этилового спирта они образуются, начиная с температуры 12° и выше.

ГЛАВА XI

ТЕМПЕРАТУРА ВСПЫШКИ ЖИДКОСТЕЙ

§ 1. ТЕМПЕРАТУРА ВСПЫШКИ

Над поверхностью всех жидкостей, в том числе и горючих, находятся пары, концентрация которых зависит от упругости насыщенного пара жидкости при данной температуре.

При низких температурах упругость насыщенного пара у некоторых жидкостей, например масел, настолько мала, что создающиеся над их поверхностью концентрации паров не воспламеняются при поднесении к ним огня. Если такую жидкость нагревать, то концентрация паров будет увеличиваться и при некоторой температуре они смогут воспламеняться при поднесении к ним огня.

Та низшая температура, при которой пары горючей жидкости образуют с воздухом смесь, способную воспламениться при поднесении к ней пламени, называется температурой вспышки или точнее нижним пределом температуры вспышки. Ниже этой температуры жидкость не представляет пожарной опасности в случае кратковременного воздействия пламени, искры или накаливаемого тела. Если же жидкость нагрета до температуры вспышки или выше, воздействие пламени или искры неизбежно вызовет воспламенение паров и, при определенных условиях, возникновение пожара.

Для того, чтобы предупредить пожар, необходимо знать температуры вспышки жидкостей и в соответствии с ними устанавливать режим их хранения, перевозки, применения и обработки.

При температуре вспышки вспыхивает только образовавшаяся смесь паров жидкости с воздухом, но дальнейшего горения не происходит. Это объясняется недостаточной скоростью испарения жидкости при температуре вспышки. Сгорание образовавшейся смеси паров с воздухом происходит в более короткий промежуток времени, чем образование концентрации паров, достаточной для развития процесса горения.

Если жидкость нагревать выше температуры вспышки и подносить пламя, то за вспышкой последует горение, так как вместе с повышением температуры увеличивается скорость испарения жидкости.

Температура, при которой за вспышкой паров следует горение жидкости, называется верхним пределом температуры вспышки, т. е. температурой, при которой устанавливается процесс горения жидкости.

Наибольшее значение в определении огнеопасности жидкости имеет нижний предел температуры вспышки. Поэтому под термином «температура вспышки» принято понимать только ее нижний предел. Так как температура вспышки является той низшей температурой, при которой жидкость впервые становится особо опасной в пожарном отношении, то она принята в основу классификации горючих жидкостей.

Исходя из температуры вспышки, горючие жидкости разделяют на четыре класса (ОСТ 90039—39):

1-й класс	— температура вспышки до +28°
2-й »	» » от +28 до +45°
3-й »	» » от +45 до +120°
4-й »	» » выше +120°

Жидкости, относящиеся к первым двум классам, называются легковоспламеняющимися, а относящиеся к третьему и четвертому классам, — горючими.

Легковоспламеняющиеся жидкости обычно имеют разность между нижним и верхним пределами температуры вспышки 1—5°, причем, чем ниже температура вспышки жидкости, тем меньше эта разность.

У таких жидкостей, как серный эфир, сероуглерод, ацетон, эта разность равна примерно 1°. Горючие жидкости имеют разность между пределами температуры вспышки от 5 до 60°, причем, чем выше температура вспышки, тем больше эта разность. В табл. 62 приведены пределы температуры вспышки у различных сортов смазочного масла [50].

Таблица 62

Нижний и верхний пределы температуры вспышки масел, С

Нижний предел температуры вспышки	Верхний предел температуры вспышки	Разность температур между верхним и нижним пределами вспышки
185	212	27
152	195	43
215	265	50
285	344	59

Вспышка паров, если она происходит в открытом сосуде диаметром несколько сантиметров, сопровождается слабым хлопком. Если же она происходит в закрытом сосуде, то в нем резко повышается давление, и сосуд при этом может быть разрушен. Следовательно, вспышка паров в известных условиях превращается во взрыв.

Для того, чтобы произошла вспышка смеси паров жидкости с воздухом, необходимо эту смесь воспламенить действием пламени, искры или накаливаемого твердого тела, имеющим температуру, равную или превышающую температуру самовоспламенения паров жидкости. Например, чтобы произошла вспышка паров этилового спирта, необходимо внести в пары твердое тело, накаливаемое до температуры 500°. Отсюда становится ясным, что температура вспышки характеризует только свойство жидкости образовывать концентрации паров, способные воспламениться от пламени, но не температуру, при достижении которой эти пары сами по себе воспламеняются.

§ 2. ТЕМПЕРАТУРА ВСПЫШКИ ОДНОРОДНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Все жидкости, способные гореть, относятся к тому или иному классу органических соединений, например, углеводородам, спиртам, кетонам, сложным эфирам и другим. Жидкости, входящие в один класс, разделяются на гомологические ряды, в которых все вещества имеют одинаковое строение. В табл. 63 приведено несколько веществ из двух гомологических рядов предельных одноатомных спиртов и ароматических углеводородов.

Таблица 63

Физические свойства спиртов и ароматических углеводородов

Наименование	Формула	Молекулярный вес	Удельный вес $\frac{20^\circ}{4^\circ}$	Температура кипения, °С	Упругость пара при 20°С, мм рт. ст.	Температура вспышки, °С
Спирты						
Метиловый	CH_3OH	32	0,792	64,56	88,67	—1
Этиловый	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46	0,789	78,4	44,0	9
н-Пропиловый	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	60	0,804	97,2	14,5	22,5
н-Бутиловый	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	74	0,810	117,8	4,71	34
н-Амиловый	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	88	0,817	137,8	2,77	46
Ароматические углеводороды						
Бензол	C_6H_6	78	0,873	80,36	74,8	—12
Толуол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	92	0,866	110,8	22,3	5
Ксилол	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	106	0,879	146,0	16,35	23

Рассматривая физические свойства жидкостей одного гомологического ряда, можно видеть, что первый член ряда имеет наименьшие значения молекулярного веса, температуры кипения и удельного веса и наибольшее значение упругости пара. Каждый последующий член гомологического ряда отличается от предыдущего на группу CH_2 , в связи с чем их молекулярные веса отличаются на 14. По мере увеличения молекулярного веса гомологов постепенно повышается их температура кипения и удельный вес и понижается упругость пара. Следовательно, у жидкостей одинакового строения существует определенная зависимость между молекулярным весом и физическими свойствами.

Переходя к рассмотрению температуры вспышки жидкостей одного гомологического ряда, можно также обнаружить существование определенных закономерностей. Эти закономерности сводятся к следующему.

1. Первый член гомологического ряда имеет наименьшую температуру вспышки, по сравнению с последующими членами этого ряда. Температура вспышки метилового спирта ниже, чем этилового, а этилового ниже, чем пропилового.

2. Температура вспышки повышается с увеличением молекулярного веса жидкостей. Для нескольких первых членов гомологических рядов соблюдается следующее положение. Температура вспышки каждого последующего члена отличается от предыдущего примерно на одно и то же число градусов. Так, в гомологическом ряду предельных одноатомных спиртов эта разность равна $10-13^\circ$, для ароматических и предельных углеводородов $17-18^\circ$, для сложных эфиров муравьиной кислоты $16-18^\circ$, для сложных эфиров уксусной кислоты $11-12^\circ$ и т. д. Такая закономерность позволяет по известной температуре вспышки одного члена гомологического ряда и соответствующей ему разности указывать примерно температуру вспышки других членов этого ряда.

Таблица 64

Температура вспышки лигроина и нефти

Нефтепродукты	Фракции	Удельный вес	Температура вспышки, °C	Упругость пара при 50° , мм рт. ст.
Лигроин	До 120°	0,743	-4	42
»	$120-130^\circ$	0,753	+10,5	39
»	$130-138^\circ$	0,760	+17,5	36
Грозненская нефть	До 110°	0,708	-	210
»	$110-120^\circ$	0,738	-11	80
»	$120-130^\circ$	0,748	-4	60
»	$130-140^\circ$	0,753	+3,5	50
»	$140-150^\circ$	0,763	+10	40

3. Температура вспышки повышается с увеличением удельного веса жидкостей. Эта закономерность часто употребляется для указания степени огнеопасности нефтепродуктов. В табл. 64 приведены удельные веса и температуры вспышки лигроина и грозненской нефти. Чем выше удельный вес нефтепродукта, тем выше его температура вспышки.

4. Температура вспышки жидкостей повышается с увеличением их температуры кипения. Эта закономерность видна из табл. 63.

5. Температура вспышки жидкостей повышается с понижением их упругости пара.

Все эти закономерности в гомологических рядах говорят о том, что температура вспышки, характеризующая огнеопасность жидкостей, связана с их физическими свойствами. Указанные закономерности не распространяются на жидкости различных классов органических соединений. В табл. 65 приведены физические свойства легковоспламеняющихся жидкостей различного строения.

Таблица 65

Физические свойства жидкостей

Название жидкостей	Молекулярный вес	Удельный вес $\frac{20^\circ}{4^\circ}$	Температура кипения, °С	Упругость пара при 20°, мм рт. ст.	Температура вспышки, °С
Этиловый спирт	46	0,789	78,4	44,0	9
Толуол	92	0,866	146,0	22,3	5
Этилацетат	88	0,899	76,5	72,8	— 5
Бензол	78	0,873	80,36	74,8	—12
Сероуглерод	76	1,263	46,25	301,8	—43
Ацетон	58	0,797	56,3	184,0	—19,8

Этиловый спирт, имеющий среди указанных жидкостей наименьший молекулярный вес, обладает в то же время наибольшей температурой вспышки, что находится в противоречии с рассмотренными ранее закономерностями.

По величине молекулярного веса ацетон должен иметь температуру вспышки ниже, чем у сероуглерода, а она у него в действительности выше. Подробное рассмотрение свойств жидкостей, указанных в табл. 65, позволит обнаружить еще несколько подобных несоответствий.

§ 3. ТЕМПЕРАТУРА ВСПЫШКИ ЖИДКОСТЕЙ НЕОДНОРОДНОГО СОСТАВА

При рассмотрении упругости пара жидкостей было указано, что они образуют различные по свойствам смеси. Ниже рассматривается только температура вспышки смесей вполне раствори-

мых жидкостей, так как такие смеси имеют широкое практическое применение. Они встречаются в производстве метилового и этилового спиртов, в производстве бездымных порохов, нитролаков, целлюлоида, киноплёнки, гранитоля и других веществ. Для того, чтобы правильно определить степень пожарной опасности процессов приготовления и применения таких смесей, необходимо знать, как изменяется температура вспышки смеси в зависимости от ее состава.

Двойные смеси такого типа могут состоять либо из двух горючих жидкостей, либо из горючей и негорючей жидкостей. К смесям горючих жидкостей с негорючими относятся: метиловый спирт — вода, этиловый спирт — вода, ацетон — вода, а также смеси: четыреххлористый углерод — метиловый спирт, четыреххлористый углерод — этиловый спирт и многие другие. Из свойств смесей полностью растворимых жидкостей известно, что парциальная упругость паров каждого компонента смеси меньше их упругости паров в чистом виде. Следовательно, при смешении горючих жидкостей с водой или четыреххлористым углеродом упругость горючих паров при той же температуре понижается и температура вспышки смеси будет всегда выше температуры вспышки горючей жидкости в чистом состоянии.

Можно разбавить горючую жидкость до такой степени, что у ней будет отсутствовать явление вспышки. В табл. 66 приведены температуры вспышки водных растворов метилового и этилового спиртов.

Таблица 66

Температура вспышки водных растворов этилового и метилового спиртов

Содержание спирта в растворе, %	Температура вспышки, °С	
	метиловый спирт	этиловый спирт
100	9,5	12
80	16,75	19
60	22,75	22,75
40	30,0	26,25
20	44,25	36,75
10	58,75	49
5	Вспышки нет	62
3		Вспышки нет

Из данных табл. 66 видно, что температура вспышки водных растворов повышается с увеличением количества в них воды и что вспышка паров прекращается только при очень сильном разбавлении горючих жидкостей.

Последнее обстоятельство показывает, что для тушения пожара жидкостей, способных растворяться в воде, нецелесообразно

применять ее, так как горючая жидкость при этом становится непригодной для дальнейшего использования, кроме того, для тушения ее нужно большое количество воды.

Подача такого количества воды в заполненный жидкостью резервуар может привести к переливанию последней через края резервуара и распространению пожара.

Таблица 67

Температура вспышки смесей метилового спирта с четыреххлористым углеродом

Состав смеси в % весовых		Температура вспышки, °С
CH ₃ OH	CCl ₄	
100	—	8
90	10	8,6
79	21	11,8
60	40	15,5
59	41	Нет

Смеси горючих жидкостей с четыреххлористым углеродом ведут себя несколько иначе. Если, например, смесь метилового спирта с водой давала вспышку при 90% воды, то смесь метилового спирта с четыреххлористым углеродом (табл. 67) прекращает давать вспышку паров уже при содержании 41% четыреххлористого углерода. Такое поведение смесей, содержащих четыреххлористый углерод, объясняется его низкой температурой кипения и, следовательно,

высокой упругостью паров.

Температура вспышки смеси двух горючих, полностью растворимых жидкостей, чаще всего находится между температурами вспышки чистых жидкостей и приближается к температуре вспышки одной из них, в зависимости от ее преобладания в смеси.

Автор исследовал температуры вспышки смесей метилового спирта с бутиловым спиртом и с амилацетатом. На рис. 48 и 49 представлены графики изменения температуры вспышки этих смесей в зависимости от их состава. Как видно из графиков, температуры вспышки смесей не подчиняются обычным законам смешения и

находятся ниже средних арифметических примерно на 1—11°. Точно так же изменяется температура вспышки смесей бензина с керосином, бензина с маслом и других.

Согласно данным Тищенко [68], прибавление одного процента бензина к керосину снижает температуру вспышки керосина бо-

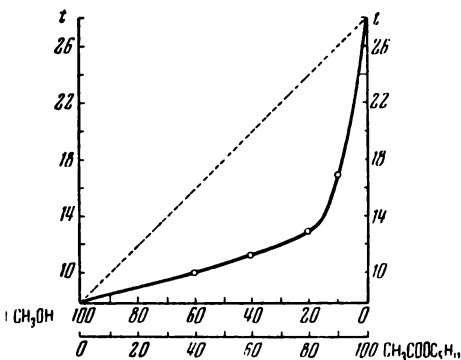


Рис. 48. Температура вспышки смесей метилового спирта с бутиловым.

лее чем на 10° . При этом температура вспышки смеси получается значительно ниже средней арифметической температуры вспышки компонентов.

Очень сложные смеси легковоспламеняющихся жидкостей с нитроклетчаткой, красками и маслами представляют готовые краски, лаки и эмали. Их температура вспышки зависит от применяемых растворителей и бывает очень низкой. Например, зеленая нитро-эмаль, в которую входят растворители: 9,85% бутилацетата, 5% этилацетата, 2,8% ацетона, 10,6% бутилового спирта, 8,42% этилового спирта, 33,7% бензола, имеет температуру вспышки минус 14° .

Если сравнить кривую изменения температуры вспышки смесей от их состава с кривой изменения температуры их кипения, то можно заметить, что они имеют одинаковый вид. Это позволяет узнавать по кривой температуры кипения характер изменения температуры вспышки смесей от их состава.

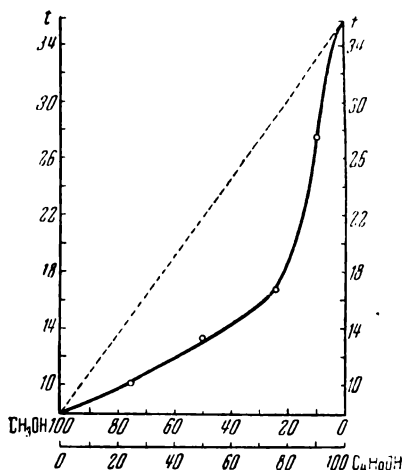


Рис. 49. Температура вспышки смесей метилового спирта с амилацетатом.

Из изложенного в главе X, § 2 известно, что существуют смеси, которые при определенном составе имеют максимальную либо минимальную упругость пара и соответственно минимальную или

Т а б л и ц а 68

Смеси с минимальной температурой кипения

Компоненты смеси	Состав смеси в % весовых	Температура кипения смеси, °C
Бензол	60	58,3
Метиловый спирт . . .	40	
Бензол	68	68,2
Этиловый спирт	32	
Толуол	32	105,5
Бутиловый спирт . . .	68	
Этиловый спирт	60	74,8
Диэтиловый спирт . .	40	

максимальную температуру кипения. Такие смеси имеют температуру вспышки ниже или выше температуры вспышки чистых компонентов.

Т а б л и ц а 69

Температура вспышки смеси

Состав смеси в % весовых		Температура вспышки, °С
толуол	бутиловый спирт	
100	—	6
32	68	5,5
—	100	36

В табл. 68 приведены смеси с минимальной температурой кипения, и, следовательно, с минимальной температурой вспышки.

Температуры вспышки одной из указанных смесей, а именно: смеси толуола с бутиловым спиртом, приведены в табл. 69. Такая смесь при определенном составе (32% толуола и 68% бути-

лового спирта) имеет температуру вспышки ниже, чем температура вспышки компонентов, входящих в смесь.

Таким образом, температура вспышки смесей полностью растворимых жидкостей изменяется в зависимости от состава, также как и их температура кипения.

§ 4. РАСЧЕТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ВСПЫШКИ

Связь температуры вспышки с другими свойствами жидкостей часто бралась за основу для ее расчета. Были попытки связать температуру вспышки жидкостей с их температурой кипения, но такую зависимость можно было применять лишь для одного класса органических соединений, так как она не могла быть распространена на другие классы их.

Некоторые исследователи при выводе формулы для расчета температуры вспышки исходили из соотношения кислорода и горючих паров в смеси при температуре вспышки. Приводим формулу такого типа:

$$p_{т. в} = \frac{P_{общ}}{1 + (N - 1) 4,76} \quad (23)$$

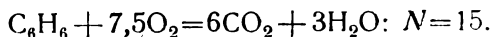
где: $p_{т. в}$ — упругость пара при температуре вспышки;

N — число атомов кислорода, необходимое для горения молекулы горючей жидкости;

$P_{общ}$ — общее давление смеси паров с воздухом.

Пример. Вычислить температуру вспышки бензола при давлении 770 мм рт. ст.

Решение. Определяем число атомов кислорода, необходимое для горения молекулы C_6H_6 :



Подставляем имеющиеся данные в формулу (23) и вычисляем упругость пара при температуре вспышки бензола:

$$p_{т. в} = \frac{770}{1 + (15 - 1) 4,76} = 11,3 \text{ мм рт. ст.}$$

По номограмме найденной упругости пара бензола соответствует температура -14°C , которая и является температурой вспышки бензола.

Вычисленную температуру вспышки бензола можно определить также по номограмме (см. рис. 43). Графа N на номограмме рассчитана по формуле (23), и нанесенные на ней цифры представляют количество атомов кислорода, необходимое для горения молекулы жидкости. Значения $\frac{N}{2}$ для ряда легковоспламеняющихся и горючих жидкостей приведены в табл. 5 приложений.

Найдя значение N по реакции горения жидкости или в таблице, кладут линейку на номограмму так, чтобы она была параллельна оси абсцисс и соединяла значение N на номограмме со шкалой упругости пара. Точку с найденным значением упругости пара соединяют линейкой с центром кружка, соответствующего данной жидкости (для бензола см. кружок 10), и там, где линейка пересечет шкалу температур, находят значение температуры вспышки.

Более точно температуру вспышки жидкости можно определить, если известен ее нижний предел взрыва. Этим способом часто пользуются для взаимной проверки температуры вспышки и нижнего предела взрыва паров жидкости, если в используемой литературе имеется несколько различных значений.

Известно, что концентрация паров жидкости при температуре вспышки равна концентрации нижнего предела взрыва паров этой жидкости. Следовательно, зная нижний предел взрыва, можно, пользуясь формулами 17 или 18, определить парциальное давление паров при температуре вспышки, а затем по номограмме найти само значение температуры вспышки.

Вычислим для примера температуру вспышки сероуглерода, если нижний предел взрыва его паров равен 1,06%. По формуле (17) $p_{пар} = \frac{760 \cdot 1,06}{100} = 8,056 \text{ мм рт. ст.}$ По номограмме вычисленной упругости пара соответствует температура сероуглерода -44° , это и есть температура вспышки сероуглерода.

В справочниках температура вспышки сероуглерода указывается обычно равной -25° , однако опыты показывают, что действительная температура вспышки сероуглерода -43° . Эта температура близка к вычисленной температуре вспышки по нижнему пределу взрыва.

Теоретическое обоснованную формулу для подсчета температуры воспламенения и вспышки жидкостей предложил Блинов [45].

Формула была выведена для подсчета температуры воспламенения жидкостей, но в связи с тем, что температура воспламенения и температура вспышки у легковоспламеняющихся жидкостей мало отличаются, формула применима и для определения температуры вспышки:

$$P_{т.в} = \frac{A}{D_0 \cdot \beta} P_{общ} \quad (24)$$

где: $P_{т.в}$ — упругость насыщенного пара жидкости при температуре вспышки;

D_0 — коэффициент диффузии пара в воздухе при 0° и давлении 760 мм рт. ст.;

β — количество молей кислорода, необходимое для сгорания одного моля пара;

$P_{общ}$ — атмосферное давление;

A — постоянная прибора.

При подсчете температуры вспышки вначале вычисляется постоянная прибора A по температуре вспышки какой-либо жидкости, определенной на этом приборе. Затем, зная D_0 и β для другой жидкости, вычисляют ее упругость пара при температуре вспышки. По вычисленной упругости пара находится температура вспышки (по номограмме или таблицам). В табл. 70 приведены значения D_0 для некоторых легковоспламеняющихся жидкостей, а в табл. 5 приложений — значения β .

Пример. Определить температуру вспышки бензола и этилового спирта на приборе закрытого типа, если температура вспышки толуола, определенная на этом приборе, равна 6° . Атмосферное давление 760 мм рт. ст.

Решение. Вычисляем значение постоянной прибора A по температуре вспышки толуола. Упругость пара толуола при 6° находим по номограмме, она равна 10 мм рт. ст. Значение D_0 берем из табл. 70, а значение β из таблицы 5 (приложение).

Из формулы (24):

$$A = \frac{P_{т.в} \cdot D_0 \cdot \beta}{P_{общ}}$$

Подставляем имеющиеся данные в формулу

$$A = \frac{10,0 \cdot 0,0709 \cdot 9}{760} = 0,0084.$$

Вычисляем упругость пара бензола при температуре вспышки по формуле (24):

$$P_{т.в} = \frac{0,0084 \cdot 760}{0,077 \cdot 7,5} = 11 \text{ мм рт. ст.}$$

По номограмме этой упругости пара бензола соответствует температура вспышки -14° . Вычисляем упругость пара при температуре вспышки этилового спирта:

$$p_{т. в} = \frac{0,0084 \cdot 760}{0,102 \cdot 3} = 20,85 \text{ мм рт. ст.}$$

По номограмме этой упругости пара этилового спирта соответствует температура вспышки 12° .

Таблица 70

Коэффициент диффузии паров в воздухе

Пары жидкости	Формула	Коэффициент диффузии при 0° и 760 мм рт. ст.
Амилового спирта	$C_6H_{11}OH$	0,0589
Бензола	C_6H_6	0,077
Бутилового спирта	C_4H_9OH	0,0703
Бутилацетата	$CH_3COOC_4H_9$	0,058
Диэтилового эфира	$C_2H_5OC_2H_5$	0,0778
Метилового спирта	CH_3OH	0,1325
Пропилового спирта	C_3H_7OH	0,085
Серс углерода	CS_2	0,0892
Толуола	$C_6H_5CH_3$	0,0709
Уксусной кислоты	CH_3COOH	0,1064
Этилового спирта	C_2H_5OH	0,102
Этилацетата	$CH_3COOC_2H_5$	0,0715

§ 5. ПРИБОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ВСПЫШКИ

Для определения температуры вспышки жидкостей предложены приборы различной конструкции. Поскольку различные приборы дают значительно отличающиеся друг от друга температуры вспышки одной и той же жидкости, принято вести эти определения при одинаковых условиях и на стандартных приборах.

Приборы для определения температуры вспышки бывают закрытого и открытого типа, различаясь условиями нагревания и испарения в них испытуемой жидкости.

В приборах закрытого типа испарение испытуемой жидкости происходит в закрытом сосуде и концентрация паров, необходимая для получения вспышки, создается при значительно меньшей температуре, чем в приборе открытого типа, где пары могут диффундировать из сосуда в атмосферу. Поэтому при испытании жидкости в приборе открытого типа требуется более высокая температура для создания определенной концентрации паров, чем в приборе закрытого типа. Следовательно, и температура вспышки жидкости в открытом приборе должна быть выше, чем в закры-

том. Действительно, эта разность для жидкостей с высокой температурой вспышки достигает десятков градусов. В табл. 71 приведены температуры вспышки нефти и нефтепродуктов, определенные в приборах открытого и закрытого типов.

Таблица 71

Изменение температуры вспышки жидкостей от типа прибора [51]

Наименование жидкости	Температура вспышки, °С		Разность, °С
	в закрытом приборе	в открытом приборе	
Нефть	30	46	16
Мазут	96	119	23
Масло соляровое	148	160	12
» машинное	196	212	16
» цилиндрическое	215	236	21

У легковоспламеняющихся жидкостей эта разность не столь велика, но у горючих жидкостей она значительна, поэтому необ-

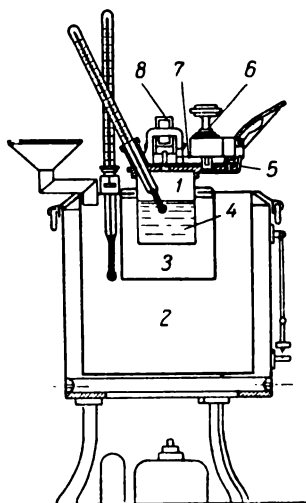


Рис. 50. Прибор закрытого типа для определения температуры вспышки до 50°.

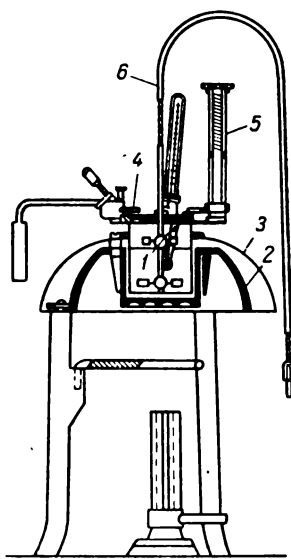


Рис. 51. Прибор закрытого типа для определения температуры вспышки выше 50°.

ходимо при написании температуры вспышки жидкости ставить обозначение прибора, на котором она определена.

Приборы закрытого типа. К ним относятся два прибора.

1. Прибор (рис. 50), служащий для определения температуры вспышки легковоспламеняющихся жидкостей, вспышка которых происходит в пределах от 20 до 50°. Он состоит из цилиндрического сосуда 1, в который по метку наливается испытуемая жидкость. Сосуд закрывается крышкой и вставляется в нагревательную ванну 2. Нагревательная ванна через воронку заполняется водой, излишек которой стекает через боковую трубку. Между водой и сосудом 1 расположена камера 3, заполненная воздухом. Таким образом, передача тепла от воды к испытуемой жидкости происходит через воздушный промежуток, что исключает возможность резкого подъема температуры жидкости. Температура жидкости измеряется термометром, установленным в крышке сосуда 1. Кроме термометра, на крышке расположен механизм, открывающий и закрывающий отверстие в крышке, а также опускающий в сосуд пламя зажигательной горелки.

Этот прибор может быть использован и для определения температуры вспышки при низких температурах. Для этого сосуд 1 устанавливается в ванну, наполненную снегом с солью или твердой углекислотой. Охлаждение ведут до температуры, при которой отсутствует вспышка жидкости; затем, вынув сосуд 1 из ванны и установив его на стол, ведут определение температуры вспышки точно так же, как и в приборе.

2. Прибор, предназначенный для определения температуры вспышки жидкостей, имеющих вспышку выше 50°. Он состоит (рис. 51) из цилиндрического сосуда 1 с крышкой, чугунной литой ванны 2 и латунной рубашки 3. В крышке сосуда 1 имеются термометр, мешалка и механизм, открывающий и закрывающий отверстие в крышке и опускающий в сосуд пламя зажигательной горелки. Воздушная ванна 2 представляет собой массивное чугунное литье, состоящее из цилиндрической части, куда ставится сосуд 1, и части в виде шарового сегмента. Латунная рубашка 3 закрывает ванну и предохраняет ее от излишнего излучения тепла.

Прибор открытого типа. Он предназначен для испытания жидкостей с температурой вспышки выше 70° и состоит (рис. 52) из фарфорового тигля 1, песчаной бани 2 и штатива с кольцом и лапкой для установки термометра. В фарфоровый тигель наливают испытуемую жидкость до уровня, отстоящего на 12 мм от края тигля (если жидкость имеет температуру вспышки

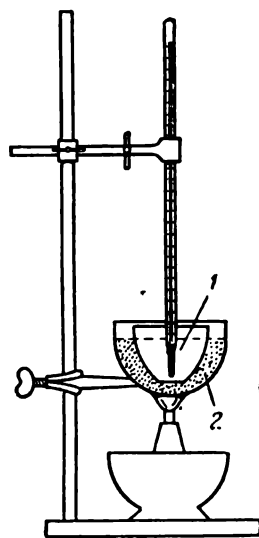


Рис. 52. Прибор открытого типа для определения температуры вспышки.

до 220°), или на 18 мм (если эта температура выше 220°). Уровень песка в бане должен соответствовать уровню жидкости в тигле, при этом между дном тигля и дном бани должен быть слой песка в 5—8 мм.

ЗАДАЧИ

1. Вычислить температуру вспышки амилового спирта при атмосферном давлении 782 мм рт. ст., если $A = 0,0084$.

2. Вычислить температуру вспышки скипидара при давлении 785 мм рт. ст., если концентрация его паров при температуре вспышки равна 0,73%.

3. Определить температуру вспышки бакинского авиабензина при давлении 760 мм рт. ст., если концентрация насыщенных паров его при температуре вспышки равна 1,5%.

4. В резервуаре при температуре -10° находится бензол в твердом состоянии (лед). Определить, произойдет ли вспышка паров бензола, если в этот резервуар внести открытый огонь. Атмосферное давление 765 мм рт. ст.

5. В резервуаре находится легковоспламеняющаяся жидкость при температуре 20° и давлении 780 мм рт. ст. Определить температуру вспышки жидкости, если $N = 7$, температура кипения при нормальном давлении 55° и парциальное давление кислорода в паровоздушной смеси над жидкостью равно 130 мм рт. ст.

6. Опытным путем найдено, что концентрация паров над смесью бензола с этилацетатом при температуре вспышки равна 2,4%. Определить температуру вспышки смеси состава: 50% бензола и 50% этилацетата. Атмосферное давление равно 760 мм рт. ст.

7. Определить температуру вспышки смеси этилацетата с пропиловым спиртом при давлении 760 мм рт. ст., если концентрация паров ее при температуре вспышки равна 2,28%. Состав смеси: 35% весовых пропилового спирта и 65% этилацетата.

8. В цилиндре с поршнем находится смесь паров этилацетата с воздухом при давлении 760 мм рт. ст. и $t = 10^{\circ}$. Парциальное давление азота в смеси равно 585 мм рт. ст. Определить, может ли загореться от искры смесь паров этилацетата с воздухом в цилиндре до сжатия и после сжатия, если объем смеси в цилиндре после сжатия уменьшился в два раза.

9. В конденсатор со скоростью 1 м^3 в минуту поступает смесь воздуха с парами этилформиата при 20° и давлении 760 мм рт. ст. В конденсаторе смесь охлаждается до температуры -25° . Определить время конденсации 1 кг этилформиата, если вводимая смесь содержит его $0,1 \text{ г/л}$, и проверить, образуются ли при этом процессе концентрации паров этилформиата, способные воспламеняться.

10. Смесь воздуха с парами легковоспламеняющейся жидкости поступает в холодильник, где охлаждается до 0° . Определить возможность воспламенения получающихся в холодильнике концентраций, если концентрация паров в поступающем в холодильник воздухе равна 1,0%, а упругость пара жидкости при 0° равна 31 мм рт. ст. Атмосферное давление 760 мм рт. ст., число N для жидкости равно 3.

ГЛАВА XII

ВЗРЫВЫ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

§ 1. ВЗРЫВЧАТЫЕ СМЕСИ ПАРОВ И ГАЗОВ С ВОЗДУХОМ

В технологических процессах, связанных с применением или изготовлением горючих газов и жидкостей, может происходить образование смесей горючих газов и паров с воздухом. Такие смеси представляют большую опасность в отношении возникновения пожара и взрыва. Если горючие газы и пары не смешаны с воздухом и находятся в закрытом сосуде или аппарате, то они гореть не способны. Если же такие пары и газы выпускать из сосуда в атмосферу и в месте выхода поджечь, то они будут спокойно гореть в виде факела. Так горят пары керосина, выходящие из горелки примуса, светильный или естественный газ, выходя из горелок приборов газового отопления, любой горючий газ, выходящий при аварии из трубопровода или газгольдера, и т. д.

Процесс горения, скорость которого зависит от скорости диффузии паров или газов и воздуха, называется диффузионным. Ему противоположен процесс горения смесей горючих газов с воздухом, где решающее значение приобретает скорость химической реакции.

Если к горючему газу примешать немного воздуха, то скорость горения образовавшейся смеси будет выше, чем скорость горения газа. Объясняется это тем, что при горении не весь кислород подводится диффузией, а некоторое количество его находится уже в смеси.

При дальнейшем увеличении количества воздуха в смеси все меньше требуется кислорода, подводимого в результате диффузии, и следовательно, все больше увеличивается скорость горения смеси. При некотором составе смеси горение ее может протекать за счет кислорода, находящегося в смеси, при этом скорость горения становится весьма значительной. Так, смесь воздуха с водородом горит со скоростью 5—6 м/сек. Сгорание смесей с такой скоростью сопровождается выделением значительного количества тепла в единицу времени и, следовательно, нагревом продуктов горения до высокой температуры.

Если горение смеси происходит в помещении или аппарате, то расширение газов при нагревании вызывает резкое повышение давления, что является наиболее характерным признаком явления взрыва. Поэтому смеси горючих паров и газов с воздухом относятся к взрывчатым смесям.

Основными условиями для химического превращения такой смеси в форме взрыва являются:

- 1) крайняя быстрота перехода начальной смеси в продукты горения;
- 2) обязательное наличие среди продуктов горения газов;
- 3) обязательное выделение тепла при реакции взрывчатого превращения. Импульсами, вызывающими взрыв смеси, могут быть пламя, искра или накалившееся тело.

Наиболее часто взрывоопасные смеси образуются в производственной аппаратуре и реже — в производственном помещении.

§ 2. ПРЕДЕЛЫ ВЗРЫВА

В условиях производств могут образоваться любые смеси горючего газа или пара с воздухом. Концентрация горючего в этих смесях может быть в пределах от долей процента до 100% объемных. Однако не все из этих концентраций представляют опасность взрыва и возникновения пожара. Свойства смесей газов и паров с воздухом различны с точки зрения возможности их воспламенения и горения.

Для удобства рассмотрения свойств отдельных смесей прямую AB (рис. 53) разобьем на 100 равных частей (100 объемных процентов). На этой прямой будем откладывать все концентрации, какие могут образоваться при смешении газа или пара с воздухом. С левой стороны прямой будем отмечать концентрации в смеси горючего компонента, а с правой стороны — воздуха. Точка A обозначает 100% горючего и 0% воздуха, а точка B — 0% горючего и 100% воздуха. В качестве примера нанесем на эту прямую характерные по свойствам концентрации смеси окиси углерода с воздухом.

Если смесь окиси углерода с воздухом, содержащую 5% окиси углерода, попытаться воспламенить мощной электрической искрой, то легко заметить, что она неспособна воспламениться. Так же не воспламеняется смесь, содержащая 10% окиси углерода. Только смесь, содержащая 12,5% окиси углерода, способна воспламениться и сгорать со скоростью взрыва. Такая взрывная концентрация (обозначенная на прямой AB точкой C) пара или

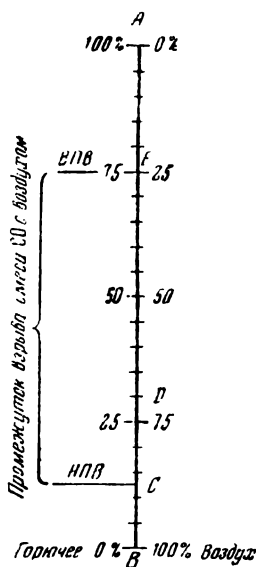


Рис. 53. Область взрывчатых концентраций CO с воздухом.

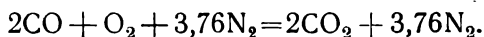
газа, ниже которой все концентрации не способны взрываться, но выше которой способны гореть со взрывом, называется нижним пределом взрыва (нпв). Иногда эта концентрация называется нижней границей взрыва или нижней границей воспламенения. Смесь любого пара или газа при нижнем пределе взрыва содержит избыток воздуха. Так, для смеси окиси углерода, коэффициент избытка воздуха равен 2,6, для сероуглерода 6,9, для метана 2 и т. д. Следовательно, предельная смесь, имея небольшое количество горючего и значительное количество воздуха, должна обладать низкой теплотворной способностью, малой скоростью распространения пламени, низкой температурой взрыва и небольшим взрывным давлением. В действительности, все это подтверждается, и сила взрыва (давление при взрыве) у таких смесей бывает невелика.

Концентрация нижнего предела взрыва у насыщенных паров над жидкостью образуется всегда, как отмечалось, при температуре вспышки жидкости.

При увеличении концентрации окиси углерода в смеси выше концентрации нижнего предела взрыва получают взрывчатые смеси, обладающие большей силой взрыва, чем смесь на нижнем пределе. Такие изменения свойств смесей становятся понятными, если учесть, что они содержат в себе большее количество окиси углерода и меньший избыток воздуха, чем предельная смесь и, следовательно, обладают более высокой теплотворной способностью и температурой взрыва.

Увеличение взрывного давления смесей может продолжаться теоретически до стехиометрической смеси, т. е. такой смеси, в которой концентрация горючего и воздуха точно соответствует реакции горения. В действительности наибольшее давление при взрыве получается у смеси с концентрацией несколько выше стехиометрической, так как ее скорость горения выше скорости горения стехиометрической смеси.

Стехиометрическая концентрация окиси углерода, как и любого газа или пара, может быть рассчитана из реакции горения ее в воздухе:



Согласно реакции, стехиометрическая смесь окиси углерода с воздухом состоит из $2 + 1 + 3,76 = 6,76$ равных объемов. Концентрация окиси углерода в этой смеси будет:

$$\frac{2 \times 100}{6,76} = 29,5\%.$$

На прямой *AB* эта концентрация обозначена точкой *D*. При увеличении концентрации окиси углерода выше стехиометрической получают взрывчатые концентрации, но сила взрыва их будет постепенно уменьшаться в результате недостатка воздуха.

Недостаток воздуха в смесях, еще более богатых горючим, ведет к тому, что смесь теряет способность воспламеняться. Для окиси углерода наивысшей концентрацией, способной еще воспламеняться в смеси с воздухом, является 75% окиси углерода (точка *E*). Выше этой концентрации никакие смеси окиси углерода с воздухом воспламеняться не способны, хотя в них присутствует некоторое количество воздуха. Такая концентрация газа или пара, ниже которой происходит взрыв, а выше которой смесь не способна воспламеняться, называется верхним пределом взрыва (впв). Взрывное давление, а также скорость распространения пламени при этой концентрации невелики.

Область взрывчатых концентраций, лежащих на прямой от точки *C* до точки *E*, называется промежутком взрыва. Наибольший промежуток взрыва (78—60%) у ацетилена, водорода, окиси углерода, наименьший (4—6%) — у бензина, керосина, бутана, пропана и других веществ.

На прямой *AB* отчетливо видно наличие двух областей безопасных концентраций. Первая область включает концентрации, лежащие ниже нижнего предела взрыва между точками *B* и *C*. Вторая область включает концентрации, лежащие выше верхнего предела взрыва между точками *E* и *A*. Как в первой, так и во второй областях смеси не способны воспламеняться и поэтому считаются безопасными.

Наличие области безопасных концентраций дает возможность в процессе хранения и применения легковоспламеняющихся жидкостей поддерживать такой режим, при котором концентрации были бы выше верхнего или ниже нижнего пределов взрыва. Это достигается созданием соответствующих температур и давлений в хранилищах, аппаратах и других емкостях.

Все указанное о смесях окиси углерода с воздухом относится к смесям любых горючих газов и паров, причем каждая смесь имеет свои пределы и промежуток взрыва.

Вопросы производственной безопасности не могут правильно решаться без знания пределов взрыва газов и паров жидкостей. Хотя, как мы увидим далее, пределы взрыва изменяются от ряда причин, тем не менее этими величинами пользуются, беря на практике из всех известных данных наименьшее значение для нижнего предела взрыва и наибольшее значение для верхнего его предела.

В табл. 6 приложений приведены нижние и верхние пределы взрыва для ряда веществ. Значения пределов взрыва заимствованы из различных литературных источников, причем нижние пределы взрыва взяты наименьшие, а верхние — наибольшие.

Кроме пределов взрыва, выраженных в объемных процентах и $г/м^3$, в этой таблице даны множители для пересчета концентраций. Эти множители рассчитаны по формулам для условий нормального давления и температуры 20°.

Теории пределов взрыва до последнего времени не существовало. Только в связи с созданием теории распространения пламени в газовых смесях, были найдены основные причины прекращения горения в сильно разбавленных смесях (пределы взрыва).

Ранее высказывалось предположение, что скорость распространения пламени по взрывчатой смеси резко снижается при достижении предела. Однако последующие исследования показали, что наблюдаемая у предела взрыва скорость распространения пламени по трубам диаметром 2,5—5 см не ниже 18—20 см/сек (табл. 72).

Таблица 72

Скорость распространения пламени у пределов взрыва

Наименование горючего газа	Скорость пламени см/сек при	
	нижнем пре- деле взрыва	верхнем пре- деле взрыва
Метан	23,3	19,1
Этан	18,1	19,7
Пропан	20,8	20,3
Бутан	20,1	20,3
Пентан	20,2	20,2
Оксид углерода	19,5	19,4

Наблюдаемые скорости распространения пламени у пределов (табл. 72) соответствуют нормальной скорости пламени 4—8 см/сек.

Рассматривая скорость распространения пламени в трубах, можно видеть, что она уменьшается при уменьшении диаметра трубы и увеличивается при увеличении диаметра ее. Уменьшение скорости распространения пламени в трубах малого диаметра приводит к тому, что при некотором диаметре трубы горение смеси прекращается.

Если прекращение горения смеси в трубах малого диаметра можно объяснить тепловыми потерями, то прекращение горения ее в трубах большого диаметра этой причиной объяснить нельзя, так как в таких трубах тепловые потери сокращаются.

Зельдович [55] считает, что общей (для всех смесей) причиной прекращения распространения пламени на пределе является потеря тепла излучением. При этом за основу потерь принимается термическое излучение, интенсивность которого определяется составом смеси и температурой газа. Произведенные расчеты показали, что в смеси окиси углерода с воздухом теплоотдача излучением делает невозможным распространение пламени со скоростью меньше 2 см/сек. Этот результат расчета близок к экспериментальным данным, что говорит о правильности принятых

в расчете предпосылок. Дальнейшие расчеты пределов взрыва, на основании найденной скорости пламени, привели к следующим концентрациям: для нижнего предела взрыва 10—13,5% СО, для верхнего предела взрыва 81—87,5% СО. Вычисленные значения пределов взрыва совпадают с полученными экспериментальным путем (12,5—13,6% СО для нижнего и 70—85% — для верхнего предела). Таким образом, величина пределов взрыва определяется в основном потерями тепла на излучение.

§ 3. ПРИБОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРЕДЕЛОВ ВЗРЫВА

Концентрации паров и газов в смеси с воздухом обычно выражаются в объемных процентах или в граммах на единицу объема смеси. Точно так же выражаются и пределы взрыва паров и газов. Однако в практике пользоваться такими обозначениями концентраций весьма затруднительно. При обследовании промышленных предприятий чаще всего приходится встречаться с легковоспламеняющимися жидкостями и в этом случае более удобно пользоваться пределами взрыва, выраженными через температуру жидкости. Нижний температурный предел взрываемости обозначают температурой жидкости, при которой образуется наименьшая концентрация насыщенных паров, способная воспламениться. Верхний же температурный предел взрываемости обозначают температурой, при которой образуется наибольшая концентрация, способная воспламениться. Например, у метилового спирта нижний температурный предел взрываемости 8°, а верхний 32°. При всех температурах от 8 до 32° концентрации паров метилового спирта являются взрывчатыми.

В условиях производства температура легковоспламеняющихся жидкостей всегда известна или может быть определена, поэтому при выражении пределов взрыва через температуру жидкости, определение степени опасности паров в резервуарах, аппаратах и других емкостях упрощается.

Для определения пределов взрыва смесей паров и газов с воздухом предложено большое количество приборов, но они не стандартизованы. Каждый исследователь пользуется прибором собственной конструкции, применяя различные источники воспламенения, различные размеры и формы взрывных сосудов, что влияет на величину пределов взрыва.

В качестве материала для взрывного сосуда чаще всего употребляется стекло. Источниками воспламенения служат нагретые стенки сосуда, накаленная проволока и электрические искры. К каждому прибору придается специальное устройство для создания определенной концентрации смеси; эти устройства могут быть различной конструкции.

Рассмотрим, в качестве примера, прибор, схема которого изображена на рис. 54. Он состоит из взрывной пипетки 1, сосуда с горючим газом 2, ртутного манометра 4, вакуум-насоса 5 и высоковольтного индуктора 6. Взрывная пипетка 1 представляет

собой стеклянную трубку 25 см длины и 2,5 см в диаметре. По середине трубки впаяны электроды, служащие для зажигания газовой смеси. Взрывная пипетка помещается внутри широкой трубки с водой для защиты находящегося в ней газа от колебаний температуры воздуха. При помощи крана 7 взрывная пипетка соединена с ртутным манометром 4 и вакуум-насосом 5.

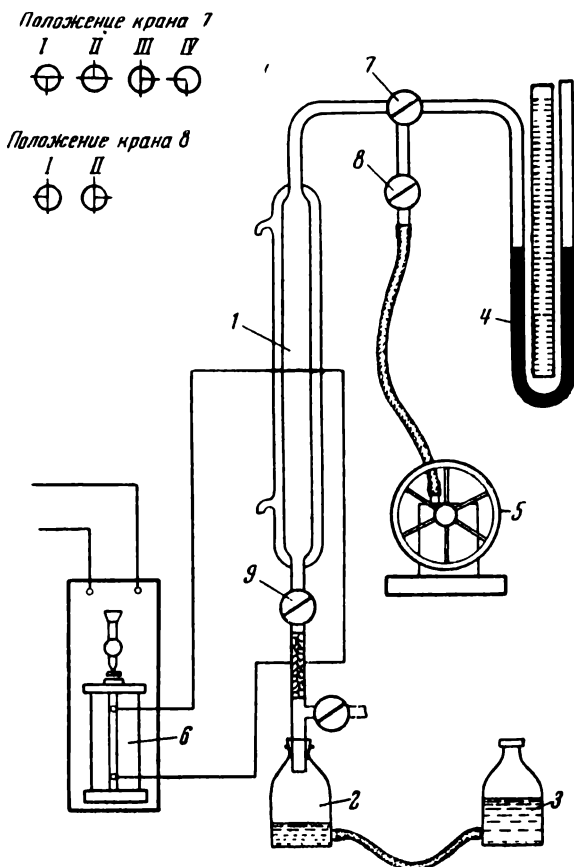


Рис. 54. Схема прибора для определения пределов взрыва газов.

Перед испытанием заполняют сосуд 2 горючим газом, устанавливают кран 7 в положение I и посредством вакуум-насоса создают во взрывной пипетке вакуум. Величину вакуума показывает ртутный манометр 4.

В таблице, находящейся на приборе (см. табл. 102), указаны концентрации газа и соответствующие им парциальные давления при различном атмосферном давлении. Найдя парциальное давление газа, соответствующее испытываемой концентрации, осто-

рожно поворачивают кран 8 и, выпуская воздух, устанавливают вакуум по величине, равный парциальному давлению газа. Переведя кран 7 в положение II, открывают кран 9 и с помощью уравнительного сосуда перекачивают газ во взрывную пипетку до тех пор, пока уровень ртути в манометре не опустится до 0. После этого кран 9 перекрывают, а кран 7 устанавливают в положение III. Таким образом, во взрывной пипетке создается желаемая концентрация газа. Для проверки взрывчатости созданной смеси включают рубильник на высоковольтном индукторе и пропускают в смеси искру. Если смесь взрывчатая, то появляется пламя, распространяющееся от контактов к концам взрывной пипетки, если же она не взрывчатая, то пламя не появляется.

Более подробно работа на этом приборе описана в главе XVI.

Таблица 73

Температурные пределы взрыва

Наименование жидкости	Температура нижнего предела взрыва, °C	Температура верхнего предела взрыва, °C
Бутильный спирт . . .	34,6	62
Метильный спирт . . .	8	32
Скипидар : . .	36	62
Бензол	-13	12
Толуол	5	38

Предел взрыва смесей паров с воздухом можно определить в приборе, предназначенном для определения температуры вспышки жидкостей (см. рис. 51). Для этого в крышке прибора монтируют контакты и соединяют их с высоковольтным индуктором. Контакты должны находиться в том месте и на том же уровне, где пламя горелки при определении температуры вспышки.

Отверстие в крышке прибора перекрывается клапаном.

Как указывалось, пожарным работникам удобнее пользоваться пределами взрыва жидкостей, если они выражены через температуру жидкости. Рассматриваемый прибор дает возможность определить температуру жидкости при нижнем и верхнем пределах взрыва. В табл. 73 приведены температуры некоторых жидкостей, при которых они образуют концентрации паров, равные нижнему и верхнему пределам взрыва. Температуры определены на приборе, указанном выше.

Если известны температуры жидкости на пределах взрыва, то, зная упругость пара, можно определять пределы взрыва в объемных процентах или весовое содержание на единицу объема смеси.

§ 4. ФАКТОРЫ, ИЗМЕНЯЮЩИЕ ВЕЛИЧИНУ ПРЕДЕЛОВ ВЗРЫВА

Пределы взрыва или границы воспламенения не являются постоянными, а изменяются от ряда факторов. Наибольшее значение в изменении пределов взрыва имеют: мощность источника

воспламенения, примесь инертных газов и паров, температура газовой смеси, давление смеси, диффузия газов и размеры сосуда.

При определении пожарной опасности технологических процессов необходимо иногда учитывать изменение пределов взрыва смеси от того или иного фактора. Например, в сушилках, где имеются пары горючих и легковоспламеняющихся жидкостей, пределы взрыва будут иные, чем при нормальной температуре. Иногда смесь горючих паров или газов с воздухом находится под давлением большим или меньшим нормального. В этом случае пределы взрыва также будут иные, чем приведенные в справочных таблицах.

Чтобы правильно учитывать влияние температуры смеси, давления и других факторов на пределы взрыва, нужно знать общие закономерности их изменения. Рассмотрим, как изменяются пределы взрыва при изменении указанных выше факторов.

Источник воспламенения. Под источником воспламенения понимается причина, вследствие которой происходит воспламенение газовой смеси. Такой причиной может быть открытое пламя, накалившее тело, нагрев части газа до высокой температуры, электрическая искра, искра при ударе металла о металл и т. п.

В большинстве приборов для определения пределов взрыва в качестве источника воспламенения применяются электрические искры от индукционной катушки. Значительно реже применяются проволоки, нагреваемые электрическим током.

Способность электрических искр воспламенять смеси паров и газов с воздухом зависит от свойств металла, из которого сделаны контакты, величины их поверхности, скорости размыкания цепи, напряжения и силы тока цепи и других факторов. Особенно большое влияние на воспламенение газовых смесей оказывает мощность электрических искр.

Длина и толщина искры, если мощность их одинакова, как показали опыты, не влияют на пределы взрыва. Мощность электрической искры зависит от силы тока и напряжения в сети, поэтому исследователи, желая изучить влияние мощности искры на пределы взрыва, берут одну из этих величин постоянной, а вторую изменяют в широких пределах.

В опытах, результаты которых приведены в табл. 74, бралось постоянное напряжение в сети 100 в и изменялась сила тока.

Данные в табл. 74 показывают, что искра при силе постоянного тока в один ампер не может воспламенить смесь метана, этана, бутана и пентана с воздухом. Искра, при силе тока два ампера, воспламеняет все газовые смеси, но промежуток взрыва у них при этом невелик.

Воспламенение искрой, при силе тока три ампера, расширяет промежуток взрыва, причем нижний предел взрыва уменьшается, а верхний увеличивается. Для некоторых смесей, например про-

Изменение пределов взрыва от мощности электрической искры

Наименование газа	Пределы взрыва в % при искре размыкания цепи постоянного тока в 100 в и силы тока			
	1 а	2 а	3 а	4 а
Метан	Не воспламе- няется	5,9—13,6	5,85—14,4	5,85—14,8
Этан	То же	3,5—10,1	3,4—10,6	3,25—10,85
Пропан	3,6—4,5	2,8—7,6	2,8—7,7	2,8—7,7
Бутан	Не воспламе- няется	2,0—5,7	2,0—5,85	2,0—5,85
Пентан	То же	1,3—4,4	1,3—4,6	1,3—4,6

пана, бутана, пентана, эта сила тока является уже предельной и дальнейшее увеличение ее не изменяет пределов взрыва.

Минимальная воспламеняющая сила тока для смеси метана в указанных выше опытах была равна 1,1 а. Однако в других опытах, при напряжении в сети 125 в, минимальная воспламеняющая сила тока снижалась до 0,3 а.

В табл. 75 показано изменение пределов взрыва смеси метана с воздухом при воспламенении ее платиновыми проволоками, нагреваемыми постоянным током.

Таблица 75.

Изменение пределов взрыва метана от диаметра
нагреваемой проволоки

Диаметр проволоки, мм	Сила тока, при которой происходит воспламенение газовой смеси, а	Пределы взрыва, %
0,1	1,6—1,65	4,55— 7,55
0,2	4,1—4,2	4,35—14,42
0,3	6,5—6,6	4,30—15,18

По мере увеличения диаметра проволоки увеличивается минимальная сила тока, необходимая для воспламенения смеси метана с воздухом. Одновременно с этим происходит расширение промежутка взрыва с изменением как нижнего, так и верхнего пределов взрыва.

При воспламенении газовых смесей нагретыми поверхностями выявлены те же закономерности. Чем больше поверхность нагр-

того тела, тем шире промежутков взрыва при одной и той же температуре тела.

Влияние величины нагретой поверхности может быть показано на изменении пределов взрыва в зависимости от объема нагретого сосуда. На рис. 55 приведены результаты определения пределов взрыва метана помощью нагретых кварцевых сосудов.

При температуре сосудов 680° воспламенение смесей происходит только в сосуде объемом 275 см^3 , при этом пределы взрыва равны $4-7\%$. При температуре сосудов 700° верхний предел взрыва смесей в сосуде объемом 81 см^3 равен $7,8\%$, а в сосуде объемом 275 см^3 — $10,4\%$.

Пределы взрыва газовой смеси при воспламенении ее

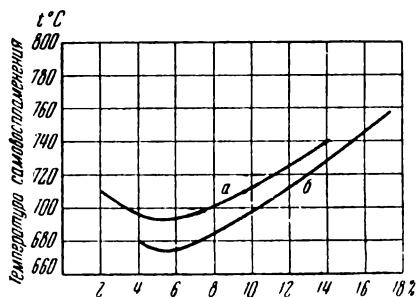


Рис. 55. Пределы взрыва метана в кварцевых сосудах:

а — объемом 81 см^3 ;
б — объемом 275 см^3 .

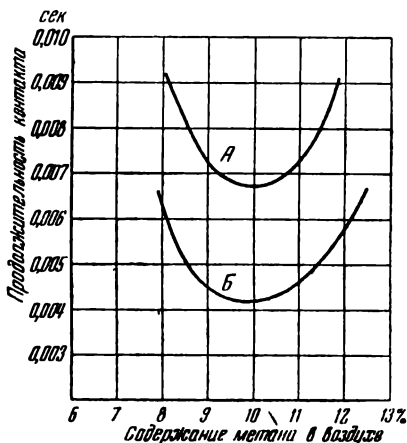


Рис. 56. Пределы взрыва метана при воспламенении пламенем.

пламенем изменяются в зависимости от величины пламени, его температуры и продолжительности контакта со смесью. На рис. 56 приведены результаты исследований воспламенения смесей метана с воздухом пламенем газовой горелки. Переменными величинами в опытах были: величина пламени, продолжительность времени контакта его со смесью и состав смеси. Кривая А относится к воспламенению смесей метана пламенем высотой 1 см , а кривая Б — пламенем высотой $1,25 \text{ см}$.

Увеличение времени контакта смеси с пламенем понижает нижний предел взрыва и увеличивает верхний предел его, при этом пределы взрыва изменяются на одну и ту же величину.

Примесь инертных газов и паров. Введение в смесь горючего газа с воздухом примесей негорючего газа изменяет свойства смеси.

В смесях при нижних пределах взрыва всегда имеется избыток кислорода против необходимого для горения, поэтому нижний

предел взрыва незначительно изменяется при уменьшении концентрации кислорода за счет введения инертных примесей.

В смесях, при верхнем пределе взрыва, кислорода недостаточно для полного горения горючего, находящегося в смеси, поэтому верхний предел взрыва резко изменяется при уменьшении концентрации кислорода.

На рис. 57 показано влияние примеси азота к смеси метана с воздухом. При снижении концентрации кислорода в воздухе ниже 21% происходят резкое уменьшение верхнего предела взрыва (правая ветвь) и незначительное повышение нижнего предела взрыва (левая ветвь). При концентрации кислорода 13,4%

и азота 86,6% пределы взрыва сходятся и при дальнейшей добавке азота смесь становится невзрывчатой.

Особенно активно влияют на пределы взрыва примеси к взрывчатой смеси галоидопроизводных. Введение в взрывчатую смесь одного процента галоидопроизводных уже значительно сужает промежуток взрыва.

Как показали исследования Садовникова, Барского, Дроздова [55], примеси галоидопроизводных или галоида к взрывчатым смесям значи-

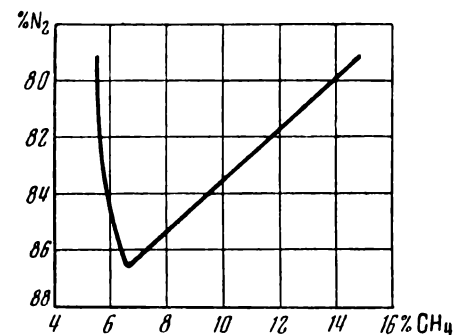


Рис. 57. Изменение пределов взрыва метана от концентрации азота в воздухе.

тельно уменьшают скорость распространения в них пламени. Так, если скорость распространения пламени в стехиометрической смеси $2\text{CO} + \text{O}_2$, содержащей 2% влаги, равна 90 см/сек, то добавка 1,8% четыреххлористого углерода снижает эту скорость до 40 см/сек.

Добавка 4,5% CCl_4 к указанной смеси является предельной, при более высокой концентрации примеси смесь не способна гореть. При этой предельной концентрации скорость распространения пламени равна 4 см/сек. Изменение факторов, увеличивающих скорость распространения пламени в рассматриваемой смеси (повышение концентрации окиси углерода и влаги, повышение температуры горения), увеличивает также количество флегматизатора — четыреххлористого углерода, необходимого для того, чтобы сделать смесь негорючей.

Действие различных негорючих газов и паров на одну и ту же взрывчатую смесь неодинаково. Чтобы сделать смесь негорючей, одних газов требуется больше, других меньше. В табл. 76 [24] приведены минимальные концентрации различных негорючих

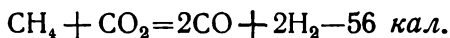
паров и газов, которые делают смесь бензина с воздухом невоспламеняющейся.

Таблица 76

Минимальные концентрации примесей, делающие смесь бензина с воздухом невоспламеняющейся

Количество примесей в %					
Ar	N ₂	He	CO ₂	CCl ₄	SiCl ₄
42,8	30,8	26,0	21,2	8,0	6,5

Зельдович [55], сопоставляя имеющиеся в литературе данные о влиянии добавки азота на пределы взрыва метана, показал, что добавка метана к стехиометрической смеси оказывает большее флегматизирующее влияние, чем добавка азота. Дроздов и Зельдович объясняют сильное действие метана тем, что он при высокой температуре вступает в эндотермические реакции с продуктами горения стехиометрической смеси:



В результате такой реакции температура пламени метана понижается сильнее, чем в случае прибавления к смеси инертных примесей равной теплоемкости.

Температура смеси. Начальная температура взрывчатой смеси влияет на ее пределы взрыва. С повышением температуры промежутки взрыва расширяются, при этом нижний предел уменьшается, а верхний увеличивается. В табл. 77 приведено изменение пределов взрыва некоторых взрывчатых смесей от температуры смеси.

Таблица 77

Изменение пределов взрыва от начальной температуры смеси

Температура смеси, °С	Пределы взрыва в объемных процентах			Пределы взрыва бензина, мг/л
	сероуглерод	этиловый спирт	ацетон	
0	4,2—27,8	2,55—11,8	4,2—8,0	65—150
50	3,0—31,0	2,5—12,5	4,0—9,8	55—190
100	1,25—33,4	2,25—12,53	3,2—10,0	50—203
150	—	2,0—12,5	3,2—10,0	50—203
200	—	2,0—12,5	3,2—10,0	50—203

Изменение пределов взрыва при повышении температуры смеси происходит в результате изменения температуры горения смеси и связанной с ней скоростью горения. Садовников [55], изучая зависимость скорости горения взрывчатой смеси от ее температуры горения, применял метод разбавления смеси продуктами ее горения. При этом температура горения смеси уменьшалась по мере увеличения в ней концентрации продуктов горения. Результаты опытов показали, что чем ниже температура горения смеси, тем меньше ее скорость горения. Эту зависимость можно видеть из данных, полученных Садовниковым и приведенных в табл. 78.

Т а б л и ц а 78

Изменение скорости распространения пламени
от состава смеси

Состав горючей смеси	% продуктов горения	% горючей смеси	Скорость пламени, см/сек
I. 50% СО и 50% воздуха	0	100	62
То же	10	90	50
»	20	80	40
»	30	70	25
»	40	60	17
II. 30% СО и 70% воздуха	0	100	40,5
То же	10	90	32
»	30	70	13

Таким образом, увеличение или уменьшение температуры горения взрывчатой смеси ведет к увеличению или уменьшению скорости ее горения. Это положение можно применить для объяснения расширения промежутка взрыва у газовых смесей при увеличении начальной температуры. В связи с увеличением начальной температуры смеси увеличивается скорость горения предельных концентраций смеси, при этом смеси, сильно разбавленные горючим или воздухом и не способные при низкой температуре взрываться, становятся взрывчатыми.

Д а в л е н и е с м е с и. Начальное давление взрывчатой смеси влияет на ее пределы взрыва. Изменение пределов взрыва от давления происходит вследствие изменения при этом скорости распространения пламени. Взрывчатые смеси различных веществ при повышении давления ведут себя не одинаково. Исследования показывают, что смеси водорода с воздухом, даже при давлении от 1 до 125 ат, не изменяют своих пределов взрыва. Нижний предел взрыва смеси метана с воздухом также почти не изменяется от давления, но верхний при повышении давления увеличивается (табл. 79).

Такое поведение смесей метана объясняется термической устойчивостью метана при высоком давлении, что исключает протекание эндотермических реакций, снижающих температуру горения.

Таблица 79

Изменение пределов взрыва метана от давления

Давление, кг/см ²	Нижний предел взрыва, %	Верхний предел взрыва, %
1	5,6	14,3
10	5,9	17,2
50	5,4	29,4
125	5,7	45,7

При уменьшении давления взрывчатой смеси ниже нормального происходит уменьшение промежутка взрыва и при некотором давлении смесь становится безопасной. В табл. 80 приведены пределы взрыва смеси окиси углерода с воздухом в зависимости от начального давления смеси.

Таблица 80

Изменение пределов взрыва окиси углерода от давления смеси

Давление смеси, мм рт. ст.	Пределы взрыва, %
760	15,5—68
600	16,0—65
400	19,5—57,7
300	22,5—51,5
230	37,4
200	Взрыва нет

Уменьшение давления смеси приводит к тому, что пределы взрыва окиси углерода при давлении 230 мм рт. ст. сходятся вместе и при еще большем понижении давления смесь не взрывается.

Направление распространения пламени. На величину пределов взрыва влияет также положение точки воспламенения. Пределы взрыва несколько изме-

няются в зависимости от того, происходит ли распространение пламени сверху вниз, снизу вверх или в горизонтальном направлении. В табл. 81 показано изменение пределов взрыва паро- и газовоздушных смесей при распространении в них пламени снизу вверх (↑), сверху вниз (↓) и горизонтально (→).

Как видно из табл. 81, для всех смесей нижний предел взрыва является наименьшим при распространении пламени снизу вверх и наибольшим — при распространении пламени сверху вниз. При горизонтальном распространении пламени нижний предел для всех смесей имеет значение, находящееся в интервале между двумя первыми значениями.

Изменение пределов взрыва от положения точки воспламенения

Наименование горючего газа	Нижний предел, %			Верхний предел, %			В каком сосуде производился опыт
	(↑)	(↓)	(→)	(↑)	(↓)	(→)	
Водород	4,15	8,8	6,5	25,0	74,5	—	Трубка диаметром 7,5 см
Метан	5,35	5,59	5,4	14,9	13,5	14,0	
Этан	3,12	3,26	3,15	15,0	10,2	12,9	
Пентан	1,42	1,48	—	7,45	4,64	—	
Этилен	3,02	3,38	3,20	34,0	15,5	23,7	
Пропилен	2,18	2,26	2,22	9,7	7,4	9,3	
Бутилен	1,7	1,8	1,75	9,0	6,3	9,0	
Ацетилен	2,6	2,78	2,68	80,5	71,0	78,5	Широкая трубка
Метилловый спирт	7,05	7,45	—	36,5	26,5	—	
Этиловый спирт	3,56	3,74	—	18,0	11,5	—	
Ацетон	2,89	2,93	—	13,0	8,6	—	Трубка диаметром 7,5 см
Метил-этилкетон	1,97	2,05	—	10,1	7,6	—	
Бензол	1,41	1,46	—	7,45	5,55	—	Широкая трубка
Толуол	1,27	1,28	—	6,75	4,6	—	
Окись углерода	12,8	15,3	13,6	75,0	70,5	—	Трубка диаметром 7,5 см
Этиловый эфир	1,71	1,85	—	48,0	6,4	—	Широкая трубка
Сероуглерод	1,06	4,91	—	50,0	35,0	—	
Сероводород	4,3	5,85	5,3	45,5	21,3	3,50	

Верхний предел взрыва для всех смесей является наибольшим при распространении пламени снизу вверх и наименьшим при распространении пламени сверху вниз. При горизонтальном распространении пламени верхний предел имеет среднее значение между двумя первыми значениями.

§ 5. РАСЧЕТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛОВ ВЗРЫВА

До последнего времени теории пределов взрыва не существовало. Только недавно созданная и проверенная советскими учеными теория распространения пламени позволила установить физическую природу пределов взрыва. В соответствии с этой теорией были выведены формулы, связывающие скорость распространения пламени в смеси окиси углерода с воздухом с учетом химической кинетики. Знание зависимости скорости распростра-

нения пламени от состава смеси позволило определить для этой смеси пределы взрыва. Результаты расчета [58] показали весьма близкое совпадение расчетных пределов взрыва с практически определенными, что говорит о правильности предпосылок, положенных в основу такого расчета пределов взрыва. При определении пределов взрыва исходят из скорости распространения пламени в данной смеси, термического излучения газов и термодимических констант смеси. Расчет этот сложен и пока произведен только для смеси окиси углерода с воздухом.

Для определения пределов взрыва применяются эмпирические зависимости, выведенные на основании полученных экспериментальных данных при работе на том или ином приборе. В указанных зависимостях учитывается только состав смеси на пределах и не учитывается ряд факторов, от которых в действительности зависят пределы взрыва. Поэтому рассчитанные по этим зависимостям пределы взрыва значительно расходятся с найденными опытным путем.

Ниже приводится одна из формул, предназначенная для вычисления пределов взрыва в объемных процентах и граммах на литр смеси.

Нижний предел взрыва:

$$H = \frac{100}{4,76(N-1) + 1} \% ; \quad H' = \frac{M}{[4,76(N-1)] V_t} \text{ г/л.} \quad (25)$$

Верхний предел взрыва: /

$$B = \frac{4 \cdot 100}{4,76 N + 4} \% ; \quad B' = \frac{4M}{(4,76 N + 4) V_t} \text{ г/л,} \quad (26)$$

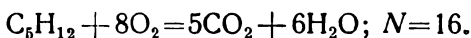
где: N — количество атомов кислорода, необходимое для полного сгорания одной молекулы горючего компонента смеси;

M — молекулярный вес горючего компонента смеси;

V_t — объем граммолекулы газов при различной температуре в литрах.

Пример. Определить пределы взрыва пентана в объемных процентах.

Решение. Напишем уравнение полного горения пентана и определим значение N :



Подставляем имеющиеся данные в формулы (25) и (26).

Нижний предел взрыва:

$$H = \frac{100}{4,76(16-1) + 1} = \frac{100}{72,4} = 1,38\%.$$

Верхний предел взрыва:

$$B = \frac{4 \cdot 100}{4,76 \cdot 16 + 4} = \frac{400}{80,16} = 4,99\%.$$

Полученные пределы взрыва несколько отличаются от практически найденных (см. табл. 6 приложений).

Нижний предел взрыва можно определить, пользуясь значением температуры вспышки. Известно, что при температуре вспышки концентрация паров жидкости равна нижнему пределу взрыва. Найдя по номограмме или таблицам упругость пара при температуре вспышки, подставляют это значение в формулы (17) или (18) и вычисляют нижний предел взрыва.

Пример. Температура вспышки уксусной кислоты 40°. Вычислить концентрацию нижнего предела взрыва паров уксусной кислоты в объемных процентах и г/л.

Решение. При температуре 40° упругость пара уксусной кислоты равна 34 мм рт. ст. (по номограмме). Определяем концентрацию паров кислоты в объемных процентах по формуле (17):

$$V_{\text{проц.}} = \frac{100 \cdot 34}{760} = 4,47\%.$$

Так как концентрация паров уксусной кислоты при температуре вспышки равна 4,47%, следовательно нижний предел взрыва их также равен 4,47%. По формуле (18) находим нижний предел взрыва в г/л:

$$g = \frac{p_{\text{пар}} \cdot M}{V_t \cdot P_{\text{общ}}} = \frac{34 \cdot 60}{25,68 \cdot 760} = 0,1 \text{ г/л.}$$

Значение V_t при 40° найдено по формуле (1). На таком же основании можно для определения нижнего предела взрыва паров жидкости применить формулу Блинова, предложенную им для определения температуры вспышки.

Подставляя значение $p_{\text{пар}}$ из этой формулы в формулы (17) и (18), получим зависимости для определения нижнего предела взрыва в объемных процентах и г/л:

$$H = \frac{A \cdot 100}{D_0 \cdot \beta}; \quad (27)$$

$$H' = \frac{M \cdot A}{D_0 \cdot \beta \cdot V_t}. \quad (28)$$

Обозначения здесь приняты те же, что и в формулах (17) (18), (24).

Пример. Определить нижний предел взрыва толуола в объемных процентах, если $A = 0,0084$.

Решение. Значения D_0 и β находим в табл. 70 и табл. 5 приложений.

Подставляем имеющиеся данные в формулу (27):

$$H = \frac{0,0084 \cdot 100}{0,0709 \cdot 9} = 1,15\%.$$

Полученный результат очень близок к нижнему пределу взрыва толуола, указанному в табл. 6 приложений.

Очень часто при решении вопросов безопасности вентиляционных и рекуперационных установок, а также некоторых аппаратов, сушилок, мешалок и др. требуется определить пределы взрыва смеси, состоящей из нескольких горючих компонентов.

Для вычисления как нижнего, так и верхнего пределов взрыва смеси нескольких паров или газов применима формула (29), выражающая правило смешения. В основу формулы положено предположение, что несколько взрывчатых смесей, находящихся на нижнем пределе взрыва, при смешении образуют смесь, также находящуюся на своем нижнем пределе взрыва.

Берем несколько взрывчатых смесей с концентрациями на нижнем пределе взрыва. Нижние пределы взрыва смесей обозначим: $H_1\%$, $H_2\%$... $H_n\%$. Смешав все смеси, мы получим новую сложную смесь, в которой концентрации горючих компонентов обозначим через $V_1\%$, $V_2\%$... $V_n\%$. Если объем только горючих компонентов в новой смеси принять равным 100 л, то в них первого горючего компонента будет V_1 л, второго — V_2 л и n -го — V_n л. Для приготовления такого объема новой смеси нужно взять смеси первого горючего компонента $\frac{100 \cdot V_1}{H_1}$ л, второго $\frac{100 \cdot V_2}{H_2}$ л и n -го $\frac{100 \cdot V_n}{H_n}$ л.

Следовательно, объем новой смеси равен

$$\frac{100 \cdot V_1}{H_1} + \frac{100 \cdot V_2}{H_2} + \dots + \frac{100 \cdot V_n}{H_n} \text{ л.}$$

Поскольку в этом объеме смеси находится 100 л горючих компонентов, то 1 л смеси содержит их:

$$\frac{100}{\frac{100 \cdot V_1}{H_1} + \frac{100 \cdot V_2}{H_2} + \dots + \frac{100 \cdot V_n}{H_n}} = \frac{1}{\frac{V_1}{H_1} + \frac{V_2}{H_2} + \dots + \frac{V_n}{H_n}} \text{ л.}$$

Это и есть концентрация нижнего предела взрыва новой смеси, выраженная в объемных единицах.

Пользоваться этим выражением в таком виде неудобно, поэтому количество горючих компонентов берут в объеме 100 л

смеси, тогда $V_1, V_2 \dots V_n$ и $H_1, H_2 \dots H_n$ можно выразить в объемных процентах. Окончательно формула имеет вид:

$$H = \frac{100}{\frac{V_1\%}{H_1\%} + \frac{V_2\%}{H_2\%} + \dots + \frac{V_n\%}{H_n\%}} \%, \quad (29)$$

где:

H —нижний предел взрыва смеси нескольких горючих компонентов в объемных %;

$V_1\%, V_2\% \dots V_n\%$ — концентрация горючих компонентов в объемных процентах, причем $V_1\% + V_2\% + \dots + V_n\% = 100\%$.

По формуле (29) можно определить верхние пределы взрыва смесей нескольких горючих компонентов, при этом $H_1\%, H_2\% \dots H_n\%$ заменяются обозначениями верхних пределов взрыва, т. е. $B_1\%, B_2\% \dots B_n\%$.

При вычислении пределов взрыва смеси в граммах на кубический метр в формуле (29) $V_1\%, V_2\% \dots V_n\%$ заменяются весовыми процентами горючих компонентов $g_1\%, g_2\% \dots g_n\%$, причем $g_1\% + g_2\% + \dots + g_n\% = 100\%$. Нижние или верхние пределы взрыва горючих компонентов выражаются в этом случае в $г/м^3$.

Пример. Вычислить нижний предел взрыва смеси паров ацетона и этилового спирта с воздухом в $г/м^3$, если в $1 м^3$ смеси находится 32 г ацетона и 25 г этилового спирта.

Решение. Находим весовые проценты горючих компонентов:

$$\text{ацетона} \quad \frac{32 \times 100}{32 + 25} = 56,1\%,$$

$$\text{этилового спирта} \quad 100\% - 56,1\% = 43,9\%.$$

Нижние пределы взрыва горючих компонентов берем из табл. 6 приложений: ацетона 1,6%, этилового спирта 2,6%. Имеющиеся данные подставляем в формулу (29) и вычисляем нижний предел взрыва смеси:

$$H = \frac{100}{\frac{56,1}{1,6} + \frac{43,9}{2,6}} = 1,92\%.$$

Значения пределов взрыва смеси нескольких горючих компонентов с воздухом всегда находятся между значениями пределов взрыва горючих компонентов, составляющих смесь. Это можно видеть из приведенного выше примера и данных табл. 82. В таблице приведены пределы взрыва смесей, полученные на приборе и вычисленные по формуле (29).

Пределы взрыва смесей нескольких горючих паров

Состав смеси в весовых процентах			Нижние пределы взрыва, %	
этиловый спирт	бензол	ацетон	найдено	вычислено
100	—	—	3,85	3,85
75	25	—	3,30	3,06
67	33	—	2,99	2,84
50	50	—	2,30	2,44
25	75	—	1,72	1,94
—	100	—	1,53	1,53
—	—	100	2,92	2,92
80	—	20	3,76	3,71

Результаты вычисления нижних пределов взрыва по формуле (29) дают значения, очень близкие к значениям пределов взрыва, найденным на приборе.

§ 6. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА ВЗРЫВА

Для каждой горючей газовой смеси существуют две теоретические температуры горения: при постоянном объеме и при постоянном давлении, причем первая всегда выше второй. Здесь рассматривается лишь вычисление теоретической температуры горения при постоянном объеме, что соответствует взрыву в замкнутом сосуде. Вычисление теоретической температуры горения при постоянном давлении было рассмотрено в главе III.

В основу расчета теоретической температуры горения при постоянном объеме положены те же условия, которые указаны в § 3 главы III.

Для вычисления теоретической температуры взрыва при постоянном объеме применима формула (8')

$$Q = m_1 \cdot c_1 t + m_2 \cdot c_2 t + \dots + m_n c_n t,$$

только произведения $c_1 t, c_2 t \dots c_n t$ представляют в ней количества тепла, необходимые для нагревания одного грамма (m) продуктов горения от 0 до n° К при постоянном объеме; называются они внутренней энергией газов.

Внутренние энергии газов приведены в табл. 83.

Величина Q в этом случае представляет собой сумму теплоты горения вещества и внутренней энергии взрывчатой смеси, а $m_1, m_2 \dots m_n$ — граммы продуктов горения. Для вычисления температуры взрыва применяется тот же метод, как и для вычисления температуры горения при постоянном давлении.

Внутренние энергии газов в калориях на моль

Температура, °К	H ₂	O ₂	N ₂	CO	CO ₂	H ₂ O
200	965	987	992	992	—	—
300	1 440	✓ 1 486	✓ 1 489	1 489	1 660	1 791
400	1 936	1 998	1 987	1 989	2 403	2 409
600	2 936	3 088	3 006	3 017	4 135	3 687
800	3 947	4 265	4 078	4 110	6 107	5 073
1 000	4 978	5 511	5 216	5 270	8 247	6 577
1 200	6 044	6 802	6 410	6 485	10 503	8 200
1 400	7 151	8 123	7 646	7 741	12 844	9 920
1 600	8 293	9 476	8 912	9 025	15 246	11 740
1 800	9 478	10 852	10 207	10 334	17 698	13 655
2 000	10 700	12 248	11 528	11 665	20 187	15 650
2 200	11 954	13 667	12 857	13 011	22 703	17 700
2 400	13 234	15 110	14 200	14 365	25 248	19 800
2 600	14 545	16 570	15 550	15 725	27 819	21 945
2 800	15 881	18 049	16 914	17 096	30 406	24 125
3 000	17 231	19 544	18 287	18 476	33 012	26 330
3 200			197			23,5

Рассмотрим пример вычисления температуры взрыва.

Пример. Вычислить теоретическую температуру взрыва смеси воздуха с окисью углерода, если концентрация ее равна 20%. Температура взрывчатой смеси 300° К.

Решение. Вычисляем концентрацию кислорода и азота в смеси:

$$\text{кислорода } \frac{(100 - 20) 21}{100} = 16,8\%;$$

$$\text{азота } 80 - 16,8 = 63,2\%.$$

Поскольку для идеальных газов отношение числа молей равно отношению объемов, то можно вести расчет на смесь, содержащую: 0,2 моля окиси углерода, 0,168 моля кислорода и 0,632 моля азота.

При сгорании 0,2 моля окиси углерода выделяется тепла (табл. 9):

$$0,2 \times 68\,220 = 13\,644 \text{ кал.}$$

Внутренняя энергия взрывчатой смеси при 300° К (табл. 83):

$$0,2 \times 1489 + 0,168 \times 1486 + 0,632 \times 1489 = 1488,4 \text{ кал.}$$

Следовательно, $Q = 13\,644 + 1\,488,4 = 15\,132,4 \text{ кал.}$ При сгорании 0,2 моля окиси углерода $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ выделяется 0,2 моля углекислого газа, при этом расходуется кислорода 0,1 моля.

Продукты взрыва состоят из:

$$\begin{aligned} \text{CO}_2 & \dots 0,2 \text{ моля} \\ \text{O}_2 & \dots 0,168 - 0,1 = 0,068 \text{ моля,} \\ \text{N}_2 & \dots 0,632 \text{ моля.} \end{aligned}$$

Принимаем температуру взрыва 2400°K , тогда внутренняя энергия продуктов взрыва равна:

$$\begin{aligned} \text{CO}_2 & \dots 0,2 \cdot 25\,248 = 5\,049,6 \text{ кал} \\ \text{O}_2 & \dots 0,068 \cdot 15\,110 = 1\,027,4 \text{ кал} \\ \text{N}_2 & \dots 0,632 \cdot 14\,200 = 8\,974,4 \text{ кал} \\ & \qquad \qquad \qquad \underline{\qquad \qquad \qquad} \\ & \qquad \qquad \qquad 15\,051,4 \text{ кал} \end{aligned}$$

Поскольку внутренняя энергия продуктов горения при 2400°K меньше значения Q , следовательно, температура взрыва выше 2400°K . Принимаем температуру взрыва 2600°K , тогда внутренняя энергия продуктов взрыва будет равна $16\,518,1 \text{ кал}$.

Истинную температуру взрыва определяем интерполяцией:

$$T = 2400 + \frac{(15\,132,4 - 15\,051,4) \cdot 200}{16\,518,1 - 15\,051,4} = 2400 + 11 = 2411^\circ\text{K};$$

$$t = 2411 - 273 = 2138^\circ\text{C}.$$

Вычисление теоретической температуры взрыва произведено без учета диссоциации продуктов горения. При учете диссоциации теоретическая температура взрыва несколько снизилась бы и была ближе к действительной.

Разность между теоретической и действительной температурами взрыва значительно меньше у температур горения при постоянном давлении, потому что при взрыве процесс горения протекает при условиях, близких к адиабатическим.

§ 7. ДАВЛЕНИЕ ПРИ ВЗРЫВЕ

Давление при взрыве газовой смеси в закрытом объеме зависит от температуры взрыва и отношения числа молекул продуктов горения к числу молекул во взрывчатой смеси. При взрыве газовых смесей давление обычно не превышает 10 атм , если первоначальное давление смеси берется нормальным.

При замене воздуха во взрывчатой смеси кислородом давление при взрыве резко увеличивается за счет увеличения температуры горения. При взрыве, даже стехиометрической газовой смеси, значительное количество тепла затрачивается на нагревание азота, присутствующего в смеси, поэтому температура взрыва таких смесей много ниже температуры взрыва смесей с кислородом. Так, в стехиометрических смесях метана, этилена, ацетона, метилового и этилового эфиров с кислородом давление, образующееся при взрыве, находится в пределах от 15 до 19 атм ,

в то время как в стехиометрических смесях их с воздухом оно не превышает 10 атм.

Давление при взрыве газоздушных смесей можно рассчитать, пользуясь формулой:

$$P_{\text{взр}} = \frac{P_0 \cdot T_{\text{взр}}}{T_0} \cdot \frac{m}{n}, \quad (30)$$

где: T_0 и $T_{\text{взр}}$ — начальная температура взрывчатой смеси и температура взрыва в °К;

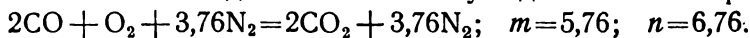
P_0 и $P_{\text{взр}}$ — начальное давление взрывчатой смеси и давление при взрыве в ата;

m — число молекул продуктов горения после взрыва;

n — число молекул смеси до взрыва.

Пример. Вычислить давление при взрыве смеси окиси углерода с воздухом, если $P_0 = 1 \text{ ата}$; $T_0 = 20^\circ \text{ C}$; $T_{\text{взр}} = 2416^\circ \text{ K}$.

Решение. Находим число молекул до и после взрыва



Подставляем имеющиеся данные в формулу (30):

$$P_{\text{взр}} = \frac{1 \cdot 2416}{293} \cdot \frac{5,76}{6,76} \approx 7,0 \text{ ата.}$$

ЗАДАЧИ

1. Вычислить концентрацию нижнего предела взрыва бутилового спирта в объемных процентах и г/л при 35° .

2. Вычислить концентрацию верхнего предела взрыва этилформиата в объемных процентах и г/л при 10° .

3. Концентрация нижнего предела взрыва паров легковоспламеняющейся жидкости равна 2,06%. Вычислить верхний предел взрыва паров этой жидкости в объемных процентах.

4. Водяной газ состоит из 50% — H_2 , 48% — CO и 2% — N_2 . Вычислить нижний предел взрыва водяного газа в объемных процентах и г/л при 20° .

5. Светильный газ состоит из 3% — CO_2 ; 2% — C_2H_4 ; 19,5% — CO ; 50,5% — H_2 ; 23% — CH_4 ; 2% — N_2 . Вычислить концентрацию нижнего предела взрыва светильного газа в г/л при 20° .

6. В подвальном помещении фабрики хранится этиловый спирт. Определить взрывчатость концентраций паров спирта в резервуаре в течение года, если летом температура спирта не превышает 14° , а зимой не понижается ниже 5° . Атмосферное давление 760 мм рт. ст.

7. В надземном резервуаре хранится грозненский автобензин. Определить взрывчатость концентраций паров бензина в резервуаре, в различное время года, если летом температура бензина не превышает $+10^\circ$, а зимой -20° .

8. В производстве нитро-шелка нитроклетчатка растворяется в спиртоэфирной смеси, состоящей из 40% этилового спирта и 60% этилового эфира. Процесс растворения производится в закрытых аппаратах при темпера-

туре 24°. Определить концентрацию паров смеси в г/л в аппарате и степень ее опасности в отношении взрыва.

9. В производстве киноплёнки на 100 кг колоксилина с камфорой затрачивается:

Этилового спирта	205 кг
» эфира	250 »
Метилацетата	8 »
Пропилового спирта	8 »
Бутилацетата	2 »

Весь растворитель улетучивается в поливочной машине, и смесь воздуха с парами растворителя идет на рекуперацию. Определить количество в м³ воздуха, подаваемого в машину в час, если допустимая концентрация паров в воздухопроводах равна 50% от нижнего предела взрыва смеси. Производительность поливочной машины 2,6 кг пленки в час.

10. Через сушилку гранитоля в час проходит 300 м² гранитоля. 1 м² гранитоля имеет на своей поверхности 4 г этилацетата, 2 г этилового эфира и 3 г ацетона. Весь растворитель в сушилке испаряется, и пары его в смеси с воздухом идут на рекуперацию. Определить кратность обмена воздуха в сушилке объемом 8 м³, если допустимая концентрация паров в ней равна 75% от нижнего предела взрыва смеси.

11. В резервуаре объемом 200 м³ хранился бакинский авиабензин при температуре 25° и давлении 760 мм рт. ст. Объем воздушного пространства резервуара 40 м³. При пожаре соседнего резервуара этот бензин был спущен в подземную емкость. Определить опасность концентраций бензина в резервуаре до и после спуска из него бензина. Испарение бензина в процессе спуска в расчет не принимается. Молекулярный вес бензина — 126.

12. Вычислить концентрацию паров наибольшей силы взрыва для сероуглерода, ацетона, метилового спирта и этилацетата.

13. Вычислить минимальные концентрации кислорода, при которых возможен взрыв паров этилового эфира, метилацетата, бензина и сероуглерода.

14. Вычислить концентрации наибольшей силы взрыва пыли серы, сахара и каменного угля состава: С — 37%, Н — 6%, О — 5%, N — 32%, W — 6% и золы — 5% в г/м³. Объемом пылинок пренебречь. Температура смеси 20°.

15. Концентрация верхнего предела взрыва ацетилен 82%. Определить, какой процесс горения протекает в этой смеси, а также определить концентрации ацетилен в воздухе, которые сгорают до углекислого газа и до окиси углерода. Атмосферное давление во всех случаях 760 мм рт. ст.

16. Процесс растворения вещества производится в этиловом эфире при 12°. Определить, как безопаснее вести процесс в аппарате при атмосферном давлении, противодавлении или вакууме. Указать величину давления или вакуума, при которых концентрация паров будет безопасна от взрыва. Атмосферное давление 760 мм рт. ст.

17. Вычислить температуру и давление при взрыве ацетилен, если концентрация его была 3% и атмосферное давление 760 мм рт. ст. Температура смеси 300° К.

18. В цистерне при температуре 16° хранился толуол. От попадания искры произошел взрыв смеси паров толуола с воздухом. Вычислить температуру и давление при взрыве, если атмосферное давление равно 760 мм рт. ст.

19. Вычислить температуру и давление при взрыве метана, если концентрация его соответствует стехиометрической смеси, а атмосферное давление равно 760 мм рт. ст. Температура смеси 300° К.

20. В бочке из-под сероуглерода оставалась концентрация паров сероуглерода, равная 5%. Определить, опасно ли давление, развиваемое в бочке при взрыве, если бочка испытывалась на давление 4 атм. Температура смеси 300° К.

21. В воздухе содержалась смесь паров ацетона и ^{метилового} этилового спирта. Определить температуру взрыва этой смеси паров при концентрации паров ацетона в ней 2%, а паров метилового спирта 5%. Температура смеси 300° К. Атмосферное давление смеси 760 мм рт. ст.

22. Вычислить давление, которое может возникнуть при взрыве взрывчатой смеси паров толуола и бензола с воздухом, если концентрация паров толуола в смеси 1,0%, а паров бензола 0,5%. Температура смеси 300° К. Атмосферное давление 760 мм рт. ст.

23. Вычислить температуру взрыва водяного газа состава: CO₂ — 6%, CO — 39%, H₂ — 50%, N₂ — 5%, если его концентрация в воздухе 10%. Температура смеси 400° К. Атмосферное давление 760 мм рт. ст.

ГЛАВА XIII

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПЛАМЕНИ В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ

§ 1. НОРМАЛЬНАЯ И НАБЛЮДАЕМАЯ СКОРОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

Скорость распространения пламени при горении твердых, жидких и газообразных веществ представляет большой практический интерес, так как знание ее позволяет решать ряд вопросов, связанных с предупреждением пожаров и взрывов.

Исследования процесса горения газовых смесей советскими учеными: Н. Н. Семеновым, Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каме-нецким, А. С. Соколик и другими, позволили теоретически обосновать многие явления, сопровождающие процесс горения, в том числе и скорость распространения пламени.

Наиболее широко изучена скорость распространения пламени в смесях горючих газов с воздухом. Для таких смесей имеются не только экспериментальные данные о скорости распространения пламени, но и разработана теория, при проверке которой на ряде примеров получены вполне удовлетворительные результаты.

Знание скорости распространения пламени в газовых смесях позволяет определять безопасные скорости газоздушных потоков в трубопроводах вентиляционных, рекуперационных, аспирационных и других установок, где транспортируются газо-, паро- и пылевоздушные смеси.

Как правило, скорость движения горючих смесей по трубопроводам указанных установок должна быть больше скорости распространения пламени для того, чтобы предотвратить распространение взрыва по смеси в направлении, противоположном ее движению, и не допустить попадания пламени к местам забора паров, газов и пыли.

Следует отметить, что большинство исследовательских работ проведено с воздушными смесями таких газов, как метан, этан, водород, окись углерода, ацетилен, и крайне незначительное количество опытов со смесями воздуха с парами жидких углеводородов, спиртов, эфиров, кетонов и других легковоспламеняющихся жидкостей. Особенно недостаточно изучена скорость распростра-

нения пламени в пылевых смесях, образующихся при технологических процессах ряда фабрик и заводов.

Среди первых исследователей явления скорости распространения пламени в газовых смесях был русский ученый В. А. Михельсон [52]. В 1888 г. В. А. Михельсон предложил метод измерения скорости распространения пламени в газовых смесях по пламени газовой горелки и разработал теорию этого метода. Результаты полученных им измерений скорости пламени близки к современным.

Советские ученые Зельдович и Франк-Каменецкий разрабо-

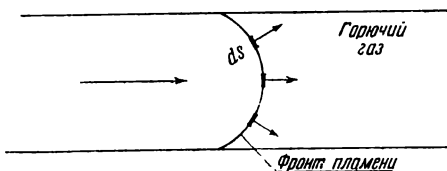


Рис. 58. Перемещение элемента фронта пламени.

тали и предложили теорию распространения пламени, основанную на кинетических, диффузионных и тепловых явлениях, имеющих место при горении смесей. Рассмотрим первоначально результаты экспериментальных работ по изучению скорости распространения пламени и основные принятые понятия в этой области.

Воспламенение горючей смеси во всех случаях начинается в одной точке и затем распространяется по всему объему, занимаемому горючей смесью. Распространение пламени в горючей смеси особенно удобно наблюдать в стеклянных трубках. Если, например, стеклянную трубку соответствующего диаметра заполнить горючей смесью и поджечь ее с одного конца, то можно видеть, как узкий фронт пламени движется по неподвижному газу, отделяя сгоревший уже газ (позади фронта пламени) от горючей смеси. Однако в трубке можно получить и неподвижное пламя. Для этого необходимо, чтобы к фронту пламени подводилась горючая смесь с той же скоростью, с которой распространялось пламя.

Фронт пламени имеет различную форму, чаще всего в виде колпачка или конуса, обращенных своей выпуклой частью в сторону движения пламени. Фронт пламени представляет собой тонкий газовый слой, ширина которого, по вычислениям Зельдовича, равна 10^{-2} — 10^{-4} см. В этом слое (см. рис. 64) протекают реакции горения, поэтому он часто называется зоной реакции. Хотя фронт пламени и имеет такую незначительную ширину, в нем успевают протекать реакции горения благодаря высокой температуре. Температура фронта пламени в зависимости от состава смеси колеблется от 1500 до 3000° К.

Выделяющаяся теплота расходуется на нагревание продуктов горения, горючей смеси, находящейся перед фронтом пламени, и стенок трубы или сосуда, в которых находится смесь. Передача теплоты происходит, главным образом, теплопроводностью.

Фронт пламени является тем слоем, который отделяет про-

дукты реакции от свежей горючей смеси, поэтому в ней, естественно, должны энергично протекать процессы диффузии смеси горючих газов с воздухом и продуктов сгорания.

При движении фронта пламени, например, в трубе, в горючей смеси возникают волны сжатия, которые создают вихревые движения.

Завихрения газов искривляют фронт пламени и увеличивают его площадь, но не изменяют его толщины и характера протекающих в нем процессов. Например, на единице поверхности фронта пламени всегда каждую секунду сгорает одно и то же количество горючего

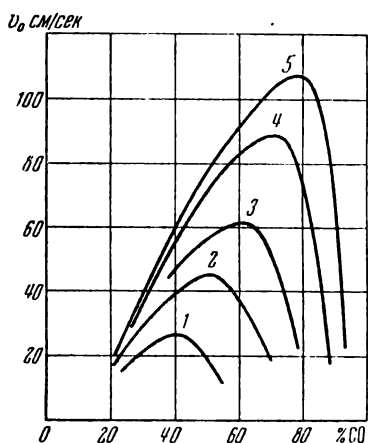


Рис. 59. Нормальные скорости распространения пламени в смесях CO с азотом и кислородом:

1—87% N₂+13% O₂; 2—79% N₂+21% O₂; 3—70% N₂+30% O₂; 4—60% N₂+40% O₂; 5—11,5% N₂+88,5% O₂.

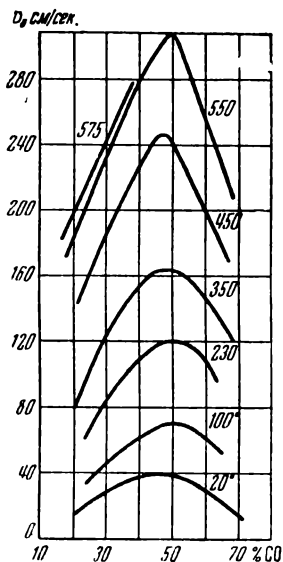


Рис. 60. Нормальная скорость распространения пламени в смесях CO с воздухом при предварительном подогреве смеси.

вещества v_m . Зная площадь фронта пламени S , можно вычислить количество сгораемого вещества в секунду на всем фронте. Это количество сгораемого вещества будет пропорционально площади фронта пламени S и равно $v_m S$. Следовательно, завихрения, увеличивая площадь поверхности пламени, увеличивают количество вещества, сгорающего в единицу времени. Величина v_m является постоянной для каждой данной смеси и называется массовой скоростью сгорания. Она выражает количество граммов вещества сгораемого каждую секунду на 1 см^2 площади фронта пламени и имеет размерность г/сек см^2 .

Так как скорость распространения пламени выражается всегда в линейных единицах, пользоваться массовой скоростью не всегда удобно.

Рассмотрим теперь перемещение элемента фронта пламени dS по газовой смеси (рис. 58). Каждый элемент dS фронта пламени перемещается относительно несгоревшего газа всегда по направлению нормали к фронту пламени в данном месте. Скорость этого перемещения равна

$$v_0 = \frac{v_m}{\rho_0},$$

где ρ_0 — плотность исходной горючей смеси.

Линейная скорость v_0 имеет размерность:

$$v_0 = \frac{v_m}{\rho_0} = \frac{2 \cdot \text{см}^3}{\text{сек} \cdot \text{см}^2 \cdot 2} = \frac{\text{см}}{\text{сек}}$$

и называется нормальной скоростью распространения пламени. Она является постоянной величиной процесса горения для каждой данной смеси и не зависит от гидродинамических условий, сопутствующих процессу горения.

Нормальная скорость распространения пламени всегда меньше наблюдаемой скорости. Под наблюдаемой скоростью понимается скорость перемещения фронта пламени относительно стенок трубы или стенок сосуда, в которых находится горючая смесь.

Если бы при распространении пламени в трубе фронт его был плоским и нормальным по отношению к оси трубы, то нормальная и наблюдаемая скорости распространения пламени были бы равны. В действительности же фронт пламени не может быть плоским по причине расширения продуктов сгорания и образования газовых потоков при выходе их из открытого конца трубы. Эти явления вызывают, в свою очередь, потоки в свежем неподвижном газе, что искривляет плоский фронт пламени и делает его выпуклым в сторону распространения

пламени. Площадь выпуклого пламени больше площади плоского, поэтому наблюдаемая скорость распространения пламени всегда больше нормальной во столько раз, во сколько площадь выпуклого пламени больше площади поперечного сечения трубы.

Нормальная скорость распространения пламени изменяется в зависимости от состава смеси, примеси инертных газов, температуры смеси и других факторов.

На рис. 59 приведены нормальные скорости распространения пламени в смесях CO при разном соотношении кислорода и инертного газа. Скорость распространения пламени, как видно (см. рис. 59), снижается при увеличении процента инертного газа

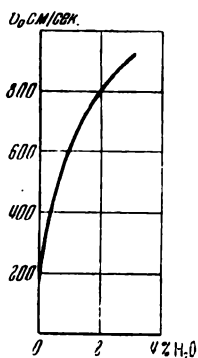


Рис. 61. Изменение нормальной скорости распространения пламени в смеси CO с воздухом от содержания влаги.

в горючей смеси, что объясняется снижением температуры ее горения.

Максимальная скорость распространения пламени, как показал Михельсон, получается не при стехиометрической смеси, а в смеси с избытком горючего.

На скорость распространения пламени влияет теплоемкость инертного газа. Чем больше теплоемкость инертного газа, тем больше он снижает температуру горения и тем сильнее уменьшает скорость распространения пламени. Так, если смесь метана с воздухом разбавить сначала углекислотой, а затем аргоном, то в первом случае скорость распространения пламени получается примерно в три раза меньше, чем во втором.

Предварительный подогрев смеси также увеличивает скорость распространения пламени. На рис. 60 показаны нормальные скорости распространения пламени в смесях окиси углерода с воздухом, содержащим 2,3% влаги. Как видно из графика, скорость распространения пламени резко изменяется от температуры смеси. Исследования Воронкова, Соколика и других показывают, что скорость распространения пламени пропорциональна квадрату абсолютной температуры смеси.

На скорость распространения пламени в смесях окиси углерода с воздухом имеет большое влияние влага, содержащаяся в смеси. Из графика (рис. 61) видно, что скорость пламени растет при увеличении влажности смеси.

§ 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НОРМАЛЬНОЙ СКОРОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

Для измерения нормальной скорости распространения пламени в газовых смесях применяются три метода: метод газовой горелки, метод распространения пламени в мыльном пузыре и метод распространения пламени в трубах.

1. Определение скорости распространения пламени в газовой горелке

Нормальная скорость распространения пламени проще всего измеряется в конусе пламени, образующегося в газовой горелке. Этот метод измерения скорости пламени был предложен и подробно разработан Михельсоном [52].

Пламя газовой горелки состоит из внешнего и внутреннего конусов. Внутренний конус резко выделяется благодаря свечению и является основной частью пламени, где происходит процесс горения. Поверхность внутреннего конуса представляет собой неподвижный фронт пламени, в котором уравниваются скорость движения газовой смеси со скоростью пламени, движущегося навстречу ей.

Фронт пламени будет неподвижен, если скорость движения смеси в горелке постоянна. При уменьшении скорости движения смеси уменьшается величина пламени, и при некоторой скорости пламя может проскочить в горелку. Наоборот, при большой скорости движения смеси пламя увеличивается и при некотором значении скорости оно отрывается от горелки и гаснет. Отрыв пламени от горелки происходит при скорости смеси, превышающей нормальную скорость распространения пламени.

Изучение скорости распространения пламени в газовой горелке подтвердило правильность теоретического вывода, что нормальная скорость пла-

мени равна отношению объема сгораемой газовой смеси к поверхности фронта пламени:

$$v_0 = \frac{V}{S}, \quad (31)$$

где: v_0 — нормальная скорость распространения пламени в см/сек;

V — объем смеси подводимой к горелке в см³/сек;

S — поверхность конуса пламени в см².

Для определения нормальной скорости пламени по формуле (31) необходимо замерить расход газа в горелке, сфотографировать пламя и по фотографии вычислить поверхность внутреннего конуса.

Методом газовой горелки были определены нормальные скорости пламени различных газовых смесей. На рис. 62 приведен график изменения нор-

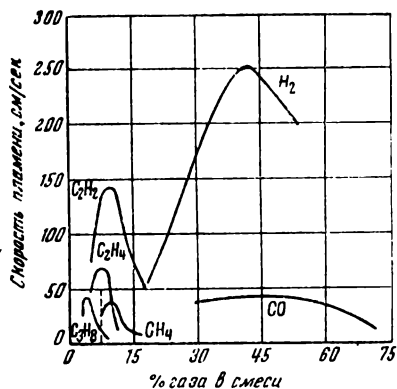


Рис. 62. Нормальная скорость распространения пламени в газовых смесях.



Рис. 63. Фотография распространения пламени в мыльном пузыре.

мальных скоростей пламени в смесях некоторых газов в зависимости от состава смеси. Из графика видно, что наибольшей скоростью распространения пламени обладают смеси водорода и ацетилена с воздухом.

2. Метод определения скорости пламени в мыльном пузыре

Распространение пламени в сферическом сосуде при поджигании смеси в центре происходит радиально без искажения образующегося сферического фронта пламени. Возникающие при этом радиальные потоки действуют так симметрично, что не изменяют формы фронта пламени. Радиальный поток возникает вследствие разности температур между горючей смесью и продуктами горения, находящимися внутри сферического фронта пламени.

Продукты горения, будучи нагреты до высокой температуры, расширяются и производят давление на несгоревшую смесь. В результате перед фронтом пламени в несгоревшей смеси возникает радиальный поток, благодаря которому наблюдаемая скорость распространения пламени значительно превышает нормальную. Наблюдаемая скорость в этом случае складывается из нормальной скорости распространения пламени и скорости радиального потока. Если в качестве сферического сосуда брать мыльный пузырек, кото-

рый расширяется совместно с расширением газа, то в этом случае процесс горения будет протекать при постоянном давлении, что облегчает расчет нормальной скорости распространения пламени.

Метод определения скорости распространения пламени в мыльном пузыре состоит в следующем. Взрывчатая газовая смесь подается по тонкой стеклянной трубке, на конце которой выдувается мыльный пузырь. В центре мыльного пузыря расположены электроды с искровым промежутком. При воспламенении смеси искрой образуется шаровидное пламя, которое постепенно распространяется на всю газовую смесь. Мыльная пленка лопается, но фронт пламени не нарушается до конца горения смеси.

Горение газовой смеси в мыльном пузыре фотографируется через узкую щель на движущуюся с определенной скоростью фотопленку. Такой след пламени на фотопленке изображен на рис. 63. Наблюдаемая скорость пламени в пузыре определяется не только нормальной скоростью распространения пламени, но и скоростью движения самой газовой смеси вследствие расширения. По углу α (рис. 63), скорости движения фотопленки и коэффициенту, равному отношению линейных размеров объекта и изображения можно вывести зависимость для наблюдаемой скорости распространения пламени:

$$v_{набл} = m \cdot F \cdot tg \alpha,$$

где: m — коэффициент, показывающий отношение линейных размеров объекта и изображения;

F — скорость движения фотопленки.

Степень расширения смеси определяется отношением объема продуктов горения к первоначальному объему газовой смеси. Так как объемы имеют форму шара, то можно брать отношение их радиусов:

$$E = \frac{(m \cdot R)^3}{r^2}.$$

Максимальный радиус пламени R определяется по фотографии, радиус пузыря r измеряется до воспламенения смеси. Нормальная скорость пламени при этом методе измерения определяется по уравнению:

$$v_0 = \frac{v_{набл}}{E}. \quad (32)$$

3. Метод определения скорости распространения пламени в трубах

Определение нормальной скорости распространения пламени в трубах возможно только в начальный момент горения смеси, когда пламя распространяется равномерно. Такое распространение пламени наблюдается на протяжении 0,5—1 м длины трубы, после чего скорость его приобретает неравномерный характер. Пламя или начинает продвигаться вперед с очень большой скоростью, или скорость его движения уменьшается и даже приобретает обратное направление.

При равномерном распространении пламени форма его фронта и количество ежесекундно сгорающего газа постоянны, а следовательно, постоянна и наблюдаемая скорость распространения пламени.

В табл. 84 приведены результаты [53] вычислений нормальной скорости пламени, полученные на основании известной наблюдаемой скорости его распространения и измеренной по фотографии площади его фронта.

Как видно из данных табл. 84, при различном диаметре труб, различной форме фронта пламени и наблюдаемых скоростях его распространения нормальная скорость распространения остается почти постоянной величиной.

Определение наблюдаемой скорости распространения пламени в трубах производится: а) в открытой с одного конца трубе, причем зажигание про-

Скорость пламени в 10% смеси метана с воздухом

Диаметр трубы, см	Распространение пламени относительно поля тяжести	Наблюдаемая скорость пламени, см/сек	Площадь фронта пламени, см ²	Нормаль- ная скорость, см/сек
10	Горизонтально	111	300	29
10	То же	71	189	29
5	»	92	66	27
5	»	61,5	48,5	25
2,5	»	71,5	12,6	28
2,5	»	63	11,0	28
2,5	»	59	10,4	28
2,5	Вертикально вверх	58	48	28
2,5	То же	92,5	66,5	27
2,5	Вертикально вниз	61	46	26
2,5	То же	58	63,5	26

изводится либо у закрытого конца, либо у открытого; б) в закрытой с обоих концов трубе.

Регистрация момента прохождения пламени в трубе производится либо при перегорании тонких проволочек, натянутых в различных сечениях трубы и находящихся под током, либо фотографированием движения пламени через окна в трубе на кинолентку.

§ 3. ЯВЛЕНИЯ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ РАСПРОСТРАНЕНИИ ПЛАМЕНИ

Распространение пламени в газовой смеси происходит в результате передачи тепла от слоя к слою. Передача тепла осуществляется в основном теплопроводностью, но в некоторых случаях, как мы увидим далее, существенное значение имеет передача тепла излучением. Кроме теплопроводности, значительную роль в распространении пламени играет взаимная диффузия компонентов горючей смеси и продуктов горения. Зельдович и Франк-Каменецкий [54], учитывая основные причины, влияющие на скорость распространения пламени, разработали теорию распространения его в газовых смесях и с ее помощью

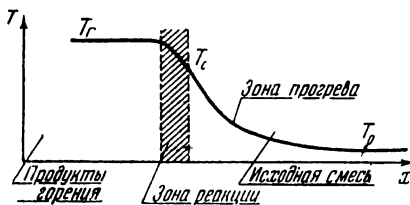


Рис. 64. Изменение температуры в различных зонах горячей газовой смеси.

объяснили все накопившиеся факты, которые не могли быть объяснены ранее. В предыдущих параграфах отмечалось, что фронт пламени или зона реакции представляют собой тонкую пленку, в которой успевают протекать химическая реакция горения. Вычисления показывают, что время пребывания вещества в пламени не превышает для метана $4 \cdot 10^{-3}$ сек., а для смеси кислорода с водородом 10^{-7} сек.

Теплота химической реакции, протекающей во фронте пламени, распространяется путем теплопроводности как в сторону движения пламени, нагре-

вая исходную горючую смесь, так и в противоположную сторону к охлаждающимся продуктам горения.

Схема распределения температур в различных зонах смеси изображена на рис. 64. Исходная горючая смесь имеет температуру T_0 , но по мере приближения к ней пламени она нагревается от T_0 до температуры самовоспламенения T_c . Величина зоны прогрева зависит от теплопроводности смеси и скорости распространения пламени. Увеличение теплопроводности смеси увеличивает ширину зоны прогрева, а увеличение скорости пламени сокращает ее. В зоне реакции температура повышается от T до температуры горения T_2 .

Кроме явления передачи тепла, в зоне реакции протекают и процессы диффузии. Последние вызваны различием парциальных давлений отдельных компонентов смеси, главным образом в зоне реакции и исходной смеси. Например, в зоне реакции парциальное давление горючего компонента и кислорода много ниже, чем в исходной смеси, поэтому горючий компонент и кислород диффундируют в зону реакции. Наоборот, парциальное давление продуктов горения в зоне реакции велико, а в исходной смеси крайне незначительно, поэтому они будут диффундировать из зоны реакции в исходную смесь. Передача теплопроводностью и обмен веществ диффузией вызывают некоторые изменения во внутренней энергии смеси в зоне реакции и прогрева.

Ранее предполагали, что суммы тепловой и химической энергий во всех зонах горящей смеси постоянны. Однако постоянство энергии, как теперь стало известно, зависит только от определенного соотношения коэффициентов теплопроводности и диффузии компонентов смеси, а не от диффузии активных центров цепной реакции.

Действительно, если молекулярные веса продуктов реакции и реагирующих веществ близки между собой, то следовательно, близки между собой и коэффициенты теплопроводности и диффузии. В этом случае прогрев смеси и обеднение ее горючим в зоне прогрева происходит с одинаковой скоростью (коэффициенты теплопроводности и диффузии имеют одинаковую размерность $см^2/сек$). Если бы смесь в зоне прогрева только нагревалась, но не изменяла своего состава, то в зоне реакции происходило бы увеличение тепловой энергии за счет предварительного прогрева смеси. В данном же случае увеличение тепловой энергии вследствие прогрева смеси компенсируется уменьшением химической энергии смеси за счет обеднения ее горючим, и сумма тепловой и химической энергии во всех зонах остается постоянной. Такое соотношение энергии, температуры и концентрации смеси схематически изображено на рис. 65-а.

Имеются смеси, в которых коэффициенты теплопроводности и диффузии различны по своей величине. Например, в бедной смеси водорода с воздухом коэффициент диффузии водорода, имеющего малый молекуляр-

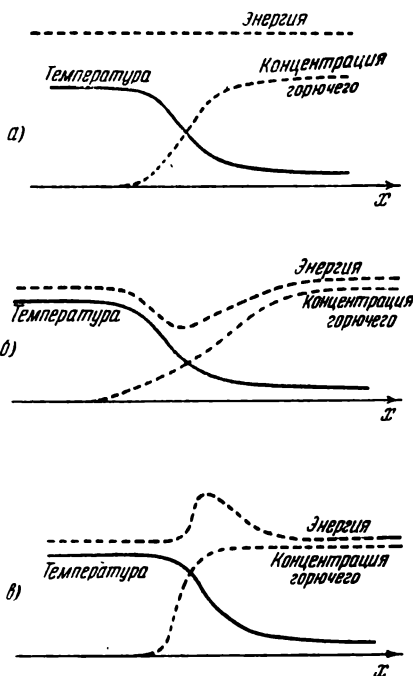


Рис. 65. Соотношение энергии, температуры и концентрации в зоне реакции.

ный вес, резко превышает общую теплопроводность смеси. Такое соотношение коэффициентов диффузии и теплопроводности приводит к тому, что водород из зоны прогрева диффундирует в зону горения быстрее, чем нагревается смесь, находящаяся в этой зоне. Сильное обеднение смеси горючим и недостаточный ее прогрев ведут к тому, что в зоне прогрева сумма тепловой и химической энергий становится значительно меньше, чем в исходной смеси или в зоне горения (рис. 65-б).

В смеси, где горючий компонент (например, бензол) имеет значительно больший молекулярный вес, чем воздух, коэффициент теплопроводности смеси больше, чем коэффициент диффузии паров бензола. Поэтому нагревание смеси в зоне прогрева происходит быстрее, чем отвод диффузией паров бензола в зону горения. При таком положении в зону реакции поступает смесь, предварительно нагретая и без изменения запаса химической энергии. В этом случае сумма тепловой и химической энергий в зоне горения получается выше, чем в других зонах (рис. 65-в).

Знание условий изменения суммы тепловой и химической энергий в зоне горения дает возможность предусмотреть причины изменения скорости пламени в различных смесях на пределах его распространения.

§ 4. ВЛИЯНИЕ ДИАМЕТРА ТРУБ НА СКОРОСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

Взрывчатая газовая смесь постоянного состава имеет различные скорости распространения пламени при горении ее в трубах различного диаметра.

С увеличением диаметра труб скорость распространения пламени растет неравномерно. При увеличении диаметра труб до 10—15 см эта скорость растет довольно быстро, при дальнейшем же увеличении диаметра труб она хотя и увеличивается, но до некоторого предельного диаметра, выше которого увеличение ее не происходит. При уменьшении же диаметра трубы скорость распространения пламени уменьшается и при некотором малом диаметре пламя в трубе не распространяется.

Таблица 85

Изменение скорости распространения пламени в смесях метана от диаметра трубы

Процент метана в смеси	Скорость распространения пламени, см/сек при диаметре трубы, см					
	2,5	10	20	40	60	80
6	23,5	43,5	63	95	118	137
7	35	60	73,5	120	145	165
8	50	80	100	154	183	203
9	63,5	100	130	182	210	228
10	65	110	136	188	215	236
11	54	94	110	170	202	213
12	35	74	80	123	163	185
13	22	45	62	104	130	138
13,5	—	40	—	90	115	132

Изменение скорости распространения пламени в смесях метана с воздухом от диаметра трубы показано в табл. 85.

Из данных табл. 85 можно видеть, что скорость распространения пламени зависит от диаметра трубы и состава смеси.

Подробное рассмотрение этих цифр дает право сделать следующий вывод. Скорость распространения пламени в смесях, соответствующих по концентрации нижнему и верхнему пределу взрыва, примерно одинакова и является наименьшей. Наибольшая скорость распространения пламени не соответствует стехиометрической концентрации, а находится у концентрации несколько выше стехиометрической.

Если смесь, которая горит в трубах большого диаметра, гаснет и не способна гореть в трубах малого диаметра, то такое явление можно объяснить только увеличением тепловых потерь при уменьшении диаметра трубы.

Тепло из зоны реакции отводится на нагревание исходной смеси в зоне прогрева, на нагревание стенок трубы в зоне прогрева и зоне реакции и на нагревание охлаждающихся продуктов горения позади фронта пламени. Но не всякий отвод тепла из зоны реакции является потерей тепла. Например, тепло, идущее на нагревание исходной взрывчатой смеси в зоне прогрева, нельзя считать за потерю, так как оно возвращается в зону реакции и тем самым возмещает теплоотдачу на нагревание горючей смеси. Потерями тепла нужно считать только те, которые снижают температуру горения смеси. К ним можно отнести: 1) тепло, идущее на нагревание стенок трубы в зоне прогрева и реакции, и 2) тепло, затрачиваемое на нагревание охлаждающихся продуктов горения.

Указанные потери увеличиваются при уменьшении диаметра трубы. Происходит это в результате увеличения отношения поверхности, воспринимающей тепло, к объему газа, отдающего его. Если принять форму объема зон прогрева и реакции в виде цилиндра, то отношение боковой поверхности его к объему выразится как

$$\frac{2\pi r \cdot h}{\pi r^2 \cdot h} = \frac{2}{r} \text{ или } \frac{4}{d}.$$

Для трубы диаметром 10 см это отношение равно 0,4, а для трубы диаметром 2 см оно равно 2. Отсюда видно, что с уменьшением диаметра трубы увеличивается отвод тепла от единицы объема газа, находящегося в зонах прогрева и реакции, к стенкам трубы.

Увеличение тепловых потерь ведет к снижению температуры горения и скорости распространения пламени. Учитывая, что ширина зоны прогрева обратно пропорциональна скорости распространения пламени, уменьшение этой скорости ведет к увеличению зоны прогрева и, следовательно, увеличению тепловых потерь.

Исследование влияния скорости распространения пламени на тепловые потери привело к следующей зависимости:

$$T_m - T_2 = \frac{a}{v_0^2},$$

где: T_m — теоретическая температура горения;
 T_2 — температура горения;
 v_0 — нормальная скорость распространения пламени;
 a — константа, зависящая от условий теплоотдачи (диаметра трубы, теплопроводности газа).

Из приведенной зависимости видно, что увеличение тепловых потерь при горении смеси уменьшает температуру горения, так как теоретическая температура горения для смеси одного состава остается постоянной.

Таким образом, для каждого диаметра трубы при неизменном составе смеси устанавливаются определенная температура горения и скорость распространения пламени в зависимости от тепловых потерь. Уменьшая диаметр трубы, можно достигнуть такой величины теплоотдачи, при которой горение в смеси прекращается. Диаметр трубы, при котором горение смеси невозможно, называется критическим.

Критический диаметр трубы для различных смесей не одинаков и зависит от теплопроводности смеси и скорости распространения в ней пламени. Чем больше эта скорость, тем меньше должен быть критический диаметр. Так как смесь водорода с воздухом имеет наибольшую по сравнению с другими смесями скорость распространения пламени, поэтому сетка шахтерской безопасной лампы не может предотвратить распространения его в этой смеси. Это же следует сказать и о смесях ацетилена и сероуглерода с воздухом.

Увеличение теплопроводности смеси, наоборот, увеличивает критический диаметр, но не столь значительно, как скорость распространения пламени. Ряд предохранительных устройств, предотвращающих распространение пламени, основан на принципе потухания его в узких трубах. Металлическая сетка до сих пор употребляется в качестве предохранителя против распространения пламени в газовых смесях с малой скоростью его распространения (предельные углеводороды, бензины, керосин). У смесей водорода, сероуглерода, ацетилена, серного эфира даже двойные предохранительные сетки не могут преградить распространение пламени.

На этом же принципе основаны огнепреградители, устанавливаемые в трубопроводах рекуперационных установок, и гравийные горшки в системе слива нефтепродуктов.

Предохранители системы Багрин-Каминского и другие предназначены для защиты от взрыва бочек и прочей тары с бензином. Они представляют собой устройства, в которых жидкость

проходит по каналам небольшого сечения. Пламя через такие каналы пройти не может, так как в них теплоотдача превышает выделение тепла при горении смеси.

§ 5. ДЕТОНАЦИЯ В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ

Как указывалось выше, распространение пламени в газовых смесях происходит с постоянной скоростью только на расстоянии 0,5—1 м от точки воспламенения, после чего пламя вибрирует, распространяется с ускорением и достигает скорости 2000—3000 м/сек. Сгорание газовой смеси с такой скоростью называется детонацией.

Характерные свойства детонационной волны следующие:

1) детонационная волна распространяется с постоянной скоростью. Скорость детонационной волны зависит от состава смеси и не зависит от условий ведения опыта (материала и толщины стенок трубки, расположения трубки и т. п.);

2) при диаметре трубок выше 2 см скорость детонационной волны не зависит от диаметра их;

3) изменение давления смеси на 1—3 ат и температуры на несколько градусов не изменяет скорости детонационной волны.

Большая скорость сгорания смеси при детонации вызывает образование высокого давления. Вследствие этого детонация, протекающая в двигателях внутреннего сгорания, часто является причиной их разрушения.

Изучением причин детонации и разработкой мер борьбы с этим явлением занят ряд научно-исследовательских институтов.

Существует несколько теорий детонации. В настоящее время, после появления работ советских ученых — Зельдовича, Соколика и других, — общепризнанной теорией детонации считается гидродинамическая теория.

Зельдович [55] на основе новых экспериментальных данных развил гидродинамическую теорию в отношении возникновения явления детонации, условий протекания химической реакции в ударной волне и т. д.

Возникновение детонации в газовых смесях представляется следующим образом. При воспламенении газовой смеси у закрытого конца трубы наблюдается сначала равномерное распространение пламени. Ускорение пламени возникает в результате горения смеси и расширения продуктов горения у закрытого конца трубы. Расширение газов вызывает сжатие и движение взрывчатой смеси перед фронтом пламени. Скорость образующейся ударной волны в 4—9 раз больше нормальной скорости пламени.

Такое соотношение скоростей можно пояснить следующим примером. При средней нормальной скорости пламени v_0 в единицу времени сгорает объем смеси $v_0 S$, где S — сечение трубы. Если коэффициентом n обозначить отношение объема продуктов горения к объему сгоревшей смеси, то объем продуктов горения будет равен $n \cdot v_0 \cdot S$.

Коэффициент n лежит обычно в пределах от 5 до 10 и зависит от отношения температуры горения к начальной температуре смеси и отношения числа молекул газов до и после реакции.

Увеличение объема продуктов горения вызывает передвижение исходной смеси. При скорости пламени v_0 ударная волна перед фронтом пламени передвигается со скоростью $(n-1)v_0$, т. е. в 4—9 раз быстрее.

На рис. 66 изображено распределение давления через t сек после воспламенения смеси. Здесь $I-I$ представляет собой фронт пламени, движущийся со скоростью v_0 , а $II-II$ фронт ударной волны, движущийся со скоростью $(n-1)v_0$. Как только исходная смесь перед фронтом пламени приходит в движение, скорость распространения пламени становится неравномерной. Это происходит вследствие того, что пламя распространяется по движущейся и сжатой смеси, скорость движения которой зависит в свою очередь от скорости распространения пламени. Таким образом, пламя приобретает ускорение.

По мере движения по трубе исходной смеси, скорость распространения различных слоев ее становится неравномерной, вследствие торможения слоев, примыкающих к стенкам. За счет уменьшения скорости движения слоев газовой смеси у стенок трубы увеличивается скорость движения слоев в центре ее. Такое изменение скорости движения исходной смеси по сечению трубы вызывает изменение профиля пламени; оно принимает форму конуса, направленного вершиной в сторону движения пламени.

В связи с увеличением поверхности пламени увеличиваются количество ежесекундно сгораемой смеси и скорость распространения пламени, а последняя вызывает увеличение скорости движения исходной смеси.

Ускорение распространения пламени превышает ускорение ударной волны, поэтому различие в их скоростях уменьшается и уже в процессе детонации эти скорости совпадают, отчего фронт пламени и ударная волна движутся на равном расстоянии.

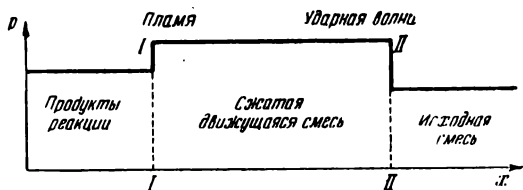


Рис. 66. Распределение давления в газовой смеси через $t/\text{сек}$ после воспламенения.

Нарастание давления в ударной волне происходит по мере ускорения распространения пламени. Вместе с давлением увеличивается и температура сжатия, которая при некоторой скорости ударной волны достигает температуры самовоспламенения смеси. Смесь, сжатая в ударной волне, самовоспламеняется и с этого момента фронт пламени отстает от фронта ударной волны по времени только на период индукции смеси.

Скорость ударной волны увеличивается до достижения стационарной скорости детонации, соответствующей нескольким тысячам метров в секунду.

Такая теория возникновения детонации газовой смеси позволяет объяснить целый ряд фактов, полученных экспериментальным путем.

Согласно произведенным опытам, в трубах большого диаметра увеличивается расстояние от места воспламенения смеси до возникновения детонации; в сферических бомбах, с воспламенением смеси в центре ее, детонации не наблюдалось.

Это явление можно объяснить уменьшением трения газовой смеси о стенки трубы в трубах большого диаметра и, следовательно, медленным изменением профиля пламени, которое ведет к детонации. В сферических сосудах центрального воспламенения это торможение газа вообще отсутствует, и профиль пламени остается постоянным, поэтому детонация в них не наблюдается.

Воспламенение смеси на некотором удалении от закрытого конца трубы всегда сопровождается уменьшением расстояния от источника воспламенения до места возникновения детонации. Происходит это потому, что пламя распространяется от источника воспламенения в обе стороны и увеличение при этом количества ежесекундно сгорающего вещества ускоряет движение исходной смеси.

Наоборот, при воспламенении смеси у открытого конца трубы происходит увеличение расстояния от источника воспламенения до места возникновения детонации. Это явление можно объяснить тем, что расширяющиеся газы, выходя в атмосферу, создают небольшое сжатие исходной смеси, а следовательно, и ее движение.

По мере движения пламени по трубе сопротивление выходу газов увеличивается, следовательно, увеличивается скорость движения исходной смеси, и возникновение детонации становится возможным.

Детонация сопровождается высоким давлением, превышающим в несколько раз давление, возникающее при взрыве газовой смеси. В табл. 86 приведены величины давления, полученные при детонации различных газовых смесей в стеклянной трубе.

Таблица 86

Давления при детонации

Смесь	Давление, ат	Смесь	Давление, ат
$C_2H_4 + 2O_2$	41,5	$C_2H_2 + O_2$	41,5
$C_2H_4 + 3O_2$	34,0	$C_2H_2 + 2\frac{1}{2}O_2$	34,0
$C_2H_4 + 6,5O_2$	26,0	$C_2H_2 + 10O_2$	22,0
$CH_4 + O_2$	34,0	$2H_2 + O_2$	20,4
$CH_4 + 2O_2$	31,0	$7H_2 + O_2$	15,0
$CH_4 + 4O_2$	26,0	$2CO + O_2$	23,0

Давление при детонации может быть еще выше, если исходная смесь будет иметь начальное давление выше нормального.

Детонация может протекать только при определенном составе смеси. Так, Соколик [56] нашел, что смесь водорода с кислородом детонирует в пределах 27—35,5%, а смесь ацетилена с воздухом — в пределах 6,5—15% [57].

С детонацией в двигателях внутреннего сгорания борются путем введения в бензин веществ, предотвращающих ее. К таким веществам принадлежат: тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$, тетракарбонил никеля $Ni(CO)_4$, пентакарбонил железа $Fe(CO)_5$ и другие.

Механизм действия антидетонаторов согласно перекисной теории окисления объясняется следующим образом. В процессе окисления топлива в цилиндре двигателя образуются нестойкие соединения типа перекисей. При создании определенной концентрации этих веществ происходит их разложение и моментальное сгорание топлива, т. е. детонация. Антидетонаторы, способные легко окисляться, разрушают перекисные соединения, препятствуют их концентрации и тем предупреждают детонацию. Согласно же цепной теории окисления металлический антидетонатор, распадаясь, образует твердые частицы металла, на которых происходит обрыв цепей. Обрыв цепей уменьшает скорость реакции и тем препятствует переходу ее в детонацию.

ГЛАВА XIV ВЗРЫВЫ ПЫЛЕВЫХ СМЕСЕЙ

§ 1. АЭРОЗОЛЬ И АЭРОГЕЛЬ

Пыль по своим свойствам относится к коллоидным системам. Согласно учению о коллоидах такая система, где одно из веществ является раздробленным и распределенным в виде более или менее мелких частиц внутри другого, имеющего непрерывное строение, называется дисперсной. Раздробленное вещество называется дисперсной фазой системы, а имеющее непрерывное строение — дисперсионной средой. Следовательно, если перенести эти понятия на пыль, то пылинки являются дисперсной фазой системы, а воздух, в котором они находятся, — дисперсионной средой.

Дисперсные системы, в которых частицы дисперсной фазы имеют размеры между 10^{-5} и 10^{-7} см, называются золям. Если дисперсионной средой является жидкость, то такая система называется гидрозоль, алкозоль, эфирозоль и т. д. Если же дисперсионной средой является воздух или какой-либо газ, то такая система называется аэрозоль. К аэрозолям относятся пыли, туманы и дымы.

Согласно изложенному, пыль будет называться аэрозолем в том случае, когда частицы ее равны или меньше 10^{-5} см. Однако в практике этим термином обозначают и более грубодисперсные системы, т. е. такие, в которых частицы могут некоторое время находиться в воздухе.

Чаще всего к пылям относят аэрозоли с размером частиц больше чем 10^{-3} см, к туманам — с размером частиц от 10^{-3} до 10^{-5} см и к дымам — с размером частиц от 10^{-5} до 10^{-7} см.

Придерживаясь общепринятой терминологии, будем называть пылью аэрозоль с частицами больше 10^{-3} см. Подобные частицы опускаются в воздухе с все возрастающей скоростью.

Пыль, осевшая на стенах, потолках, поверхностях станков и т. д., называется аэрогель.

Пожарных работников интересуют оба состояния пыли, но так как большую опасность, в отношении взрыва и разрушений, представляет пыль, находящаяся в воздухе, то в дальнейшем, говоря о пыли, будем подразумевать ее в состоянии аэрозоля.

§ 2. ДИСПЕРСНОСТЬ И ПОВЕРХНОСТЬ ПЫЛИ

Любая пыль, каким бы она способом ни была получена, представляет собой частицы различной крупности. Особенно это относится к естественным пылям, получившимся не в результате специального размола, а при разнообразных процессах, например, шлифовке, дроблении, сыпке, транспортировке и других.

Естественная пыль, получающаяся при различных производственных процессах, представляет собой частицы, размеры которых находятся в очень широких пределах.

О дисперсности пыли, т. е. о крупности частиц, судят по ситовому или другому специальному анализу, показывающему процент или весовую долю частиц определенного размера. В технике определение крупности пыли чаще всего производится путем рассева ее на стандартных ситах. В табл. 87 приведены результаты рассева двух образцов угольной пыли.

Таблица 87

Ситовой анализ угольной пыли

Сито		Остаток на ситах, %	
№	размер отверстий в микронах	первый образец	второй образец
30	200	2,02	0,4
50	120	12,95	2,0
70	86	25,12	7,0
80	75	29,55	12,0
100	60	42,5	19,0

При ситовом анализе о крупности пыли судят по остатку ее на сите, показывающему весовой процент пыли, не прошедшей

Таблица 88

Дисперсность пылей

Наименование пыли	Количество пылинок в % по размерам						
	до 1 μ	до 2 μ	1—5 μ	2—5 μ	5—10 μ	10—50 μ	выше 50 μ
Сахарная пыль, получаемая при сухой обрезке сахара	39,6	—	38,5	—	10,6	10,7	0,6
Хлопковая пыль, взятая в приготовительном цехе на высоте 0,5 м от пола	—	8,9	—	22,4	12,8	38,7	17,2

через сито, к весу ее навески, взятой для анализа. На рис. 67 приведен график, показывающий степень дисперсности пыли на мельницах и элеваторах.

Рассев на ситах не дает возможности определить крупность пыли ниже 40 μ .

В табл. 88 показана дисперсность сахарной и текстильной пылей, определенная специальным анализом.

По данным табл. 88 можно сделать вывод, что сахарная пыль более дисперсна, чем хлопковая.

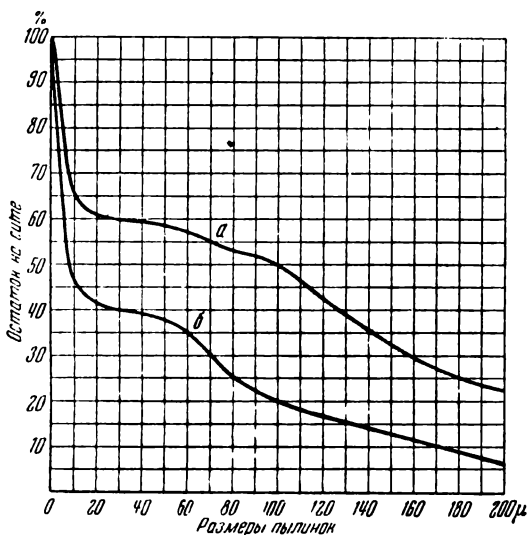


Рис. 67. Степень дисперсности пыли на мельницах и элеваторах:

а — пыль с элеватора;
б — пыль с мельницы.

Дисперсность пыли существенно влияет на ее пожарную опасность. Более дисперсная пыль обладает сильно развитой поверхностью, химической активностью, более низкой температурой самовоспламенения и широким промежутком взрыва. Скорость горения такой пыли будет приближаться к скорости горения газов, и процесс горения будет протекать наиболее полно.

Дисперсность пыли для одних и тех же машин, аппаратов и цехов не постоянна, а меняется от ряда факторов. Основными из этих факторов являются влажность сырья и воздуха и скорость движения воздуха в помещении. Влажность сырья и воздуха увеличивают дисперсность пыли при снижении концентрации, а увеличение скорости движения воздуха, наоборот, уменьшает дисперсность пыли, но увеличивает ее концентрацию в помещении.

Кроме того, дисперсность пыли меняется в зависимости от высоты уровня над местом образования или над полом поме-

щения. На уровне пола дисперсность пыли наименьшая, так как в первую очередь стремятся осесть более крупные частицы ее. Чем выше от пола, тем дисперсность пыли увеличивается.

Как известно, поверхность пыли зависит от крупности ее частиц. Если принять, что пыль состоит из частичек одинакового размера, то поверхность единицы объема ее легко подсчитать, принимая форму частиц за куб или шар. Так, в табл. 89 приведена поверхность 1 см^3 твердого тела при его последовательном дроблении до частиц с ребром куба 1μ . За форму пылинок принят куб.

В действительности у пыли форма пылинок не соответствует ни кубу, ни шару, а имеет неправильную форму. Конфигурация пылинок зависит в основном от рода твердого тела, а не от способа получения пыли. Так, волокнистые материалы — лен, хлопок, джут и дру-

Таблица 89

Увеличение поверхности твердого тела при дроблении

Длина ребра куба	Число частиц кубической формы	Поверхность, см^2
1 см	1	6
1 мм	10^3	60
$0,1 \text{ мм}$	10^6	600
$0,01 \text{ мм}$	10^9	6000
1μ	10^{12}	60000

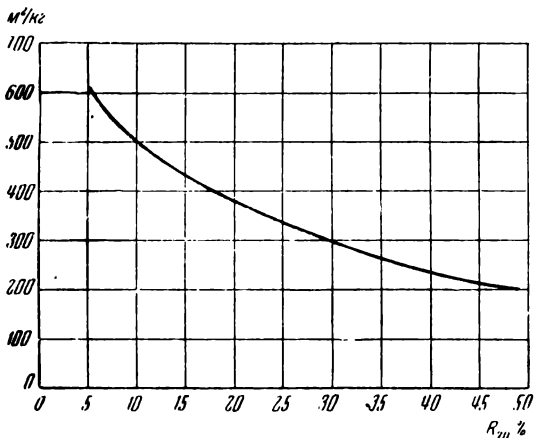


Рис. 68. Поверхность 1 кг пыли каменного угля в зависимости от тонкости помола.

гие — образуют пылинки удлиненной формы при небольшом поперечном сечении.

Неправильная формы пылинок и их различная крупность затрудняют определение поверхности пыли, поэтому часто для этой цели используются формулы, выведенные для отдельных видов пылей на основании опытных данных.

На рис. 68 приведена кривая, построенная по такой формуле и выражающая собой поверхность 1 кг каменноугольной пыли в зависимости от величины остатка на сите № 70 (см. табл. 87).

Из графика наглядно видно влияние дисперсности пыли на величину ее поверхности. Чем меньше остаток на сите, тем, следовательно, больше дисперсность пыли и выше ее поверхность. Увеличение удельной поверхности пыли ведет к изменению ее химической активности.

§ 3. ХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И АДСОРБЦИЯ

Химическая реакция между газом и твердым веществом протекает на поверхности последнего. Скорость такой реакции зависит от величины поверхности соприкосновения реагирующих веществ.

Увеличение скорости реакции при измельчении твердого вещества можно видеть, например, сравнивая время горения каменного угля и каменноугольной пыли. Если 500 г каменного угля сгорает в течение нескольких минут, то 500 г каменноугольной пыли сгорает в доли секунды [84].

Многие металлы, как, например, алюминий, магний, цинк, будучи в компактном состоянии, не способны гореть; находясь же в воздухе, в виде пыли, горят со скоростью взрыва. Порошки железа и свинца, приготовленные путем прокаливании соответствующих оксалатов, самовозгораются при распылении их в воздухе.

Алюминий, будучи превращен в пудру, приобретает способность самовозгораться в состоянии аэрогеля.

Кроме изменения химической активности твердого вещества в процессе его измельчения изменяется также и адсорбционная способность.

Объем адсорбированного газа всегда превышает объем адсорбированной его пыли. Один литр сажи может содержать 900 см³ адсорбированного воздуха и только 50 см³ сажи. Объем адсорбированного воздуха в этом случае в 19 раз больше объема адсорбента.

Наличие на поверхности пыли адсорбированного кислорода благоприятствует окислительным процессам, протекающим в пыли при повышенных температурах и ускоряет подготовку пыли к горению. Объем адсорбированного пылинкой кислорода недостаточен для ее полного горения, но он вполне достаточен для протекания начальных процессов окисления.

§ 4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЫЛИ

Пыль в процессе размола, транспортировки по пылепроводам и движения в воздухе способна приобретать заряды статического электричества. Как известно, электроемкость тела зависит от размеров его поверхности, следовательно, пыль, обладающая большой поверхностью, должна обладать и большой электроемкостью.

Частицы пыли могут приобретать заряд статического электричества путем:

- 1) адсорбции ионов газов, в которых пыль взвешена;
- 2) трения о твердую поверхность, например, при размоле на вальцах, при транспортировке по трубам и т. д.;
- 3) ударов и трения друг о друга и о воздух.

Знак заряда, приобретенный пылью от ионов газов, зависит от ее химических свойств. В случае трения пылинок о твердую поверхность знак заряда зависит от разности между диэлектрическими постоянными пыли и того тела, о которое происходит трение. То из соприкасающихся тел, которое имеет более высокую диэлектрическую постоянную, получает положительный заряд.

На рис. 69 показан прибор для демонстрации электризации пыли. Если сосуд 1 и трубка 2 изготовлены из стекла, то сахарная пыль электризуется отрицательным электричеством. Это вполне согласуется с изложенным выше, так как диэлектрическая постоянная сахара 3,32, а стекла 6—10. В том случае, если сосуд 1 и трубка 2 медные, сахарная пыль заряжается положительно, так как в этом случае диэлектрическая постоянная сахара больше таковой у меди. При электризации пыли нас интересует не так знак, как величина заряда, которая определяет возможность воспламенения пылевого облака.

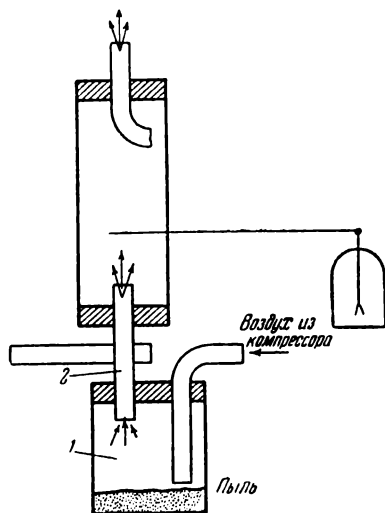


Рис. 69. Схема прибора для демонстрации электризации пыли.

В опытах с сахарной пылью на медном сосуде скоплялось столько электричества, что при разряде его получалась искра длиной 1 см. По данным ЦНИЛ комбикорма заряды в дробилках зерна достигают 10—11 тысяч вольт, а в вальцевых мельницах от 5 до 7 тысяч вольт. При разряде такой величины зарядов могут получиться искры, способные воспламенить облако пыли. Как показали исследования, величина зарядов при электризации пыли во время ее движения зависит от концентрации, размеров частиц, скорости движения пылевой смеси, влажности атмосферы и других факторов.

При исследовании зависимости электризации каменноугольной пыли от скорости движения пылевой смеси было найдено, что угольная пыль с тонкостью помола, характеризуемой остатком на сите № 200, равным 15% при скорости пылевой смеси 2,25 м/сек, вызывает появление потенциала 6000 в. При увеличении скоро-

сти движения пылевой смеси величина потенциала достигала 7500 в.

В харьковском электротехническом институте [60] были поставлены опыты для определения способности сахарной пыли к электризации при движении ее в трубопроводе. При концентрации пыли 1000 г/м³ и скорости 10 м/сек был обнаружен максимальный потенциал 3200 в. На рис. 70 показан характер распределения потенциала для одного сечения трубопровода, перпендикулярного к направлению потока. Наиболее низкий потенциал

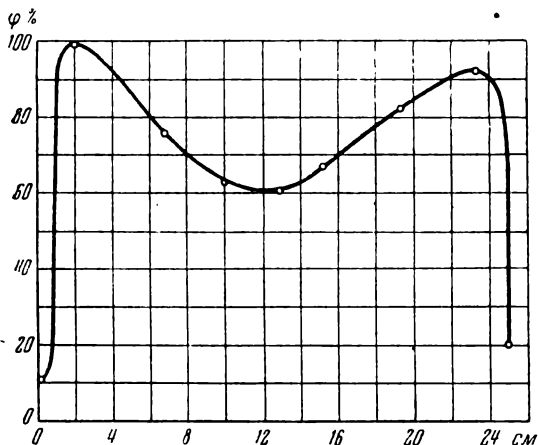


Рис. 70. Распределение потенциала в потоке сахарной пыли в направлении, перпендикулярном потоку.

образуется у стенок трубопровода, а наиболее высокий — на расстоянии 2 см от стенок. В центре потока потенциал пыли был меньше, чем максимальный и больше, чем наименьший. За сто-процентный потенциал принят наибольший измеренный потенциал, который оказался в точке, отстоящей от стенки трубопровода на 2 см. Относительно этой величины и построена кривая.

§ 5. ТЕМПЕРАТУРА САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ ПЫЛИ

Все, что ранее отмечалось о самовоспламенении газовых смесей и твердых веществ, в равной степени относится к самовоспламенению пыли. Особенности процесса самовоспламенения пыли хорошо согласуются с тепловой теорией самовоспламенения газовых смесей и твердых веществ.

Любая пыль в зависимости от ее состояния имеет две температуры самовоспламенения. Пыль в состоянии аэрогеля имеет температуру самовоспламенения, значительно более низкую, чем в состоянии аэрозоля.

Из главы VII видно, что температура самовоспламенения твердого тела зависит от крупности его частиц. Чем меньше частицы твердого вещества, тем ниже его температура самовоспламенения. Это положение всецело относится к аэрогелю любой пыли, поскольку последний представляет собой скопления осевших из воздуха твердых частиц горючего вещества. Следовательно, температура самовоспламенения аэрогеля является наиболее низкой температурой самовоспламенения твердого вещества, из которого он получен.

Древесная мука имеет температуру самовоспламенения 277°, в то время как у крупных древесных опилок она равна 350° и выше. Низкая температура самовоспламенения аэрогеля объясняется наличием у него благоприятных условий для протекания реакции окисления. Самовоспламенение аэрогеля можно рассматривать как самовоспламенение твердого тела с высоко развитой поверхностью.

При переходе аэрогеля в аэрозоль расстояния между пылинками резко увеличиваются, в связи с чем увеличивается и потеря тепла в процессе окисления. Согласно условий теплового самовоспламенения, увеличение тепловых потерь в процессе окисления ведет к повышению температуры самовоспламенения веще-

Таблица 90

Температура самовоспламенения пылей [5]

Вещество пыли	% не горючего вещества	Температура самовоспламенения, °С	
		а	б
Алюминий	—	—	925
Галолит	16,7	—	850
Графит	78,2	Не самовоспламеняется	
Декстрин	4,2	540	—
Древесная мука	3,2	610	—
Древесный уголь	10,4	760	—
Канифоль	0,05	—	900
Какао	8,1	620	—
Крахмал	0,4	630	—
Кукурузная мука	0,9	620	—
Лен	5,54	—	520
Отруби пшеничные	30,0	640	—
Пек	1,4	—	925
Пшеничная мука	0,9	620	—
Сахар	1,4	540	410
Сажа	—	Не самовоспламеняется	
Солод	11,7	600	—
Сера	2,91	—	280
Табак	21,0	680	—
Чай	8,3	640	—
Шеллак	2,91	—	900

ства. Этим и объясняется, что температура самовоспламенения у аэрозоля много выше, чем у аэрогеля. В дальнейшем, говоря о температуре самовоспламенения пыли, мы будем подразумевать под этим температуру самовоспламенения аэрозоля. Определение температуры самовоспламенения пыли производится в трубах различного диаметра. В табл. 90 приведены температуры самовоспламенения пылей, определенные в небольшой фарфоровой трубке. Воспламенение пыли производилось спиралью из медной проволоки, нагреваемой электрическим током.

В графе «Температура самовоспламенения» первая цифра (колонка а) получена при определении температуры самовоспламенения в указанной трубке, а вторая (колонка б) — на другом приборе.

В табл. 90 указано, что пыль сажи не самовоспламеняется, однако по опытам Макеевского научно-исследовательского института газовая сажа самовоспламенялась при концентрации 20 г/м^3 .

§ 6. КЛАССИФИКАЦИЯ ПЫЛЕЙ

Исследования показали, что пыли различных веществ по-разному относятся к воздействию пламени, искры или накаливаемого тела. Некоторые из них воспламеняются при низких концентрациях от небольшого источника воспламенения, и пламя быстро распространяется на весь объем пыли. Другие воспламеняются при высокой концентрации пыли и от длительно действующего источника воспламенения. Третьи, хотя и состоят из горючих веществ, но воспламеняться при обычных условиях не способны. Следовательно, пыли по степени пожарной опасности различны. Ниже приводится применяемая классификация пылей.

1-й класс. Легко воспламеняющиеся пыли, в которых наблюдается быстрое распространение пламени. Потребный для этого источник воспламенения относительно невелик, например искра или пламя спички и т. п.

К этому классу относятся пыли: сахара, декстрина, крахмала, какао, древесной муки, солода, овсяных отрубей, чая, муки пшеничной, цикория, эбонита, серы.

2-й класс. Легко воспламеняющиеся пыли, для распространения пламени в которых требуется источник воспламенения больших размеров и с более высокой температурой, например вольтова дуга.

К этому классу относятся пыли: рисового помола, опилок древесных, кожи, жмыхов, отрубей, горчицы, шеллака, шерсти.

3-й класс. Пыли, в которых пламя не распространяется, ввиду малой скорости их горения, либо вследствие того, что они не способны образовывать в воздухе устойчивое облако или содержат в виде примесей большие количества негорючих веществ.

К этому классу относятся пыли: табака, сажи, ретортного угля, хлопкового семени, древесного угля, графита, кокса, антрацита.

По этой классификации наиболее опасные по взрывчатости пыли относятся к первому классу; пыли, которые почти или совершенно безопасны по взрывчатости, отнесены к третьему классу.

Приведенная классификация не является строго научной, так как неизвестны величина скорости распространения пламени для пылей различных классов, температура источника воспламенения, а также время его действия. Широкие исследования процессов воспламенения и взрыва различных производственных пылей, проводимые в Центральном научно-исследовательском институте противопожарной обороны, позволят создать научную классификацию пылей по степени их пожарной опасности.

§ 7. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ГОРЕНИЯ В ПЫЛЕВЫХ СМЕСЯХ

При воспламенении пыли в одной точке пламя с определенной скоростью распространяется на весь объем смеси. Механизм распространения пламени в пылевых смесях подобен механизму распространения пламени в газовых смесях. Горение происходит также в тонком слое, именуемом фронтом пламени (см. рис. 64). Ширина фронта пламени в пыли несколько шире, чем у газовых смесей, так как в большинстве случаев горение пыли грубой дисперсности протекает медленно и несовершенно. Пылевая смесь перед фронтом пламени нагревается за счет тепла зоны горения, т. е. тепла, передаваемого путем теплопроводности и излучения. В зоне прогрева происходит нагревание пыли, ее разложение или испарение (например, сера, шеллак и др.) и окисление.

Скорость распространения фронта пламени в пыли зависит, кроме факторов, указанных для газовых смесей, еще от дисперсности пыли и способности при нагревании выделять газообразные продукты. Чем крупнее пыль, тем меньше скорость восприимчивости к теплу, так как поверхность такой пыли незначительна. От скорости же тепловосприимчивости зависит скорость выделения летучих, а следова-

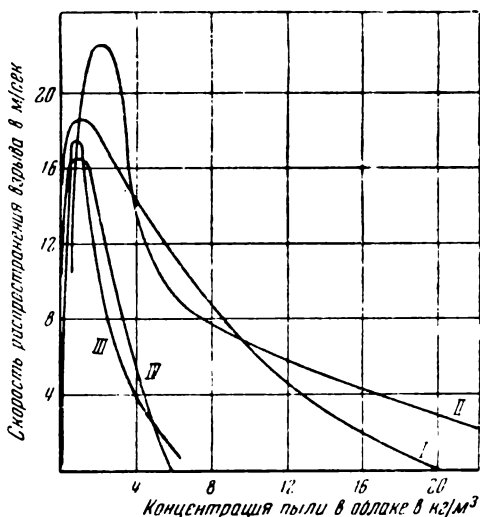


Рис. 71. Зависимость скорости распространения пламени в торфяной пыли от концентрации: I—IV — различные образцы торфа.

тельно, и скорость горения пыли. В практике сжигания угольной пыли принято считать, что скорость горения пыли примерно прямопропорциональна квадрату диаметра пылинок. По мере увеличения диаметра пылинок скорость распространения пламени в пыли резко сокращается, и при определенной крупности пыли пламя распространяться в ней не может.

В институте теплофизики МГУ [59] исследовалась взрывчатость угольной пыли с выходом летучих до 40%. Наибольшую интенсивность взрыва, а следовательно и скорость распространения пламени, имела пыль с диаметром пылинок 50 м. Пыль с диаметром пылинок в 100—175 м пламя не распространяла. Отсюда можно сделать вывод, что крупные частицы затормаживают распространение взрыва и их добавление к пыли, способной взрываться, может сделать ее невзрывчатой.

Скорость распространения пламени в пыли зависит также от концентрации ее в облаке. Наибольшей скоростью распространения пламени обладаёт пыль с концентрацией несколько выше стехиометрической.

На рис. 71 показаны результаты исследования торфяной пыли на взрываемость, проведенные инж. Бибиковым в Институте торфа [61].

Как видно из графика, наибольшая скорость распространения пламени для различных образцов торфяной пыли колеблется в пределах 16—26 м/сек; с этой скоростью горит пыль при концентрации 1,2—2,8 кг/м³.

Если принять среднее количество теоретически необходимого воздуха для горения 1 кг торфа равным 5 м³, то стехиометрическая концентрация пыли будет равна 0,20 кг/м³. Сравнивая приведенные выше концентрации со стехиометрической, можно видеть, насколько несовершенен процесс горения пыли торфа при принятых в исследовании условиях, так как в горении участвует только 7—17% пыли. У каменноугольной пыли наибольшая скорость распространения пламени равна 10—15 м/сек при концентрациях 0,5—0,6 кг/м³ (стехиометрическая концентрация 0,25—0,125 кг/м³). Следовательно, процесс горения пыли каменного угля, как и торфяной пыли, также протекает неполно, ибо в нем

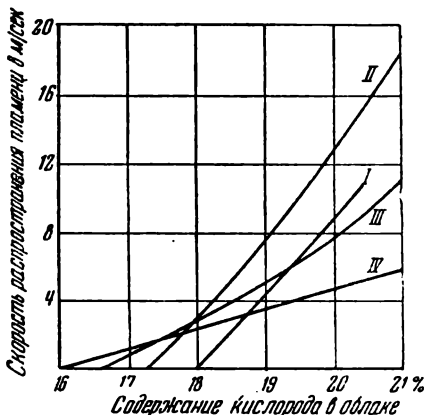


Рис. 72. Изменение скорости распространения пламени в торфяной пыли от содержания кислорода в воздухе.

Концентрации пыли:

I—432 г/м³; II—1080 г/м³; III—2160 г/м³; IV—12 950 г/м³.

принимает участие только 20—40% вещества пыли. Этот факт подтверждает существующее мнение о том, что при взрыве пыли сгорают только газообразные продукты, выделившиеся при разложении горючего вещества, а остающийся углеродистый остаток сгорать не успевает.

Характер изменения скорости пламени в пылевом облаке от состава воздуха [61] можно видеть на рис. 72. С уменьшением количества кислорода в воздухе скорость распространения пламени в облаке торфяной пыли резко снижается и при содержании кислорода ниже 16% пламя в пыли не распространяется и взрыва не происходит. Другие виды пыли, как декстрин, крахмал, пшеничная мука, сера, сахар и т. д. прекращают горение при содержании кислорода в воздухе ниже 12%.

Значительное изменение скорости распространения пламени для таких пылей, как каменноугольная, торфяная, древесная, происходит от содержания в них летучих. На рис. 73 приведены кривые изменения скорости распространения пламени в каменноугольной пыли в зависимости от содержания в ней летучих и золы. Увеличение процента летучих в пыли и уменьшение в ней золы ведет к увеличению скорости распространения пламени.

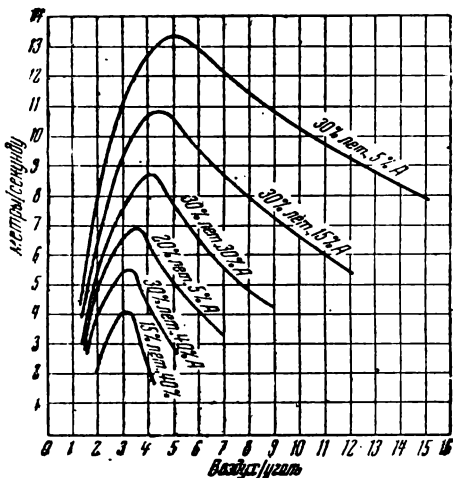


Рис. 73. Скорость распространения пламени в факеле каменноугольной пыли в зависимости от содержания летучих (лет.) и золы (А).

§ 8. ПРЕДЕЛЫ ВЗРЫВА

Воспламенение пыли и распространение горения на всю ее массу возможно только при определенных соотношениях горючего вещества и воздуха. Минимальная концентрация, при которой пыль способна воспламеняться и распространять горение на всю массу ее, называется нижним пределом взрыва или воспламенения. Процесс горения пыли при такой концентрации характеризуется низкой температурой и давлением, а также малой скоростью распространения пламени.

Несмотря на это, концентрации нижнего предела взрыва придают большое значение, ибо она характеризует степень опасности пыли в отношении взрыва.

Концентрация нижнего предела взрыва не является постоянной для одного и того же сорта пыли, например сахарной, а изменяется от нескольких факторов: дисперсности, влажности, содержания летучих, содержания золы, температуры источника воспламенения и других.

В табл. 91 приведены концентрации нижних пределов взрыва некоторых производственных пылей по данным различных исследователей.

Таблица 91

Нижние пределы взрыва пылей

Вещество пыли	Влага, %	Зола, %	Температура само- воспла- менения, °С	Теплота горения, кал/г вещества	Нижний предел взрыва, г/м ³
Пыль пшеничного элеватора	9,2	18,7	700	4180	10,3
Сера	0,05	0,36	280	2120	7
Сахар	0,04	0,01	650	3955	10,3; (22,0)
Алюминий	0,27	—	925	7244	7; (30—40)
Мучная пыль	9	—	620	—	18—40
Льняные очесы и костра	6,26	5,54	520	—	16,7
Красители:					
лак красный	4,94	13,8	960	—	19,5
хром черный	4,3	29,8	1100	—	33,4
литоль прочный шер- лах	2,46	33,2	850	—	25,0
метиленовый голубой	2,64	7,95	1100	—	22,1
анил желтый	5,73	39,78	1200	—	277,9
Шеллак	—	2,9	900	—	15
Пек	—	1,4	925	—	15
Сажа газовая	—	0,55	—	—	20
Канифоль	—	0,05	900	—	5
Галолит	8,8	7,88	850	—	7,1

В табл. 92 приведены концентрации нижних пределов взрыва пылей каменных углей по данным Института теплофизики МГУ [59]. Опыты велись при следующих условиях: дисперсность пыли была 0—67 μ , влажность 1,5—2,2%, температура запала 920°.

Характерно, что пределы взрыва, указанные в табл. 92, превышают стехиометрические концентрации для пыли каменных углей, которые, по данным М. А. Кисельгофа [59], соответствуют 95—152 г/м³. У газовых смесей концентрации нижних пределов взрыва всегда ниже стехиометрических. Это же явление наблюдается и у некоторых пылевых смесей. Стехиометрические концентрации пылей: сахара 239,5 г/м³, серы 269 г/м³, алюминия

151 г/м³, как и у газовых смесей, в несколько раз выше их нижних пределов взрыва.

Торфяная пыль по данным Института торфа имеет нижний предел взрыва 15 г/м³, что также меньше стехиометрической ее концентрации, соответствующей примерно 125 г/м³. Все это говорит о том, что при взрыве пыли сгорают только летучие продукты и что условия проведения опытов сильно влияют на получаемые результаты.

Поскольку определение концентраций нижних пределов взрыва пыли производится в аппаратах различной конструкции, при различных условиях и с определенным образцом пыли, нельзя известные пределы взрыва, найденные для данной пыли, например алюминия, распространять на другие пыли алюминия. Каждая пыль имеет различную дисперсность, влажность, зольность и другие особенности, резко влияющие на пределы ее взрыва.

При разрешении практических вопросов пожарной профилактики в пыльных производствах необходимо в каждом отдельном случае определять нижний предел взрыва пыли и ее концентрацию в производственных условиях. Следует отметить, что концентрации пыли, соответствующие нижним пределам, являются настолько большими, что не позволяют видеть предметы на расстоянии 3—4 м. Обычно такие концентрации возможны только в аппаратуре, установках и непосредственно около них. В производственном же помещении концентрации пылей, преимущественно, значительно меньше нижних пределов взрыва.

Что касается верхних пределов взрыва пылей, то они настолько велики, что в большинстве случаев, практически не достижимы и поэтому значения не имеют. Так, концентрация верхнего предела взрыва для сахарной пыли равна 13 500 г/м³, для торфяной пыли, по данным Института торфа, 2200 г/м³.

§ 9. ДАВЛЕНИЕ ПРИ ВЗРЫВЕ ПЫЛЕЙ

Взрыв пыли при постоянном объеме вызывает повышение давления, величина которого зависит от свойств пыли и источника воспламенения.

Таблица 92

Нижние пределы взрыва каменноугольной пыли

Наименование углей	Выход летучих на горючую массу, %	Нижний предел взрыва, г/м
Украинский бурый	57	124
Ткварчельский .	37	245
Кизеловский . .	41	245
Донецкий газовый	39	385

Давление возникает вследствие двух причин: 1) образования газообразных продуктов горения, объем которых в большинстве случаев превышает объем первоначальной смеси, и 2) нагревания газообразных продуктов горения до высокой температуры.

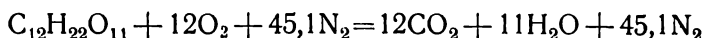
При взрыве одной и той же концентрации пылей сахара, серы и алюминия возникают следующие давления (табл. 93).

Т а б л и ц а 93

Давление при взрыве пылей

Вещество пыли	Концентрация пыли, г/м ³	Давление при взрыве, кг/см ²	Теплотворная способность, кал/г
Сахар	51,0	0,802	3950
Сера	51,0	0,725	2493
Алюминий	51,0	0,950	7240

Согласно реакции горения сахара:



объем получившихся после взрыва газообразных продуктов больше объема первоначально взятой смеси. В этом случае давление возникает под влиянием двух указанных выше причин.

При взрыве пыли серы $S + O_2 + 3,76N_2 = SO_2 + 3,76N_2$ объем продуктов взрыва равен объему первоначальной смеси (без учета объема серы) и, следовательно, давление возникает лишь за счет нагревания и расширения продуктов горения.

При взрыве пыли алюминия $4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$ продуктом взрыва является твердое вещество, объем которого во много раз меньше объема первоначальной смеси. Большое давление при взрыве пыли алюминия объясняется только высокой теплотворной способностью его и, следовательно, высокой температурой взрыва.

Возможное давление при взрыве пыли можно подсчитать, пользуясь методами, изложенными в главе XII.

Пример. Определить давление при взрыве пыли серы. Концентрация пыли 160 г/м³, температура смеси 300° К, давление нормальное.

Р е ш е н и е. Предварительно определяем температуру взрыва пыли при постоянном объеме. Согласно заданной концентрации, 1 г моль серы находится в объеме $\frac{32 \times 1000}{160} = 200$ л воздуха (пренебрегая объемом серы) или $\frac{V}{V_1} = \frac{200}{24,6} = 8,13$ граммолекул воздуха.

Для удобства расчет ведем для концентрации 1 г моль серы в 8,13 г молях воздуха. Эта концентрация по соотношению горючего вещества и воздуха соответствует заданной.

Состав взрывчатой смеси:

$$\begin{aligned} \text{кислорода } 8,13 \times 0,21 &= 1,7 \text{ г моль,} \\ \text{азота } 8,13 \times 0,79 &= 6,42 \text{ г моль.} \end{aligned}$$

Внутренняя энергия газов при 300° К:

$$1,7 \times 1,486 + 6,42 \times 1,489 = 12 \text{ ккал.}$$

Теплота горения серы 79,8 ккал/г моль. Сумма тепловой и внутренней энергии взрывчатой смеси $79,8 + 12 = 91,8$ ккал.

Состав продуктов горения 1 г моля серы, согласно реакции $S + O_2 = SO_2$: кислород $1,7 - 1 = 0,7$ г моль, азота — 6,42 г моль, сернистого газа — 1 г моль. Принимаем температуру взрыва 1800° К.

Внутренняя энергия продуктов горения при этой температуре:

$$\begin{array}{r} O_2 - 0,7 \cdot 10,852 = 7,6 \text{ ккал} \\ N_2 - 6,42 \cdot 10,207 = 65,5 \text{ " } \\ SO_2 - 1,0 \cdot 17,698 = 17,698 \text{ " } \\ \hline 90,798 \text{ ккал} \end{array}$$

Так как внутренняя энергия продуктов горения при 1800° К мало отличается от суммы тепловой и внутренней энергии взрывчатой смеси, то принятая температура взрыва является истинной. Находим давление при взрыве:

$$P_{\text{взр}} = \frac{P_0 \cdot T_{\text{взр}}}{T_0} \cdot \frac{m}{n} = \frac{1 \cdot 1800}{300} \cdot \frac{8,13}{8,13} = 6 \text{ атм.}$$

Взрывчатость газовых смесей обычно определяется по величине пределов взрыва и промежутку между ними. Взрывчатость пылевых смесей, однородную концентрацию которых в приборе создать трудно, определяется по величине давления при взрыве.

§ 10. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ВЗРЫВЧАТОСТЬ ПЫЛИ

Источник воспламенения. Способность пыли воспламеняться и распространять пламя на всю свою массу зависит во многом от характера источника воспламенения, особенно от его температуры и поверхности соприкосновения с пылью. Если при определении нижнего предела взрыва пыли применять различные источники воспламенения, то каждому из них будет соответствовать свой нижний предел взрыва. Наименьший предел взрыва будет у того источника воспламенения, который обладает наиболее высокой температурой и большой поверхностью.

В табл. 94 приведены концентрации нижнего предела взрыва, полученные при воспламенении пылей различными источниками воспламенения.

Таблица 94

Концентрация нижнего предела взрыва в зависимости от источника воспламенения

Вещество пыли	Концентрация пыли, г/м ³		
	накаленное тело 1200° С	вольтова дуга 33 в, 5 а	искра индукционной катушки 6,5 в, 3 а
Крахмал	7,0	10,3	13,7
Пыль пшеничного элеватора	10,3	10,3	Не воспламеняется
Сера	7,0	13,7	13,7
Сахар	10,3	17,2	34,4
Алюминий	7,0	7,0	13,7

Как видно из табл. 94, низкие концентрации пределов взрыва получаются при воспламенении пылей раскаленным телом (спираль из платиновой проволоки), а наиболее высокие — при воспламенении искрой индукционной катушки.

Влажность пыли и воздуха. Влага, содержащаяся в пыли, затрудняет ее воспламенение и распространение пламени по ней. Объясняется это тем, что в процессе нагревания пыли большое количество тепла тратится на испарение влаги.

По данным Института теплофизики МГУ [59], содержание 1—3% влаги не влияет на взрывчатость каменноугольной пыли. Согласно графику на рис. 74 видно, что по мере увеличения влагосодержания воздуха уменьшается интенсивность взрыва торфяной пыли [61]. Объясняется это уменьшением парциального давления кислорода смеси и затратой тепла на испарение влаги, поглощенной пылью. Влияние влажности по разному сказывается на взрывчатые свойства угольных пылей. Из приведенного на рис. 75 графика видно, что пыль донецкого газового угля не взрывает при содержании влаги 6,5%, в то время как пыли украинского и кизеловского углей при этой влажности еще интенсивно взрывают.

Зольность пыли. Зольность пыли существенно влияет на ее взрывчатость. Пыль каменного угля с выходом летучих до 40% при зольности от 15 до 30% [59] не взрывается.

В настоящее время борьба со взрывами угольной пыли в шахтах ведется путем добавки инертной пыли (осланцеванием). Этот метод борьбы со взрывами каменноугольной пыли применяется во всех шахтах, где добывается уголь с выходом летучих выше

10%. В качестве сырья для инертной пыли применяются глинистый сланец, известняк, доломит и другие материалы.

Среди пылей других веществ следует отметить элеваторную пыль, богатую минеральными примесями. Встречаются элеваторные пыли, в которых количество минеральных веществ доходит до 50% и выше [62]. Такие пыли имеют слабую взрывчатую способность или совершенно не способны взрываться. По данным Пахомычева [63], пыль джинных цехов заводов первичной обработки хлопка может содержать при загрязненном сырье до 70%

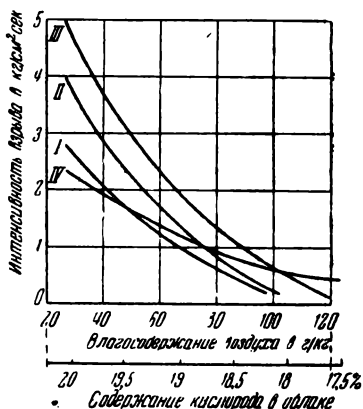


Рис. 74. Зависимость интенсивности взрыва торфяной пыли от влагосодержания воздуха. Концентрация пыли:

I—432 г/м³; II—1080 г/м³; III—2160 г/м³; IV—6480 г/м³.

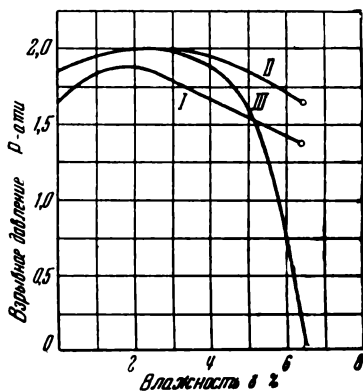


Рис. 75. Влияние влажности на взрывчатость угольной пыли:

I—кизловский уголь; II—украинский бурый уголь; III—донецкий газовый уголь.

минеральных примесей. Основной составной частью этих примесей является SiO₂, доходящая в пыли джинного цеха до 44%.

Дисперсность пыли. Взрывчатые свойства пылей возрастают по мере увеличения степени ее дисперсности. В табл. 95 приведены взрывные давления у пылей различной дисперсности.

Таблица 95

Влияние дисперсности пыли на давление при взрыве

Вещество пыли	Давление в кг/см ² при дисперсности					
	20 μ	25 μ	30 μ	40 μ	50 μ	60 μ
Древесина . . .	1,266	—	1,25	—	1,07	0,70
Картофельный крахмал . . .	1,0	—	0,96	—	0,88	0,76
Каменный уголь	—	—	0,86	—	0,71	0,27
Пшеничная мука	—	1,03	—	0,96	—	0,66

Максимальное давление дают пыли, имеющие наименьшие размеры пылинок.

При взрыве алюминиевой пыли различной крупности в резервуаре объемом 43 л были получены следующие давления (табл. 96).

Таблица 96

Давления при взрыве алюминиевой пыли

Диаметр пылинок, μ	Концентрация, г/м ³	Давление, атм
0,3	70	10,6
0,6	70	8,6
1,3	70	7,7

Высокие взрывные давления у алюминиевой пыли можно объяснить ее теплотворной способностью и высокой дисперсностью.

Содержание летучих. Воспламенение и взрывчатые свойства пылей каменного угля, торфа и древесины зависят от количества получающихся при их нагревании газообразных горючих продуктов. Особенно это относится к пылям каменных углей, у которых содержание летучих колеблется в широких пределах. Установлено, что пыли каменных углей с содержанием летучих менее 10% практически не являются взрывчатыми. Легкость воспламенения пылей и давление при взрыве увеличиваются при выходе от 10 до 25% летучих. Дальнейшее увеличение выхода летучих существенного влияния на воспламеняемость пылей каменных углей не оказывает. Пыли антрацита, кокса и древесного угля, по указанной выше причине, взрываться не способны.

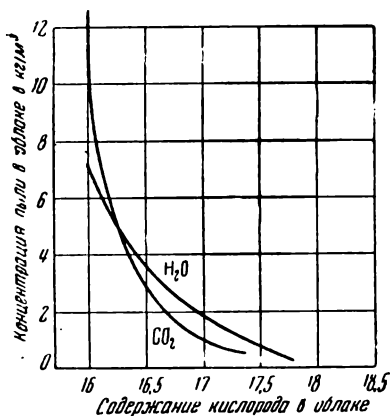


Рис. 76. Изменение предельного содержания кислорода, при котором не происходит взрывов торфяной пыли.

Состав воздуха. Примесь негорючих газов и паров к пылевой смеси снижает ее взрывчатость. Объясняется это тем, что введение негорючих паров и газов снижает процент кислорода в смеси, а уменьшение концентрации реагирующих веществ, как известно, снижает скорость реакции.

На рис. 76 показано изменение пределов и интенсивности

взрыва торфяной пыли от содержания в воздухе кислорода. Содержание кислорода в воздухе изменялось введением в него углекислого газа или водяного пара. При содержании кислорода в воздухе ниже 16% взрыв торфяной пыли воспроизвести не удалось.

По данным Института теплофизики МГУ [59], взрывы пыли украинского бурого угля (лет. 55%) и артемовского угля (лет. 48%) прекращались при добавке к воздуху 30% углекислого газа. В этом случае процент кислорода в воздухе доходил до 16,2%. Для прекращения взрывчатой способности пыли пшеничной муки, а также пылей пшеничного и кукурузного элеваторов [62] необходимо снизить процент кислорода в воздухе до 11—13% (рис. 77).

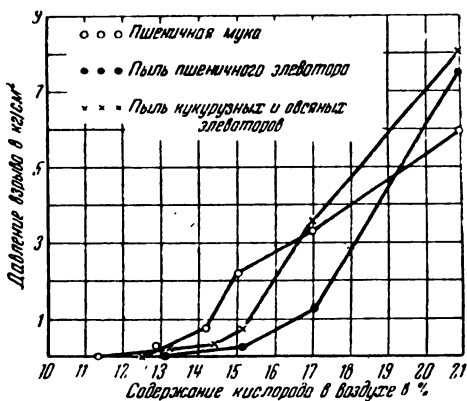


Рис. 77. Изменение давления при взрыве пылей от концентрации кислорода в воздухе.

Температура пылевоздушной смеси. Результаты исследований, проведенных в Институте торфа по взрываемости торфяной пыли при различной температуре, видны из табл. 97.

Таблица 97

Влияние температуры на взрываемость торфяной пыли

Наименование	Температура пылевой смеси, °С			
	10	25	200	300
Содержание кислорода, кг/м³	0,29	0,27	0,17	0,14
Максимальное взрывное давление, кг.см² . . .	2,5	2,25	1,65	1,2

Снижение взрывного давления при повышении температуры среды объясняется уменьшением количества кислорода в единице объема смеси.

Концентрация пыли в этих опытах была 2,16 кг/м³, что соответствовало условиям наибольшего взрывного давления.

ГЛАВА XV

ГОРЕНИЕ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

§ 1. КЛАССИФИКАЦИЯ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Взрывчатым называется такое вещество, которое, обладая запасом химической энергии, способно, под влиянием соответствующей силы импульса, к быстрому переходу в газообразные продукты разложения с одновременным превращением своей химической энергии в тепловую [64].

Все взрывчатые вещества по составу могут быть разделены на два основных класса:

- 1) взрывчатые химические соединения;
- 2) взрывчатые составы или смеси.

В первый класс входят взрывчатые вещества, представляющие собой определенные химические соединения, обладающие взрывчатыми свойствами.

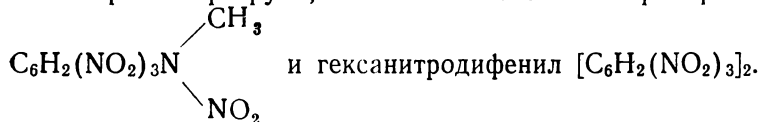
Взрывчатые свойства веществ первого класса определяются неустойчивостью равновесия их атомов в молекулах, вследствие чего они легко переходят в более устойчивые группировки под действием нагревания, удара, трения и других импульсов. Большинство взрывчатых химических соединений является эндотермическими, поэтому они восприимчивы к взрывчатым превращениям. Взрывчатые химические соединения подразделяются на группы, в состав которых входят взрывчатые вещества с одинаковой группой атомов. Основными группами взрывчатых химических соединений являются:

1. Азотисто-водородная кислота и ее соли — азиды. Азотисто-водородная кислота HN_3 представляет собой жидкость с температурой кипения 37° , очень чувствительную к удару и нагреванию. В практике применяются соли азотисто-водородной кислоты — азиды, главным образом, азид свинца PbN_6 , употребляемый в качестве инициирующего вещества при снаряжении капсюлей детонаторов. Азид ртути HgN_6 более чувствителен к механическим воздействиям.

2. Гремучая кислота и ее соли. Гремучая кислота HONC , нестойкое соединение, в качестве взрывчатого вещества

не применяется. Взрывчатыми веществами являются соли гремучей кислоты, особенно гремучая ртуть $\text{Hg}(\text{ONC})_2$, легко детонирующая от удара и при нагревании до 180° . Благодаря этим свойствам гремучая ртуть применяется в капсульных составах.

3. Нитросоединения. Эта группа взрывчатых веществ характеризуется наличием одной или нескольких нитрогрупп NO_2 . В отличие от сложных эфиров азотной кислоты в нитросоединениях нитрогруппы соединяются через азот непосредственно с атомами углерода, например, $\text{H}_3\text{C}-\text{NO}_2$. Нитросоединения с одной нитрогруппой не взрывчаты и в качестве взрывчатых веществ не применяются. Динитросоединения применяются, как компоненты ряда взрывчатых смесей, но при некоторых условиях могут использоваться и как самостоятельные взрывчатые вещества. Представителями их являются: динитробензол $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$, динитротолуол $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$, динитронафталин $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)_2$, динитрофенол $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{OH}$. Нитросоединения с тремя нитрогруппами применяются как самостоятельные взрывчатые вещества. Из них наибольшее применение имеют: тринитротолуол (тол, тротил) $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$, тринитроксилол (ксилил) $\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3(\text{CH}_3)_2$, пикриновая кислота $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, соли пикриновой кислоты, гексоген $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_3(\text{NO}_2)_3$ и другие. Из нитросоединений, имеющих более трех нитрогрупп, наибольшее значение приобрели тетрил



4. Сложные эфиры азотной кислоты. По строению они отличаются от нитросоединений тем, что в них нитрогруппа соединяется с углеродным радикалом через кислород, например, $\text{CH}_2\text{O}-\text{NO}_2$. Основными веществами этой

|
 $\text{CH}_2\text{O}-\text{NO}_2$

группы являются: динитрогликоль $\text{C}_2\text{H}_4(\text{ONO}_2)_2$, тринитроглицерин $\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$, пироксилины $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{O}_9(\text{ONO}_2)_{11}$ и $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_{10}(\text{ONO}_2)_{10}$, коллоксилины $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{O}_{11}(\text{ONO}_2)_9$ и $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_{12}(\text{ONO}_2)_8$.

5. Соли азотной кислоты. К взрывчатым солям можно отнести аммиачную селитру NH_4NO_3 , метиламиннитрат $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{HNO}_3$. Из них наиболее применяется аммиачная селитра, входящая в состав аммиачно-селитренных взрывчатых веществ.

6. Соли хлорноватой и хлорной кислот. Соли этих кислот применяются в виде компонентов взрывчатых смесей, в особенности хлорат калия KClO_3 , хлорат натрия NaClO_3 , перхлорат калия KClO_4 и перхлорат аммония NH_4ClO_4 .

Второй класс взрывчатых веществ, включающий все взрывчатые составы и смеси, очень разнообразен. Несмотря на разно-

образии взрывчатых составов и смесей, принцип составления их одинаков. Одним из компонентов взрывчатых смесей является горючее вещество. Оно может совершенно не содержать в себе кислорода или содержать его в количестве, не достаточном для полного окисления всех сгораемых элементов вещества. В качестве горючих компонентов взрывчатых смесей применяются: древесный уголь, древесная мука, крахмал, сахар, нафталин, сера, алюминий, магний, нитробензол, динитробензол, нитротолуол, смолы и другие вещества.

Вторым компонентом взрывчатых смесей являются вещества, богатые кислородом. За счет кислорода этих веществ происходит окисление горючего компонента смеси. Из веществ, богатых кислородом, применяются: селитры (KNO_3 , NH_4NO_3), бертолетова соль (KClO_3), марганцевокислый калий (KMnO_4), жидкий кислород и другие. Компоненты взрывчатых смесей должны быть взяты в строго определенных весовых соотношениях, согласно их кислородного баланса. Для обеспечения скорости и полноты горения взрывчатых смесей компоненты их должны быть измельчены и тщательно перемешаны.

Взрывчатые смеси подразделяются на три группы: 1) смеси невзрывчатых веществ, 2) смеси взрывчатых веществ с невзрывчатыми, 3) смеси взрывчатых веществ.

1. С м е с и н е в з р ы в ч а т ы х в е щ е с т в. Представителем таких смесей является черный порох, состоящий из селитры, серы и угля. Черный порох имеет состав: 75% калиевой селитры, 10% серы и 15% угля. При сгорании пороха образуются газы и выделяется большое количество тепла, вследствие чего в замкнутом объеме резко повышается давление.

После того как удалось получить жидкий воздух, его стали применять в качестве одного из компонентов взрывчатых смесей, называемых оксиликвитами. В состав оксиликвитов входят жидкий воздух и различные горючие материалы: уголь, нефть, древесная мука, сажа и др. Чтобы получить большую силу взрыва, жидкий воздух обогащают кислородом, доводя содержание его до 60% и более. Пропитывание патронов с горючими веществами жидким кислородом производится перед их употреблением.

2. С м е с и в з р ы в ч а т ы х в е щ е с т в с н е в з р ы в ч а т ы м и. К этой группе смесей можно отнести хлоратные и перхлоратные взрывчатые вещества, аммонийно-селитренные взрывчатые вещества и некоторые сорта динамитов.

Хлоратные и перхлоратные взрывчатые вещества в качестве основных компонентов содержат KClO_3 и KClO_4 или NaClO_4 и NH_4ClO_4 . Горючими компонентами этих смесей являются: динитробензол, динитротолуол, динитронафталин и другие стойкие, с трудом детонирующие взрывчатые вещества. Например, в состав шеддита входят: бертолетова соль 79%, динитротолуол 15%, нитронафталин 1%, касторовое масло 5%.

Аммиачно-селитренные взрывчатые вещества содержат аммиачную селитру NH_4NO_3 и горючие вещества. Среди горючих веществ могут быть взрывчатые вещества: тротил, ксилит, динитронафталин и невзрывчатые вещества — уголь, гудрон, алюминий. Так, в состав аммонита № 5 входят: 73—84% аммиачной селитры, 0—4% растительной муки или твердых углеводов, 5% ароматических нитропроизводных, 3—4% нитроглицерина, 0—5% перхлората калия, 2—12% алюминия. Из динамитов к этой группе можно отнести гурдинамит, в состав которого входит 75% нитроглицерина и 25% кизельгура.

3. С м е с и вз р ы в ч а т ы х в е щ е с т в. Приготовление смесей, состоящих из нескольких взрывчатых веществ, производится с целью изменения свойств последних, например, силы и температуры взрыва, скорости разложения, чувствительности и т. д.

Примерами взрывчатых веществ этой группы могут быть:

а) пироксилиновые бездымные порохи. Винтовочный порох состоит из: нерастворимого пироксилина 71,1%, растворимого пироксилина 23,4%, дифениламина 1%, флегматизатора 3%, графита 1%, влаги 0,2%, остаточного растворителя 0,3%;

б) пироксилиново-нитроглицериновые порохи. Пушечный нитроглицериновый порох состоит из: пироксилина 58%, нитроглицерина 25%, динитроанизола 9%, динитротолуола 6,5%, централита 1,5%;

в) д и н а м и т ы. Гремучий студень имеет состав: нитроглицерина 88—93%, коллоидного хлопка 7—12%.

§ 2. ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Взрывчатое разложение веществ происходит под действием какого-либо импульса с затратой некоторого количества энергии. Импульсами, возбуждающими разложение взрывчатых веществ, могут быть: удар и трение, нагрев взрывчатого вещества пламенем, искрой, нагретым телом, действие капсюля-детонатора, взрыв заряда, удаленного на некоторое расстояние. Восприимчивость взрывчатого вещества к действию того или иного импульса называется его чувствительностью.

Чувствительность взрывчатых веществ к действию начального импульса зависит от их химического состава и строения, от теплоты их образования и разложения, а также от их физического состояния.

Чем прочнее строение молекулы взрывчатого вещества, тем менее чувствительно оно к внешнему воздействию. Взрывчатость нитросоединений определяется наличием в их молекуле атомного комплекса NO_2 , а взрывчатость сложных эфиров азотной кислоты — наличием комплекса ONO_2 . Связи атомного комплекса ONO_2 с радикалом менее прочны, чем связи комплекса NO_2 , поэтому сложные эфиры азотной кислоты более чувствительны

к внешним воздействиям, чем нитросоединения. Чувствительность обеих указанных групп взрывчатых веществ изменяется в зависимости от количества нитрогрупп в их молекуле. Чем больше нитрогрупп, тем взрывчатое вещество более чувствительно. Например динитробензол $C_6H_4(NO_2)_2$ взрывает от удара гири весом 2 кг при падении ее с высоты 120—130 см, а тринитробензол $C_6H_3(NO_2)_3$ — при падении ее с высоты 40—50 см.

Теплота образования и разложения взрывчатого вещества определяют чувствительность его к внешним импульсам. Чем меньше теплота образования близких по химической природе взрывчатых веществ, тем они более чувствительны. Особенно чувствительны взрывчатые эндотермические соеди-

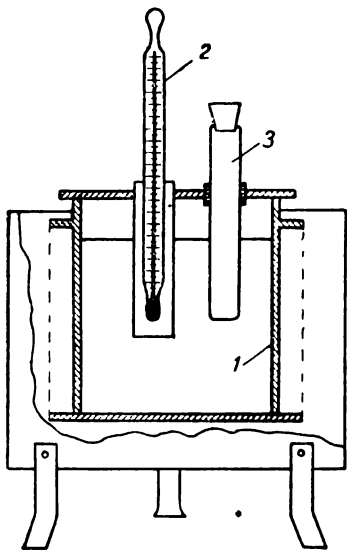


Рис. 78. Прибор для определения температуры самовоспламенения ВВ.

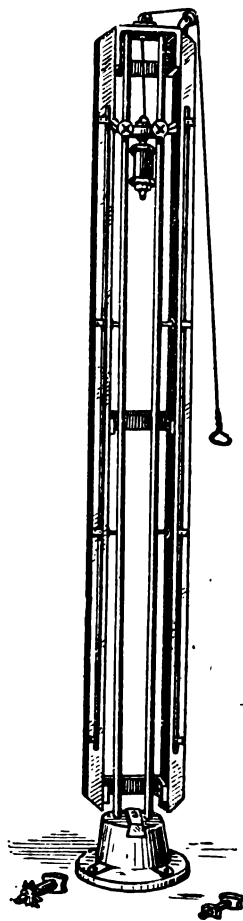


Рис. 79. Копер.

нения: гремучая ртуть ($-65,4$ ккал/моль), азид свинца ($-110,8$ ккал/моль), гексоген ($-21,3$ ккал/моль) и другие. Увеличение теплоты разложения взрывчатых веществ связано с увеличением их чувствительности. Динитропроизводные бензола или толуола, имеющие меньшую теплоту разложения, чем соответствующие им тринитропроизводные, обладают и меньшей чувствительностью к удару, нагреванию и другим импульсам.

Чувствительность большинства взрывчатых веществ зависит от степени их измельчения. Особенно это относится к взрывчатым веществам, представляющим собой смеси (дымный порох, хлоратные и аммиачно-селитренные взрывчатые вещества).

Таблица 98

Температура самовоспламенения взрывчатых веществ

Название взрывчатого вещества	Температура самовоспламенения, °С	Название взрывчатого вещества	Температура самовоспламенения, °С
Азид свинца	295—345	Желатин-динамит . .	190
Гремучая ртуть	160—165	Гремучий студень . .	180—200
Пикрат свинца	258—286	Тэн	215
Дымные порохи	266—270	Гексоген	230
Бездымные порохи . .	180—200	Тетрил	195—220
Пироксилин	183—186	Тротил	290—295
Коллоидный хлопок . .	200—205	Пикриновая кислота .	290—300
Нитроглицерин	160—220		

Повышение температуры взрывчатого вещества резко увеличивает чувствительность его к различным импульсам. Целлулоид, совершенно не чувствительный к удару при обычной температуре, легко взрывается [64] от слабого удара при температуре 160—180°.

Введение во взрывчатые вещества различных примесей изменяет их чувствительность в ту или другую сторону. Так, введение вазелина, парафина, камфары, воды снижает чувствительность взрывчатых веществ к удару, а введение песка, мелкого стекла, металлических порошков — повышает ее.

Наибольший интерес для пожарных работников представляет чувствительность взрывчатых веществ к нагреванию и удару. Определение чувствительности взрывчатых веществ к нагреванию производится на специальном приборе (рис. 78). В металлической бане 1 расплавляются парафин или легкоплавкий сплав. Температура бани определяется термометром 2, опущенным

Таблица 99

Изменение температуры самовоспламенения от продолжительности нагревания

Наименование	Продолжительность нагрева, мин.						
	10	7	6	3	2	1	0,5
Тротил	270	275	285	297	310	320	330
Пикриновая кислота .	283	295	302	310	315	325	330

в баню на ту же глубину, что и пробирка 3. Первоначально баню нагревают до 100°, после чего в нее вводят стеклянную или металлическую пробирку 3 с 0,1 г испытуемого взрывчатого вещества. В дальнейшем баню подогревают со скоростью 5° в минуту до самовоспламенения взрывчатого вещества. Температура самовоспламенения некоторых взрывчатых веществ приводится в табл. 98.

Температура самовоспламенения взрывчатых веществ постоянна и зависит от метода ее определения, степени измельчения вещества и его удельного веса (степень спрессованности). В табл. 99 показано изменение температуры самовоспламенения тротила и пикриновой кислоты от продолжительности нагрева.

Чем быстрее нагревается взрывчатое вещество до самовоспламенения, тем выше значение температуры самовоспламенения. Продолжительный нагрев взрывчатых веществ может привести к тому, что они самовоспламятся при температурах, значительно более низких, чем указанные в табл. 98.

Определение чувствительности взрывчатых веществ к удару производится на копре (рис. 79). Копер состоит из наковальни и груза,двигающегося по направляющим. На наковальню кладут навеску взрывчатого вещества (обычно 0,03 г) и на нее с некоторой высоты опускают гирию. Если при ударе гирей взрыва не происходит, то ее устанавливают на бóльшую высоту и снова производят опыт. Таким путем определяется высота, при которой удар гири производит взрыв. На основании результатов испытаний на копре все взрывчатые вещества разбивают на классы по их чувствительности к удару. Классификация взрывчатых веществ приведена в табл. 100.

§ 3. ВИДЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Разложение взрывчатых веществ может совершаться с различной скоростью в зависимости от химического состава их и примененного начального импульса.

Различают следующие формы разложения взрывчатых веществ.

1. Быстрое горение. Скорость такого вида разложения не превышает десятки метров в секунду и наблюдается у бездымных порохов при горении на воздухе.

2. Обыкновенный взрыв или взрыв второго рода. Скорость разложения взрывчатых веществ при обыкновенном взрыве не превышает нескольких сотен метров в секунду. Примером такого вида разложения может служить взрыв спрессованного пироксилина, вызванный прикосновением пламени.

3. Детонация или взрыв первого рода. Скорость такого вида разложения является максимальной для данного взрывчатого вещества и обыкновенно равна нескольким тысячам метров в секунду. Например, скорость детонации пикриновой кислоты равна 7200 м/сек, гексогена — 8400 м/сек.

Классификация взрывчатых веществ по отношению их к удару

Название взрывчатого вещества	Формула или примерный состав	Высота падения 2-кг груза, см	Примечание
I класс (высота падения груза до 7 см)			
Гремучая ртуть	Hg(CNO) ₂	2	Наиболее чувствительные взрывчатые вещества применяются в качестве инициирующих веществ. При воспламенении и ударе взрывают и детонируют. К перевозке не допускаются
Азид-свинца	PbN ₆	3—4	
Нитроглицерин	C ₃ H ₅ (ONO ₂) ₃	4	
Пикрат свинца	[C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ O] ₂ Pb	5	
Пикрат железа	[C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ O] ₂ Fe	7	
Динитроглицерин	C ₃ H ₅ (ONO ₂) ₂ OH	7	
II класс (высота падения груза 7—25 см)			
Квизельгур-динамит пластичный	25% SiO ₂ , 75% C ₃ H ₅ (ONO ₂) ₃	7	Очень чувствительны к удару и трению. При поджигании энергично горят. При обращении и перевозке опасны
Гремучий студень пластичный	7,19% коллодия, 92,71% C ₃ H ₅ (ONO ₂) ₃	12	
Желатин-динамит пластичный	C ₃ H ₅ (ONO ₂) ₃ 61—75%, коллодия 2—5%, NaNO ₃ 15—28% мука (древесная) 4—8%, сода или мел 0,5%	17	
Пироксилин сухой	C ₂₄ H ₂₀ O ₃ (ONO ₂) ₁₁	7	
III класс (высота падения груза 25—100 см)			
1-я группа. Дымные порохи			
Охотничий порох	} KNO ₃ 60—70 % S 10—18,5% C 12—21,5%	70	Относительно мало чувствительны к удару, но легко воспламеняются. Опасность взрыва не исключается.
Минный порох		85	
Крупнозернистый порох		100	

Название взрывчатого вещества	Формула или примерный состав	Высота падения 2-кг груза, см	Примечание
2-я группа. Хлоратные вещества			
Щедит, тип 60	KClO ₃	80%	
» 41	C ₆ H ₃ (NO ₂) ₃ CH ₃	2%	
	C ₁₀ H ₇ NO ₂	10%	
	Касторовое масло	8%	
		6%	Довольно чувствительны к удару и в большей степени к трению. В случае пожара не могут считаться безопасными
		32 36	
3-я группа. Нитросоединения			
Тринитрокрезол	C ₆ H(NO ₂) ₃ CH ₃ OH	30	Чувствительны к удару и трению. Трудно воспламеняются. При горении больших количеств может произойти взрыв
Пикриновая кислота	C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ OH	35—95	
Тринитробензол	C ₆ H ₃ (NO ₂) ₃	40—50	
Тетрил	C ₈ H ₂ (NO ₂) ₃ NCH ₃ NO ₂	40—65	
Гексоген	C ₃ H ₆ N ₂ (NO ₂) ₃	42—45	
Тротил	C ₈ H ₂ (NO ₂) ₃ CH ₃	60—180	

Название взрывчатого вещества	Формула или примерный состав	Высота падения 2-кг груза, см	Примечание
4-я группа. Нитроклетчатки с 15% воды			
Пироксилин прессованный с 15% воды	85% $C_{24}H_{28}O_8OH(ONO_2)_{11}$, 15% H_2O	85	С 15% воды мало чувствительны к удару и трению. Трудно воспламеняются, но ввиду легкой испаряемости воды при пожаре небезопасны
Коллоксилитин прессованный с 15% воды	85% $C_{24}H_{28}O_8(OH)_4(ONO_2)_8$, 15% H_2O	100	
5-я группа. Бездымные порохи			
Нитроглицериновый порох	60% нитроклетчатки 40% нитроглицерина	20—30	Относительно мало чувствительны к удару. Легко воспламеняются. При пожарах возможен переход горения во взрыв
Бездымный охотничий порох	96,5% нитроклетчатки 1% дифениламина 1,2% воды 0,3% растворителей	30—45	
IV класс (высота падения гири 100—200 см)			
Аммиачно-селитренные ВВ	Смесь аммиачной селитры и горючих веществ	105—180	Мало чувствительны к удару и трению. Трудно воспламеняются
Динитробензол	$C_6H_4(NO_2)_2$	120	
Динитрофенол	$C_6H_3(NO_2)_2OH$	150	
Тринитроксилол	$C_6H_2(NO_2)_3CH_3$	170	
Пироксилин с 20% воды	80% $C_{21}H_{28}O_8OH(ONO_2)_{11}$, 20% H_2O	180	

Практически различают только быстрое горение и детонацию, причисляя взрыв второго рода к не вполне развившейся детонации.

Все взрывчатые вещества, даже при одинаковых условиях, имеют различные скорости разложения. В зависимости от скорости разложения изменяются характер взрыва вещества и условия его применения. По скорости разложения взрывчатые вещества разделяются на две основные группы.

1. Метательные взрывчатые вещества или порохи. Скорость разложения их при обычном способе возбуждения невысокая и соответственно с этим нарастание давления происходит постепенно.

2. Бризантные или дробящие взрывчатые вещества. Скорость разложения их велика и проявляется в форме детонации. Нарастание давления при взрыве происходит резко. К этому виду взрывчатых веществ относятся: тротил, пикриновая кислота, тетрил и другие. Иницирующие взрывчатые вещества либо относят в особую группу, либо включают в группу бризантных веществ. Разложение их протекает всегда в форме детонации вне зависимости от характера начального импульса.

При атмосферном давлении и воспламенении действием открытого пламени как метательные, так и бризантные взрывчатые вещества сгорают. Скорость горения порохов при атмосферном давлении равна: а) для дымного ружейного пороха $0,8$ см/сек; б) для пироксилинового ружейного пороха $0,08$ см/сек; в) для нитроглицеринового пороха $0,27$ см/сек.

Опыты для определения скорости горения бризантных взрывчатых веществ при атмосферном давлении производились в вертикально расположенных трубках различного диаметра и длины при воспламенении газовым пламенем, накаленной проволокой или бикфордовым шнуром. Нитроглицерин, желатинированный нитроглицерин и тетрил горят в стеклянных трубках с постоянной скоростью вне зависимости от длины и диаметра трубки. Нитроглицерин горит со скоростью $1,8$ см/мин, желатинизированный нитроглицерин со скоростью $6,1$ см/мин и тетрил со скоростью 5 см/мин. Гремучий студень и 62-процентный желатиндинамит горят с различной скоростью в зависимости от длины трубки. В длинных трубках скорость горения их увеличивается в $1,5$ — 2 раза. Горение всех исследуемых взрывчатых веществ сопровождалось появлением пламени (в узких трубках короткое пламя появлялось у поверхности вещества и более длинное — на конце трубки при соприкосновении выходящих из трубки газов с воздухом). Во всех опытах перехода процесса горения в детонацию не наблюдалось.

При горении взрывчатых веществ на воздухе при отсутствии оболочки следует различать скорость собственного горения и скорость распространения пламени по поверхности. Так, у прессо-

ванного тетрила скорость горения 2,8 см/мин, а скорость распространения пламени по поверхности 102 см/мин.

Скорость горения как метательных, так и бризантных взрывчатых веществ при тех же способах воспламенения, но при горении в замкнутом объеме увеличивается. Горение пороха в замкнутом объеме происходит со скоростью 300—400 м/сек, а бризантных веществ — со скоростью детонации.

Возбуждение капсюлем-детонатором сильно увеличивает скорость горения большинства взрывчатых веществ. Метательные взрывчатые вещества в замкнутом объеме и воспламенении мощным детонатором сгорают со скоростью до 2000 м/сек [64]. Бризантные взрывчатые вещества как при атмосферном давлении, так и в замкнутом объеме при воспламенении детонатором сгорают со скоростью 3000—8000 м/сек, т. е. детонируют.

§ 4. ГОРЕНИЕ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Механизм горения различных взрывчатых веществ не одинаков. Из всех взрывчатых веществ наиболее широко был исследован процесс горения пороха. Результаты этих исследований дали возможность создать определенное представление о механизме возникновения и распространения горения пороха. Позднее эти представления без всяких изменений служили для объяснения механизма горения других взрывчатых веществ. Однако, как показали исследования советских ученых Беляева, Андреева, Харитон [65] и других, механизм горения бризантных взрывчатых веществ отличается от механизма горения пороха. Беляев на основании исследований горения бризантных взрывчатых веществ предложил новую теорию горения этих веществ, которая может быть распространена и на горение пороха.

Процесс горения пороха происходит следующим образом. Под действием какого-либо начального импульса поверхностные молекулы пороха активируются и разлагаются. В результате происходящего разложения выделяется значительное количество энергии и продукты распада нагреваются до высокой температуры. Дальнейшее развитие процесса горения пороха происходит за счет выделяющейся энергии. Нагретые продукты распада, ударяясь о поверхностные молекулы пороха, вызывают активацию их и разложение. Проникновение газов в массу пороха невозможно, потому что гладкая поверхность коллоидального пороха непроницаема для газов. В связи с этим активация и разложение молекул происходит только на поверхности, и горение пороха протекает послойно. Энергия, выделившаяся при горении определенного слоя пороха, передается путем ударов нагретых продуктов горения следующему слою, вызывая активацию его молекул и их разложение. Так, горение, протекающее в твердой фазе, распространяется от слоя к слою, пока не сгорит вся масса пороха.

Горение пороха в замкнутом пространстве и на воздухе, при всех равных начальных условиях, значительно отличается по скорости. При горении пороха в замкнутом пространстве давление газов постепенно увеличивается, отчего число ежесекундно активирующихся молекул становится больше и горение пороха ускоряется, достигая значительных величин. При горении пороха на воздухе давление газов остается постоянным и горение его протекает без ускорения с постоянной невысокой скоростью. Беляев [65], основываясь на результатах исследований горения бризантных взрывчатых веществ, пришел к выводу, что горение их, в отличие от ранее существовавшего представления, протекает в газовой фазе. Энергия начального импульса, передаваемая поверхностному слою взрывчатого вещества, расходуется не только на активацию молекул, но и в большей степени на испарение вещества. Почти все бризантные взрывчатые вещества способны испаряться,

хотя это и происходит при температурах, близких к температуре самовоспламенения. Теплота испарения их составляет 10 000—12 000 кал/моль, что много меньше теплоты активации, равной 30 000—35 000 кал/моль. Таким образом, при подводе энергии к поверхностному слою бризантного взрывчатого вещества она расходуется, главным образом, на испарение вещества.

В процессе образования паров в них начинает протекать химическая реакция, скорость которой меньше скорости испарения. Протекание реакции в твердой фазе исключается, так как подводимая теплота расходуется на испарение. В связи с этим самовоспламенение взрывчатых веществ, способных испаряться, происходит в газовой фазе. Распределение температур в различных зонах процесса горения таких веществ можно представить в виде схемы (рис. 80), на которой A — твердое взрывчатое вещество, B — продукты горения, C — зона нагрева паров. Распределение температуры по различным зонам показано кривой $T_0 - T_k - T_m$. Взрывчатое вещество имеет начальную температуру T_0 и только слои, расположенные у поверхности испарения,

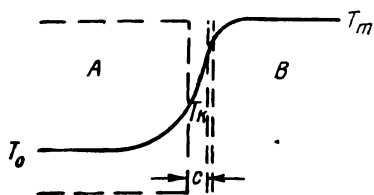


Рис. 80. Схема горения взрывчатых веществ.

имеют более высокую температуру. На поверхности испарения температура взрывчатого вещества достигает значения T_k — температуры кипения, при которой упругость паров его равна внешнему давлению. Величина разности $T_k - T_0$ определяется теплопроводностью взрывчатого вещества, скоростью горения и теплотой испарения. В процессе горения взрывчатого вещества поверхность испарения его твердой фазы движется вследствие постоянного испарения вещества. Скорость такого передвижения поверхности испарения больше ско-

рости прогрева взрывчатого вещества путем теплопроводности, поэтому разогрев $T_k - T_0$ устанавливается только на глубину долей миллиметра. При постоянном давлении и, следовательно, установившемся режиме горения эта величина прогрева постоянна.

В парах, образовавшихся при испарении взрывчатого вещества, скорость реакции разложения нарастает постепенно и воспламенение их происходит всегда через некоторый промежуток времени после инициирования. Горение паров протекает на некотором расстоянии от поверхности взрывчатого вещества в очень узкой зоне, отмеченной на рис. 80 двумя пунктирными линиями. Энергия, необходимая для последующего испарения твердой фазы, доставляется из зоны горения через слой C путем теплопроводности. Переход горения в детонацию осуществляется при большой скорости подвода энергии или повышении внешнего давления. При повышении внешнего давления температура кипения взрывчатого вещества T_k также повышается. Увеличение температуры поверхности испарения ведет к тому, что разогрев твердой фазы происходит на большую глубину, чем ранее.

В связи с изменением температурного режима в твердой фазе, в ней начинает протекать реакция разложения, скорость которой увеличивается по мере увеличения давления. При некотором давлении скорость реакции достигает такой величины, при которой горение из газовой фазы переходит в твердую.

Горение в твердой фазе сопровождается ударами молекул продуктов горения о твердую поверхность, отчего скорость горения увеличивается и оно переходит в детонацию. Из всего изложенного можно сделать предположение, что взрывчатые вещества, способные легко испаряться, горят в газовой фазе, и горение их редко переходит в детонацию. Наоборот, горение веществ, которые очень трудно испаряются, быстро переходит в детонацию.

В действительности, большинство инициирующих веществ (азиды тяжелых металлов, пикраты) являются твердыми, даже вблизи температуры само-

воспламенения, и детонация у них возникает почти одновременно с воспламенением. Следовательно, горение инициирующих взрывчатых веществ протекает, главным образом, в твердой фазе.

Влияние испарения на развитие детонации можно видеть также из следующего примера [65]. Нитроглицерин, нитроглицоль и метилнитрат близки по химическому составу, имеют одинаковые энергии разложения, но обладают различными скоростями испарения. Метилнитрат обладает наибольшей скоростью испарения, а нитроглицерин — наименьшей. При горении этих веществ у метилнитрата легко возникает устойчивое горение в газовой фазе, а у нитроглицерина горение легко переходит в детонацию. Беляев считает, что и горение пироксилина, не способного испаряться, происходит в газовой фазе. У пироксилина горению в газовой фазе предшествуют реакции, протекающие в твердой фазе. Эти реакции не сопровождаются сильным разогревом, но в результате их образуются газообразные продукты, которые затем сгорают в газовой фазе.

Примерно так же, как пироксилин, должен гореть порох, но для выяснения механизма его горения необходимы дополнительные исследования.

§ 5. РЕАКЦИЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

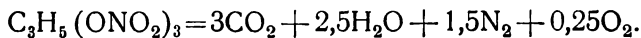
При составлении реакций разложения взрывчатых веществ учитывают соотношение в них кислорода и горючих элементов. В зависимости от этого соотношения взрывчатые вещества подразделяются на:

а) взрывчатые вещества с содержанием кислорода, достаточным для окисления входящих в их состав углерода в углекислый газ и водорода в воду;

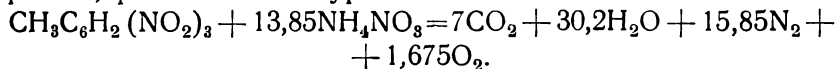
б) взрывчатые вещества, имеющие недостаточное количество кислорода для окисления входящих в их состав углерода и водорода.

Наиболее просто, если не учитывать диссоциации продуктов разложения и вторичных реакций, составляются реакции разложения для взрывчатых веществ с положительным кислородным балансом. В этом случае предполагается, что весь углерод, сгорая, образует углекислый газ, водород—воду, а азот выделяется в свободном состоянии. При указанных условиях протекания реакций разложения выделяется наибольшее количество тепла. Рассмотрим несколько примеров реакций разложения взрывчатых веществ такого типа.

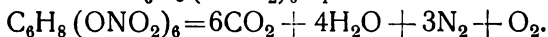
1. Нитроглицерин $C_3H_5(ONO_2)_3$ разлагается по следующему уравнению:



2. Аммонит, состоящий из 83% аммонийной селитры и 17% тротила, разлагается по уравнению:



3. Нитроманнит $C_6H_8(ONO_2)_6$ разлагается по уравнению:

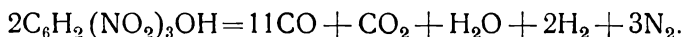


Произведенные опыты показали, что состав продуктов взрывчатого разложения указанных веществ несколько отстает от

теоретически рассчитанного, потому что между продуктами разложения протекают вторичные реакции. Однако вторичные реакции значительного изменения в составе продуктов разложения не производят и общее направление реакции сохраняется.

Весьма приближенно можно составить реакции разложения взрывчатых веществ с недостатком кислорода. Для этого был предложен следующий упрощенный способ составления реакций разложения их. Кислород, входящий в состав взрывчатого вещества, в первую очередь расходуется на окисление углерода в окись углерода, а остающееся количество кислорода распределяется для окисления равного количества молекул CO в CO_2 и H_2 в H_2O .

Согласно этому методу разложение пикриновой кислоты должно протекать по уравнению:



Анализ продуктов разложения пикриновой кислоты в действительности соответствует составу, указанному в приведенном выше уравнении.

Разложение гексогена протекает по уравнению:



Следует отметить, что при взрывчатом разложении большинства взрывчатых веществ, кроме окиси углерода, выделяются другие сильно ядовитые продукты, например, окись азота, цианистые соединения. В табл. 101 приведен состав газов в забое при работе с различными взрывчатыми веществами.

Таблица 101

Состав газов в забое при работе с различными ВВ

Наименование ВВ	Количество литров газов на 1 кг ВВ	
	окислы азота	окись углерода
12-процентный гризутин	40,9	35,28
Аммонит	22,9	48,35
62-процентный динамит	4,84	54,3
25-процентный гризутин с поваренной солью	14,4	39,4

Знание состава продуктов разложения взрывчатых веществ и их количество позволяет определять температуры и давления, возникающие при взрыве. Определение этих величин производится теми же методами, как и для газовых взрывчатых смесей.

ГЛАВА XVI

ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

§ 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ

Состав продуктов горения, т. е. количество углекислого газа, окиси углерода и кислорода, определяется посредством прибора, изображенного на рис. 81.

А. Аппаратура

Прибор состоит из следующих основных деталей:

1) поглотительных стеклянных сосудов *I*, *II* и *III*, соединенных в нижней части стеклянным перехватом. В передней части каждого поглотительного сосуда помещен пучок стеклянных трубок для увеличения поверхности соприкосновения анализируемого газа со смачивающим стенки трубок поглотительным раствором. Эта часть поглотительного сосуда соединена в верхней суженной части с краном гребенки *1* и имеет выгравированную полосу для установки поглотительной жидкости. Задняя часть поглотительного сосуда служит запасным резервуаром для поглотительной жидкости, вытесняемой из передней части сосуда при заполнении ее анализируемым газом. Задние части всех трех поглотительных сосудов соединены общей гребенкой с резиновым баллоном;

2) газовой бюретки *2* — стеклянного измерительного сосуда емкостью 100 мл для измерения объема анализируемого газа. Бюретка окружена кожухом-термостатом, наполненным водой комнатной температуры. Нижняя часть бюретки посредством резиновой трубки соединена с уравнительным сосудом *3*, а верхняя — с гребенкой *1*;

3) уравнительного стеклянного сосуда *3* с нижним тубусом, наполненного водой, служащего для забора в газовую бюретку анализируемого газа и вытеснения его из бюретки в поглотительные сосуды, а также для поддержания постоянного давления в газовой бюретке;

4) ватного фильтра *4* — стеклянной V-образной трубки, заполненной ватой для фильтрации анализируемого газа от взвешенных твердых частиц.

Б. Проведение испытаний

а) Подготовка к испытанию. В первый поглотительный сосуд наливают крепкий раствор КОН для поглощения CO_2 , во второй — щелочный раствор пирогаллола или другой поглотитель, поглощающий O_2 , в третий сосуд — аммиачный раствор полухлористой меди, поглощающий CO . Налив в уравнильный сосуд дистиллированной воды, ставят трехходовой кран 5 в первое положение для сообщения бюретки с атмосферой и осторожным поднятием уравнильного сосуда вверх вводят воду

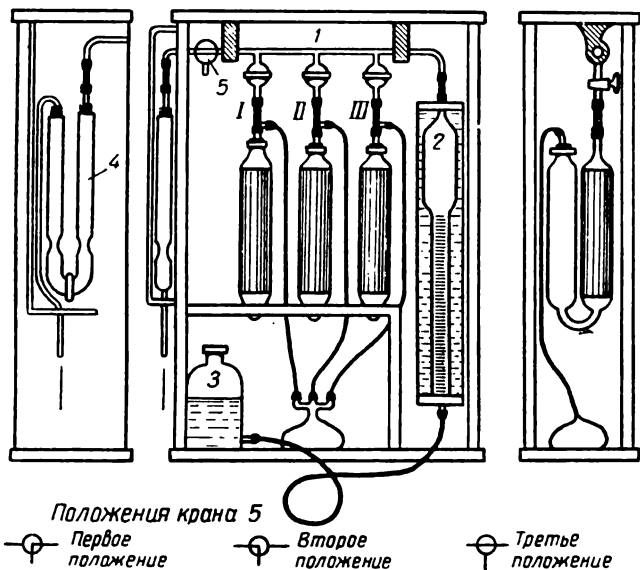


Рис. 81. Прибор для анализа продуктов горения.

в бюретку до верхней нулевой метки. Переводят кран 5 во второе положение и, опустив уравнильный сосуд вниз, осторожным открыванием крана на поглотительном сосуде I поднимают раствор КОН до выгравированной метки. Как только уровень раствора КОН дойдет до метки, закрывают кран на поглотительном сосуде, переводят кран 5 снова в первое положение и ту же операцию по подъему поглотительного раствора проделывают во II и III поглотительных сосудах. Когда, таким образом, все поглотительные сосуды заполнены до меток поглощающими растворами, проверяют их герметичность, наблюдая 5 минут за уровнем раствора. Если уровень раствора снижается, следует проверить плотность всех соединений задней части поглотительного сосуда и смазать краны вазелином.

б) Проведение испытаний. Для взятия пробы газа на анализ заполняют газовую бюретку водой до верхнего деле-

трубки. Нижняя трубка служит для подачи кислорода в колонку, а верхняя — для подачи кислорода из колонки в счетчик. Канал, соединяющий нижнюю и верхнюю трубки, перекрывается регулирующим винтом;

7) термометра или пирометра 4 для измерения температуры дна камеры.

Б. Проведение испытаний

а) Подготовка к испытанию. Газометр, наполненный кислородом, присоединяют к регулятору прибора. Отводят ручку реостата вправо до отказа и включают электрическую печь в сеть. Затем ручку реостата отводят влево и оставляют ее на последних витках. Следят за нагреванием тигля по термометру (или пирометру), опущенному на дно камеры тигля. Если определяется температура самовоспламенения твердого горючего вещества, то в свободные камеры тигля опускают металлические тарелочки с ручкой. Когда температура тигля поднимется до 250° , дальнейший нагрев его регулируют реостатом так, чтобы температура поднималась со скоростью не выше 10° в минуту. Затем устанавливают скорость подачи кислорода из газометра в тигель. Для этого открывают кран газометра и ручкой регулятора устанавливают заданную скорость подачи кислорода — 200 пузырьков в минуту. Так как считать пузырьки с такой скоростью трудно, то считают через четыре пузырька и полученное число умножают затем на четыре. Подсчет пузырьков ведут в течение $\frac{1}{2}$ минуты. После установления скорости кислорода вентиль регулятора оставляют в одном положении, а кислород перекрывают краном на газометре.

б) Проведение испытания. Когда температура тигля достигнет температуры на 100° ниже ожидаемой температуры самовоспламенения, начинают вести испытание. Открывают кран на газометре и записывают температуру тигля. Затем посредством пипетки (густые жидкости капают с палочки) вводят одну каплю испытуемого вещества в одну из камер тигля. Если пары жидкости не самовоспламеняются, то опыт повторяют через каждые 5° , капая жидкость в ту или иную камеру тигля. Момент самовоспламенения отмечается появлением пламени или хлопка. После того как произойдет самовоспламенение паров жидкости, выключают кислород и ручку реостата отводят вправо до отказа. Когда тигель охладится до температуры на 10° ниже найденной температуры самовоспламенения, снова включают печь в электрическую сеть и ведут нагрев тигля со скоростью 2° в минуту. Через каждые 2° вводят каплю испытуемой жидкости в камеру тигля и так повторяют до тех пор, пока произойдет самовоспламенение. За температуру самовоспламенения испытуемого вещества принимается найденная при этом наименьшая температура. Таким же образом определяют температуру самовоспламе-

нения испытуемого вещества при скорости подачи кислорода 100 пузырьков в минуту.

Если испытуемым веществом является твердое вещество, то его вводят в камеру тигля на тарелочках, которые предварительно нагревают в камерах. За температуру самовоспламенения принимается температура, при которой происходит тление вещества или появляется пламя. После самовоспламенения вещества тарелочку вынимают из камеры и вместо нее кладут новую для нагревания. Следующее испытание производится в соседней камере, в которой уже имеется нагретая тарелочка. Испытание температуры самовоспламенения твердого вещества производится указанным выше методом.

§ 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ ГОРЮЧИХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ

Тигельные печи № 1, 2 и 3 могут быть использованы для определения температуры самовоспламенения жидких и твердых веществ на воздухе. Для этого в крышке печи просверливают отверстие для установки термометра или термопары, а центральное отверстие используют для ввода в печь жидкости или твердого вещества.

Проведение испытания. Тигельную печь включают в электрическую сеть. В боковое отверстие крышки устанавливают термометр или термопару так, чтобы они соприкасались с дном печи. Следят за повышением температуры печи и, когда она будет на 100° ниже температуры самовоспламенения вещества по табл. 2 (см. приложение), начинают вести испытание. Посредством пипетки, через центральное отверстие крышки, вводится в печь $0,25 \text{ см}^3$ горючей жидкости. Появление пламени или хлопка рассматривается, как момент самовоспламенения. Если самовоспламенение не произошло, то печь продувают воздушным насосом и при повышении температуры через каждые 10° вводят новую порцию горючей жидкости. Так повторяют несколько раз, пока не произойдет самовоспламенение. После того, как пары горючей жидкости самовоспламятся, печь выключают из электрической сети и охлаждают на 20° ниже найденной температуры самовоспламенения, а затем вновь включают. Для того, чтобы найти более точную температуру самовоспламенения, опыт повторяют, но горючую жидкость вводят в печь теперь через каждые 5° при работе с термопарой и через каждые 2° при работе с термометром. За температуру самовоспламенения горючей жидкости принимается наименьшая найденная температура. После того как найдена температура самовоспламенения для $0,25 \text{ см}^3$ горючей жидкости, таким же методом определяется температура самовоспламенения при введении в печь только двух капель жидкости.

Определение температуры самовоспламенения твердого горючего вещества производится тем же методом. Горючее вещество

вводится в печь на тарелочках для того, чтобы количество его всегда было равным и удобнее было извлекать его, если оно не самовоспламенилось.

§ 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СПОСОБНОСТИ МАСЕЛ К САМОВОЗГОРАНИЮ

Определение способности масел к самовозгоранию производится на приборе, изображенном на рис. 40.

А. Аппаратура

Прибор состоит из следующих основных частей:

1) цилиндрического медного сосуда 1, имеющего двойные стенки и дно, между которыми наливают воду, предназначенную для равномерного нагрева внутренней части сосуда;

2) крышки 2 к сосуду. Крышка выполняется пустотелой для уменьшения теплопотерь и конденсации паров масел на нижней стенке. В центре крышки имеется отверстие для установки термометра. От крышки вверх и вниз идут две трубки. По одной из них воздух входит в цилиндрический сосуд, а по другой выходит;

3) термометр 3 для измерения температуры испытуемого вещества;

4) выступа 4 на дне сосуда для установки сетчатого цилиндра с испытуемым веществом;

5) сетчатого цилиндра 5, в котором помещают вату, хорошо пропитанную олифой или маслом.

Б. Проведение испытания

В водяную рубашку цилиндрического сосуда наливают воду и прибор устанавливают на электроплитку для нагревания. На технических весах отвешивают 7 г ваты и 14 г олифы. Олифу взвешивают в фарфоровой чашке. Отвешенную вату пропитывают олифой и тщательно расщепляют для равномерного распределения олифы. Приготовленной ватой обертывают шарик термометра и вставляют его в сетчатый цилиндр. Остальную часть ваты размещают вокруг термометра и слегка уплотняют ее. Термометр вынимают из ваты, а сетчатый цилиндр ставят в цилиндрический сосуд на выступ 4. Прибор закрывают крышкой и устанавливают термометр так, чтобы шарик его разместился в середине ваты. Когда вода в приборе закипит, выключают электроплитку и затем включают ее только после охлаждения воды на 3—4°. Следят за температурой ваты. Когда температура достигнет 70°, начинают вести запись ее через каждые 5 минут, а с началом быстрого подъема температуры — через более короткие промежутки времени. При достижении температуры ваты 250° опыт прекращают во избежание самовозгорания ее и порчи термометра.

По полученным данным строится кривая, характеризующая способность олифы или масла к самовозгоранию.

Если температура ваты, достигнув 100° , не повышается больше в течение одного часа нагрева, то применяемые олифа или масло считаются не способными к самовозгоранию.

§ 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ВСПЫШКИ

а) В аппарате открытого типа (см. рис. 52). Описываемый метод применяется для определения температуры вспышки жидкостей, у которых она выше 70° .

А. Аппаратура

Прибор состоит из следующих основных частей:

- 1) стального тигля диаметром 64 мм, высотой 47 мм и
- 2) песчаной бани (чашки полушаровидной формы).

Б. Проведение испытания

Испытуемую жидкость наливают в тигель так, чтобы уровень ее отстоял от края тигля на 12 мм для жидкостей, имеющих температуру вспышки до 220° , и на 18 мм для жидкостей, у которых эта температура выше 220° . Правильный залив жидкости проверяют шаблоном, при налипании не допускается разбрызгивания и смачивания стенок.

Предварительно промытый бензином и прогретый тигель охлаждают, вставляют в песчаную баню (чашку) так, чтобы песок был на одной высоте с жидкостью в тигле. Между дном тигля и чашкой должен быть тонкий (5—8 мм) слой песка; в жидкость вставляют термометр в строго вертикальном положении, причем высота жидкости над ртутным шариком должна равняться расстоянию шарика от дна тигля.

Прибор нагревают газовой или спиртовой горелкой. Сначала нагревание песчаной бани ведут со скоростью подъема температуры жидкости до 10° в минуту. При температуре жидкости на 40° меньше ожидаемой температуры вспышки скорость подъема температуры ограничивают до 4° в минуту.

Испытание начинают при температуре жидкости на 10° меньше ожидаемой температуры вспышки; через каждые 2° подъема температуры проводят медленно по краю тигля пламенем зажигательного приспособления на расстоянии около 12 мм от поверхности жидкости и параллельно ей. Длина пламени для зажигания 3—4 мм. Время продвижения пламени от одного края до другого 2—3 сек. Моментом вспышки считается момент появления большого синего пламени над всей поверхностью жидкости.

б) В аппарате закрытого типа для определения температуры вспышки до 50° . В приборе (см. рис. 50) определяют температуру вспышки легко воспламеняющихся жидкостей, например, спиртов, сложных жиров, керосина, скипидара и т. д., имеющих температуру вспышки от $+20$ до $+50^{\circ}$.

А. Аппаратура

Аппарат состоит из следующих частей:

1) резервуара — цилиндрического плоскодонного латунного сосуда 1, внутри которого укреплен крючок *a* — указатель уровня жидкости в сосуде;

2) съемной крышки 5, плотно пригнанной к верхнему краю резервуара с цилиндрической закраиной, охватывающей резервуар. На крышке находятся вращающаяся вокруг оси заслонка, часовой механизм 6 и зажигательная лампочка. В крышке имеется 3 отверстия: одно в центре и два — меньшего размера — по бокам. Отверстия открываются и закрываются вращением заслонки 7 с помощью часового механизма 6. При движении заслонки укрепленный на ней зубец упирается в лампочку 8 и в тот момент, когда заслонка полностью откроет все отверстия, пламя зажигательной лампочки вводится через центральное отверстие в резервуар. Заслонка открывает отверстия точно на 2 сек. и тотчас же возвращается в первоначальное положение;

3) водяной цилиндрической бани 2, окружающей резервуар с испытуемой жидкостью, и составляющей одно целое с внешним кожухом водяной бани. Между резервуаром и водяной баней имеется воздушное пространство 3. В крышке водяной бани имеется тубус для термометра, воронка для наливания воды в баню и трубка для отвода излишка воды из бани.

Б. Проведение испытания

Водяную баню наполняют водой через воронку (излишек воды стекает через боковую трубку) и перед каждым опытом нагревают до температуры, вдвое превышающей ожидаемую температуру вспышки. Для этого баню вынимают из кожуха и подогревают. Когда термометр покажет требуемую температуру, баню вставляют обратно в кожух и поддерживают постоянную температуру в течение всего опыта.

Подогрев осуществляют любым способом.

Резервуар вынимают из бани, снимают с него крышку 5 и, охладив его до $+20^{\circ}$, осторожно, избегая брызг и образования пузырьков, пипеткой или при помощи стеклянной палочки наполняют его испытуемой жидкостью по острие крючка. Затем закрывают резервуар крышкой с термометром и, избегая сотрясения, вставляют в сосуд 3. В зажигательную лампочкувливают несколько капель керосина. Когда жидкость нагреется до температуры, приблизительно на 5° ниже ожидаемой температуры вспышки, зажигают лампочку. Через каждые $0,5^{\circ}$ подъема температуры заводят механизм 6 вращением шайбы по направлению часовой стрелки и нажимают рычажок. Заслонка открывается, и пламя проникает в резервуар.

При температуре, близкой к температуре вспышки жидкости, пламя лампочки сильно увеличивается. Моментом вспышки считается момент появления большого синего пламени над всей поверхностью жидкости. Часто в момент вспышки паров пламя лампочки гаснет.

При определении температуры вспышки неизвестной жидкости предварительно определяют эту температуру с теми же предосторожностями, как указано выше, но испытание ведут через 1° .

Перед каждым повторным опытом аппарат охлаждают до $+20^{\circ}$. Перед заливкой новой порции тщательно удаляют следы прежней жидкости.

За температуру вспышки принимается показание термометра в момент вспышки.

в) В аппарате закрытого типа для определения температуры вспышки выше 50° . В аппарате (см. рис. 51) определяют температуру вспышки горючих вязких жидкостей, например, минеральных и растительных масел, смол, мазута и т. д.

А. Аппаратура

Прибор состоит из следующих основных частей:

1) воздушной ванны — чугунного сосуда 2 с цилиндрической камерой, непосредственно нагреваемой пламенем горелки или посредством электроподогрева, и рубашкой 3, предохраняющей воздушную ванну от излишнего теплоизлучения;

2) резервуара для испытуемого продукта, представляющего цилиндрический омедненный, никелированный или биметаллический резервуар 1 с плоским дном и помещаемого в воздушную ванну. Резервуар опирается концом фланца на рубашку 3 и нигде не соприкасается со стенками чугунного сосуда. Внутри сосуда 1 имеется риска для указания уровня налива испытуемой жидкости;

3) крышки, хорошо пригнанной к резервуару, с тремя отверстиями, тубусом для термометра, зажигательным приспособлением 4 (газовым или фитильным), пружинным рычагом 5, открывающим заслонку и наклоняющим зажигательную лампочку к середине отверстия в крышке, и мешалкой с гибкой передачей 6.

Б. Проведение испытания

Жидкость при температуре ее около $+20^{\circ}$ заливают до риски, вставляют термометр и осторожно помещают в воздушную баню. Зажигательную лампочку направляют машинным или сурепным маслом. Ширина пламени близка к шаровидной.

Прибор нагревают газовой, бензиновой или спиртовой горелкой или электричеством, с регулировкой реостатом. Сначала температуру жидкости повышают со скоростью подъема ее до $10-12^{\circ}$ в минуту для жидкостей с температурой вспышки выше

150° и со скоростью подъема 5—8° для жидкостей с температурой вспышки ниже 150°, при периодическом помешивании жидкости. Когда жидкость нагреется до температуры на 30° ниже предполагаемой температуры вспышки, нагревание ведут так, чтобы температура жидкости повышалась со скоростью 2° в минуту.

При температуре на 10° ниже ожидаемой температуры вспышки начинают проводить испытание на зажигание через каждые 2° подъема температуры, поворачивая головку пружинного рычага. Жидкость все время перемешивают вращением конца пружинной мешалки. Только в момент испытания на зажигание перемешивание прекращают. Отверстие крышки открывают на 1 сек.; если вспышка не произошла, жидкость вновь перемешивают, повторяя операцию зажигания через 2°.

Моментом вспышки считается момент появления синего пламени над всей поверхностью жидкости. После получения первой вспышки испытание продолжают, повторяя в тех же условиях повторное зажигание через 2°. Если при этом вспышка не произойдет, всё испытание повторяют заново.

В том случае, если испытанию подвергают неизвестную жидкость, делают предварительное определение температуры ее вспышки. За температуру вспышки принимается показание термометра в момент первой вспышки.

§ 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛОВ ВЗРЫВА ГАЗОВ

Пределы взрыва смесей горючих газов с воздухом определяют прибором, изображенным на рис. 54.

А. Аппаратура

Прибор состоит из следующих основных частей:

1) взрывной пипетки 1, представляющей стеклянную трубку 25 см длины и 2,5 см в диаметре. Посредине трубки впаяны электроды, служащие для зажигания газовой смеси. Взрывная пипетка помещается внутри широкой трубки с водой для защиты находящегося в ней газа от колебаний температуры воздуха. При помощи трубки взрывная пипетка соединена с сосудом для горючего газа 2 и трехходовым краном 7. Снаружи взрывная пипетка окружена медной сеткой, чтобы защитить экспериментатора от поражения в случае разрушения пипетки;

2) сосуда с горючим газом 2 — стеклянной бутылки с нижним тубусом, заполненной горючим газом. Горючий газ из сосуда 2 передается во взрывную пипетку под давлением раствора поваренной соли, находящегося в уравнительном сосуде 3;

3) уравнительного сосуда 3 — стеклянной бутылки с нижним тубусом, наполненной раствором поваренной соли. Сосуд 3 сообщается при помощи резиновой трубки с сосудом 2. Поднятием сосуда 3 горючий газ из сосуда 2 передается во взрывную пипетку;

4) ртутного манометра 4 — стеклянной изогнутой трубки, наполненной ртутью. Одним концом трубка соединена через трехходовой кран с взрывной пипеткой, а другим — с атмосферой. При равном давлении во взрывной пипетке и в атмосфере уровень ртути в обоих коленах трубки одинаков и стоит на нуле. При создании во взрывной пипетке вакуума, уровень ртути в левом колене трубки становится выше, чем в правом. Цифра, стоящая против уровня ртути в левом колене трубки, показывает величину вакуума в мм рт. ст.;

5) в вакуум-насоса 5 — прибора для создания во взрывной пипетке вакуума путем поворота колеса насоса;

6) высоковольтного индуктора 6. Индуктор соединяется с аккумулятором и служит для повышения напряжения электрического тока, необходимого для создания искры во взрывной пипетке.

Б. Проведение испытаний

В табл. 6 (см. приложение) находят пределы взрыва испытываемого горючего газа в объемных процентах. Испытание начинают с проверки взрываемости концентрации горючего газа, равной нижнему пределу взрыва. Для создания во взрывной пипетке такой концентрации горючего газа в ней предварительно создают вакуум. В таблице, расположенной на монтажной раме прибора, указаны концентрации горючего газа в объемных процентах и соответствующий им вакуум в мм рт. ст., который необходимо

Таблица 102

Концентрация горючего газа в объемных процентах	Величина вакуума в мм рт. ст. при атмосферном давлении, равном:			Концентрация горючего газа в объемных процентах	Величина вакуума в мм рт. ст. при атмосферном давлении, равном:		
	750 мм рт. ст.	760 мм рт. ст.	770 мм рт. ст.		750 мм рт. ст.	760 мм рт. ст.	770 мм рт. ст.
3,0	22,5	22,8	23,1	4,6	34,5	34,9	35,4
3,2	24	24,3	24,6	4,8	36	36,4	36,9
3,4	25,2	25,8	26,2	5,0	37,5	38	38,5
3,6	27	27,3	27,7	5,2	39	39,5	40
3,8	28,5	28,8	29,2	5,4	40,5	41	41,5
4,0	30	30,4	30,8	5,6	42	42,5	43,1
4,2	31,5	31,9	32,3	5,8	43,5	44	44,6
4,4	33	33,4	33,8	6,0	45	45,6	46,2

создать во взрывной пипетке. Значения вакуума приведены для различного атмосферного давления, поэтому перед испытанием необходимо знать атмосферное давление в момент опыта.

Если, например, нижний предел взрыва горючего газа равен 4%, а атмосферное давление 760 мм рт. ст., то согласно данным таблицы величина создаваемого во взрывной пипетке вакуума должна быть 30,4 мм рт. ст. Перед созданием в пипетке вакуума осматривают положение кранов 7 и 8. Таблица различных положений этих кранов находится на монтажной раме прибора. Краны 7 и 8 при создании вакуума во взрывной пипетке должны находиться в положении I, а кран 9 закрыт. После осмотра положений кранов приступают к созданию в пипетке вакуума, для чего очень медленно делают один полный оборот колеса вакуум-насоса. Созданный вакуум всегда должен превышать вакуум, необходимый для образования взрывчатой концентрации.

Снижение вакуума до необходимого производится путем впуска воздуха в пипетку кратковременным поворотом крана 8 в положение II. После установления необходимого вакуума в пипетке переводят кран 7 в положение II, поднимают уравнительный сосуд 3 и медленно открывают кран 9. При этом горючий газ из сосуда 2 проходит через трубку с хлористым кальцием и поступает во взрывную пипетку. Давление в пипетке повышается и, когда столб ртути в манометре достигает значения 0, кран 9 закрывают. Теперь в пипетке создана необходимая концентрация горючего вещества и манометр отключают путем перевода крана 7 в положение III. Создание в пипетке равномерной концентрации горючего газа происходит в течение 1—1,5 минуты, после чего приступают к воспламенению смеси. Воспламенение смеси производят электрической искрой от индуктора. Если при пропускании искры пламя в пипетке не появляется, то созданная концентрация горючего газа не является взрывчатой. Если же пламя появляется, то это означает взрыв смеси.

После опыта, независимо от того, произошел взрыв или нет, необходимо удалить все газы из взрывной пипетки и наполнить ее воздухом. Для этого переводят кран 7 в положение IV, а кран 8 в положение I и создают в пипетке вакуум. После создания вакуума переводят кран 8 в положение II и впускают в пипетку воздух. Так, создавая несколько раз вакуум и затем впуская воздух, очищают пипетку от газов. Если смесь при первом опыте не воспламенилась, то увеличивают концентрацию горючего газа на 0,4 или 0,6% и снова производят опыт. Таким образом поступают до тех пор, пока не определяют ту наименьшую концентрацию (нижний предел взрыва), которая способна воспламеняться в данном приборе. Если же смесь при первом опыте воспламенилась, то во втором опыте уменьшают концентрацию горючего газа на 0,4—0,6% и так поступают до тех пор, пока не

определят ту наименьшую концентрацию, которая способна воспламеняться.

При определении верхнего предела взрыва горючего газа, вначале проверяют концентрацию верхнего предела взрыва, указанную в таблице, а затем уже, в зависимости от результатов проверки, проводят опыты с уменьшенной или увеличенной концентрацией. Таким методом находится наибольшая концентрация горючего газа, способная воспламеняться, т. е. верхний предел взрыва.

Таблица 1

**ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕПЛОСОДЕРЖАНИЕ ГАЗОВ
ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ**

Температура, °C	Теплоемкость, ккал/кг моль			Теплосодержание, ккал/кг моль		
	CO ₂ , SO ₂	H ₂ O	H ₂ , N ₂ , CO, O ₂	CO ₂ , SO ₂	H ₂ O	H ₂ , N ₂ , CO, O ₂
1000	10,6	8,91	7,15	10600	8910	7150
1100	10,75	9,04	7,18	11830	9944	7900
1200	10,9	9,17	7,21	13080	11000	8650
1300	11,04	9,31	7,25	14350	12100	9420
1400	11,17	9,46	7,28	15640	13250	10190
1500	11,3	9,69	7,32	16950	14440	10980
1600	11,42	9,8	7,36	18270	15680	11780
1700	11,53	9,99	7,40	19610	16980	12590
1800	11,64	10,19	7,45	20950	18340	13410
2000	11,83	10,62	7,54	23660	21240	15090
2100	11,92	10,85	7,59	25020	22790	15950
2200	11,99	11,09	7,65	26390	24410	16820
2300	12,07	11,35	7,70	27750	26100	17710
2400	12,13	11,62	7,76	29120	27880	18620
2500	12,19	11,89	7,82	30480	29730	19550
2600	12,24	12,18	7,88	31830	31670	20490
2700	12,29	12,45	7,94	33170	33690	21440
2800	12,32	12,79	8,01	34510	35810	22420
2900	12,35	13,11	8,07	35820	38030	23410
3000	12,38	13,44	8,14	37140	40320	24420

Температура, °C	Теплоемкость, ккал/м ³			Теплосодержание, ккал/м ³		
	CO ₂ , SO ₂	H ₂ O	H ₂ , N ₂ , CO, O ₂	CO ₂ , SO ₂	H ₂ O	H ₂ , N ₂ , CO, O ₂
1000	0,473	0,398	0,319	473,00	398,00	318,98
1100	0,48	0,403	0,320	527,84	443,48	352,36
1200	0,486	0,409	0,323	583,89	480,82	386,12
1300	0,493	0,415	0,323	640,45	539,95	420,29
1400	0,499	0,422	0,325	698,06	591,11	454,89
1500	0,504	0,430	0,327	756,37	644,38	489,95
1600	0,510	0,437	0,328	815,32	699,90	525,51
1700	0,515	0,446	0,330	874,84	757,83	561,59
1800	0,519	0,455	0,332	934,80	818,31	598,21
1900	0,524	0,464	0,334	995,15	881,66	635,40
2000	0,528	0,474	0,337	1055,8	947,70	673,20
2100	0,532	0,484	0,339	1116,6	1016,8	711,63
2200	0,535	0,495	0,341	1177,5	1089,1	750,71
2300	0,538	0,506	0,344	1238,4	1164,8	790,48
2400	0,541	0,518	0,346	1299,2	1243,9	830,95
2500	0,544	0,531	0,349	1359,9	1326,5	872,18
2600	0,546	0,544	0,352	1420,3	1413,0	914,15
2700	0,548	0,557	0,354	1480,3	1503,5	956,94
2800	0,550	0,571	0,357	1539,9	1597,9	1000,50
2900	0,552	0,584	0,360	1600,8	1693,6	1044,0
3000	0,553	0,598	0,363	1659,0	1794,0	1089,0

ТЕМПЕРАТУРА САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ ГОРЮЧИХ ВЕЩЕСТВ НА ВОЗДУХЕ

Наименование вещества	Формула	Температура самовоспламенения, °С			данные, полученные при различ- ных условиях
		материал реакцион- ного сосуда			
		пла- тина	сталь	стекло, кварц	
1. Угле- водороды					
Метан	CH_4	—	—	—	650—750
Этан	C_2H_6	—	—	—	550; 540; 520; 510
Пропан	C_3H_8	—	—	—	530
Бутан	C_4H_{10}	—	—	—	515; 489; 429
Пентан	C_5H_{12}	579	—	—	—
Гексан	C_6H_{14}	520	605	539	—
Гептан	C_7H_{16}	451	612	539	—
Октан	C_8H_{18}	458	—	—	—
Ацетилен	C_2H_2	—	—	—	406—480
Этилен	C_2H_4	—	—	—	540
Пропилен	C_3H_6	—	—	—	510
Бутилен	C_4H_8	—	—	—	485
Бензол	C_6H_6	659	649	580, 723	730
Толуол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	633	769	732	—
p-Ксилол	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	618	—	—	—
Этилбензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	553	—	—	—
Мезитилен	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$	621	—	—	—
Цимол	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	466	—	—	—
Антрацен	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	—	—	—	470
Декалин	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	—	—	—	262
Нафталин	C_{10}H_8	—	—	—	260
(в кисло- роде)					
2. Спирты					
Метиловый спирт . .	CH_3OH	574	740	565	535; 475; 427
Этиловый спирт . .	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	557	724	641	670; 421
Пропиловый спирт .	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	540	—	—	590; 371
Бутиловый спирт .	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	503	—	—	337; 450
Амиловый спирт . .	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	—	—	—	548
Изо-пропиловый спирт	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	620	—	—	457
Изо-амиловый спирт	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	518	—	—	349
Этиленгликоль . . .	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	522	—	—	416; 413
Глицерин	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	523	—	—	393; 343
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	—	—	—	716
o-Крезол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{OH}$	599	—	—	—

Наименование вещества	Формула	Температура самовоспламенения, °C			данные, полученные при различ- ных условиях
		материал реакци- онного сосуда			
		пла- тина	сталь	стекло, кварц	
Аллиловый спирт . . .	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	—	—	—	378
Бензиловый спирт . .	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	—	—	—	435
3. Альдегиды, кетоны и простые эфиры					
Муравьиный альде- гид	HCON	—	—	—	430
Уксусный альдегид .	CH_3CON	—	—	—	185
Пропионовый альде- гид	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CON}$	419	—	—	—
Н-масляный альде- гид	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CON}$	409	—	—	—
Паральдегид	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$	541	—	—	210
Фурфурол	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$	—	—	—	393
Бензальдегид	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	—	—	—	180—191,5
Ацетон	CH_3COCH_3	727	—	—	—
Диэтилкетон	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$	608	—	—	—
Этилпропилкетон . .	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_3\text{H}_7$	557	—	—	—
Диэтиловый эфир . .	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	491	188	193	—
Изо-амиловый эфир	$(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{O}$	428	—	—	—
4. Кислоты					
Муравьиная	HCOOH	504	—	—	—
Уксусная	CH_3COOH	509	—	—	500
Пропионовая	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	596	—	—	—
Масляная	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	552	—	—	—
5. Сложные эфиры					
Метилформиат	HCOOCH_3	—	—	—	449
Этилформиат	HCOOC_2H_5	577	—	—	—
Метилацетат	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	654	—	—	506; 454
Этилацетат	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	610	—	—	484; 427
Пропилацетат	$\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7$	662	—	—	—
Бутилацетат	$\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$	—	449	422	—
Амилацетат	$\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	563	—	—	—
Этилпропионат	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$	602	—	—	—
Этилбутират	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOC}_2\text{H}_5$	612	—	—	—

Наименование вещества	Формула	Температура само воспламенения, °С			
		материал реакци- онного сосуда			данные, полученные при различ- ных условиях
		пла- тина	сталь	стекло, кварц	
6. Соединения, содержащие азот, серу, фосфор					
Анилин	$C_6H_5NH_2$	620	—	—	—
Аммиак	NH_3	—	—	—	651
Диметиланилин	$C_6H_5N(CH_3)_2$	—	—	—	371—432
Нитробензол	$C_6H_5NO_2$	556	—	—	495; 482
Нитроглицерин	$C_3H_5(ONO_2)_3$	—	—	—	160—220
Нитроанилин	$C_6H_4NO_2NH_2$	—	—	—	371
о-толуидин	$C_6H_4CH_3NH_2$	537	—	—	482
Пиридин	C_5H_5N	—	—	—	482—593
p-толуидин	$C_6H_4CH_3NH_2$	580	—	—	—
Сера	S	—	—	—	260—290
Сернистый фосфор	P_4S_3	—	—	—	92
Сероуглерод	CS_2	149	—	—	112—170
Сероводород	H_2S	—	—	—	364; 246; 279
Тринитротолуол	$C_6H_2(NO_2)_3CH_3$	—	—	—	290—295
Тринитроклетчатка	$C_{24}H_{28}O_8(ONO_2)_{12}$	—	—	—	185—195
Фосфористый водо- род	PH_3	—	—	—	100
Фосфор желтый	P	—	—	—	45—60
Фосфор красный	P	—	—	—	240—260
Целлулоид	—	—	—	—	140—180
Этиланилин	$C_6H_5NHC_2H_5$	479	—	—	—
7. Различные соединения и смеси					
Бензин	—	390	685	585	415
Бурый уголь	—	—	—	—	—
Водород	H_2	—	—	—	585; 530
Дерево	—	—	—	—	250—350
Керосин	—	432	609	604	250—294,5
Касторовое масло	—	—	—	—	449
Каменный уголь	—	—	—	—	400—500
Кокс	—	—	—	—	700
Льняное масло	—	—	—	—	343—399
Окись углерода	CO	—	—	—	651; 644
Окись этилена	CH_2CH_2O	—	—	—	429
Петролейный эфир	—	—	—	—	246—329
Скипидар	$C_{10}H_{16}$	—	—	—	253; 275
Стеарин	$C_{17}H_{35}COOH$	—	—	—	394
Антрацит	—	—	—	—	600—700
Торф	—	—	—	—	225—280
Хлопковое масло	—	—	—	—	343
Целлюлоза	$(C_6H_{10}O_5)_n$	—	—	—	360
Шеллак	—	—	—	—	325

Температура кипения воды (в °С) при различных давлениях

Р мм рт. ст.	Десятые доли миллиметра				
	0	2	4	6	8
1	—	—	—15,25	—13,62	—12,17
2	—10,87	—9,68	— 8,59	— 7,54	— 6,59
3	— 5,68	—4,82	— 4,02	— 3,26	— 2,53
4	— 1,84	—1,18	— 0,55	+ 0,06	+ 0,64
5	+ 1,21	+1,75	+ 2,27	+ 2,79	+ 3,28
6	3,76	4,23	4,68	5,12	5,55
7	5,97	6,37	6,78	7,17	7,55
8	7,92	8,28	8,64	8,98	9,32
9	9,66	9,99	10,31	10,62	10,93
10	11,23	11,53	11,83	12,12	12,40
11	12,64	12,95	13,23	13,49	13,75
12	14,016	14,17	14,51	14,77	15,01
13	15,254	15,49	15,72	15,93	16,18
14	16,414	16,63	16,85	17,07	17,28
15	17,50	17,71	17,91	18,12	18,32
16	18,52	18,72	18,92	19,11	19,30
17	19,49	19,68	19,86	20,05	20,23
18	20,42	20,60	20,78	20,94	21,12
19	21,30	21,47	21,64	21,80	21,97
20	22,14	22,30	22,47	22,62	22,78
21	22,94	23,10	23,25	23,41	23,55
22	23,71	23,86	24,01	24,16	24,30
23	24,45	24,59	24,73	24,88	25,02
24	25,16	25,30	25,44	25,58	25,71
25	25,85	25,98	26,12	26,25	26,38
26	26,51	26,64	26,77	26,90	27,03
27	27,16	27,28	27,41	27,53	27,66
28	27,78	27,90	28,02	28,14	28,26
29	28,38	28,50	28,62	28,73	28,85
30	28,96	29,08	29,19	29,31	29,42
31	29,53	29,65	29,76	29,87	29,98
32	30,09	30,19	30,30	30,41	30,52
33	30,63	30,73	30,84	30,94	31,04
34	31,15	31,25	31,36	31,46	31,56
35	31,66	31,76	31,86	31,96	32,06
36	32,16	32,26	32,36	32,45	32,55
37	32,65	32,74	32,84	32,94	33,02
38	33,122	33,21	33,30	33,40	33,49
39	33,59	33,68	33,77	33,86	33,95
40	34,04	34,13	34,22	34,31	34,40
41	34,48	34,57	34,65	34,74	34,83
42	34,91	35,00	35,08	35,17	35,26
43	35,34	35,42	35,51	35,59	35,68
44	35,76	35,84	35,92	36,00	36,09
45	36,173	36,25	36,33	36,41	36,49
46	36,57	36,65	36,73	36,81	36,88
47	36,96	37,04	37,12	37,20	37,27
48	37,35	37,43	37,50	37,58	37,66
49	37,73	37,81	37,88	37,96	38,03

Р мм рт. ст.	Десятые доли миллиметра				
	0	2	4	6	8
50	38,11	38,18	38,25	38,33	38,40
51	38,47	38,54	38,62	38,69	38,76
52	38,83	38,90	38,98	39,05	39,12
53	39,193	39,26	39,33	39,40	39,47
54	39,53	39,60	39,67	39,74	39,81
55	39,87	39,94	40,01	40,08	40,15
56	40,21	40,28	40,35	40,42	40,48
57	40,55	40,61	40,68	40,75	40,81
58	40,88	40,94	41,01	41,07	41,14
59	41,20	41,27	41,38	41,39	41,46
60	41,52	41,59	41,65	41,71	41,77
61	41,83	41,90	41,96	42,02	42,08
62	42,14	42,21	42,27	42,33	42,39
63	42,45	42,51	42,57	42,63	42,69
64	42,75	42,81	42,87	42,93	42,99
65	43,05	43,11	43,16	43,22	43,28
66	43,34	43,40	43,45	43,51	43,57
67	43,63	43,69	43,74	43,80	43,85
68	43,91	43,97	44,02	44,08	44,13
69	44,19	44,25	44,30	44,36	44,41
70	44,47	44,53	44,58	44,64	44,69
71	44,75	44,80	44,86	44,91	44,97
72	45,02	45,07	45,13	45,18	45,24
73	45,29	45,34	45,40	45,45	45,50
74	45,56	45,61	45,66	45,71	45,76
75	45,82	45,87	45,92	45,97	46,02
76	46,08	46,13	46,18	46,23	46,28
77	46,34	46,39	46,44	46,49	46,54
78	46,59	46,64	46,69	46,74	46,79
79	46,84	46,89	46,94	46,99	47,04
80	47,09	47,14	47,19	47,24	47,29
81	47,34	47,39	47,43	47,48	47,53
82	47,58	47,63	47,67	47,72	47,77
83	47,82	47,87	47,91	47,96	48,01
84	48,06	48,11	48,15	48,20	48,25
85	48,30	48,34	48,39	48,44	48,48
86	48,53	48,57	48,62	48,67	48,71
87	48,76	48,80	48,85	48,90	48,94
88	48,99	49,03	49,08	49,13	49,17
89	49,21	49,26	49,30	49,35	49,39
90	49,43	49,48	49,52	49,57	49,61
91	49,66	49,70	49,74	49,79	49,83
92	49,88	49,92	49,96	50,01	50,05
93	50,09	50,14	50,18	50,23	50,27
94	50,31	50,36	50,40	50,44	50,48
95	50,53	50,57	50,61	50,65	50,69
96	50,74	50,78	50,82	50,86	50,96
97	50,95	50,99	51,03	51,07	51,11
98	51,16	51,20	51,24	51,28	51,32
99	51,37	51,41	51,45	51,49	51,53
100	51,57	51,61	51,65	—	—

<i>P</i> мм рт. ст.	Миллиметры				
	0	2	4	6	8
100	51,57	51,97	52,36	52,76	53,15
110	53,52	53,9	54,26	54,62	54,98
120	55,33	55,68	56,02	56,36	56,69
130	57,01	57,33	57,65	57,97	58,28
140	58,59	58,89	59,19	59,49	59,78
150	60,07	60,36	60,65	60,93	61,2

Таблица 4

Температура кипения нормального гексана (в °С) при различном давлении

<i>P</i> мм рт. ст.	Десятые доли миллиметра				
	0	2	4	6	8
0	—	— 70,8	— 64,15	— 60,42	— 57,41
1	-- 54,96	52,77	50,92	49,28	47,8
2	46,47	45,25	44,14	43,1	42,1
3	41,23	40,39	39,59	38,83	38,1
4	37,42	36,76	36,13	35,54	34,95
5	34,41	33,87	33,36	32,87	32,41
6	31,91	31,52	31,1	30,6	30,3
7	29,95	29,55	29,15	28,75	28,35
8	27,95	27,61	27,27	26,93	26,59
9	26,25	25,95	25,65	25,35	25,05
10	24,75	24,51	24,27	24,03	23,79
11	23,55	23,31	23,07	22,83	22,59
12	22,35	22,12	21,89	21,66	22,43
13	21,2	20,97	20,74	20,51	20,28
14	20,05	19,82	19,59	19,36	19,13
15	18,9	18,69	18,48	18,27	18,06
16	17,85	17,65	17,45	17,25	17,05
17	16,85	16,67	16,49	16,31	16,13
18	15,95	15,77	15,59	15,41	15,23
19	15,05	14,88	14,71	14,54	14,37
20	14,2	14,04	13,88	13,72	13,56
21	13,4	13,26	13,12	12,98	12,84
22	12,7	12,56	12,42	12,28	12,14
23	12,0	11,86	11,72	11,58	11,44
24	11,3	11,16	11,02	10,88	10,74
25	10,6	10,47	10,34	10,21	10,08
26	9,95	9,82	9,69	9,56	9,43

<i>P</i> мм рт. ст.	Десятые доли миллиметра				
	0	2	4	6	8
27	— 9,3	— 9,18	— 9,06	— 8,94	— 8,82
28	8,7	8,58	8,46	8,34	8,22
29	8,1	7,98	7,86	7,76	7,62
30	7,5	7,38	7,26	7,14	7,02
31	6,9	6,78	6,66	6,54	6,42
32	6,3	6,18	6,06	5,94	5,82
33	5,7	5,59	5,48	5,37	5,26
34	5,15	5,04	4,93	4,82	4,71
35	4,6	4,5	4,4	4,3	4,2
36	4,1	4,0	3,9	3,8	3,7
37	3,6	3,5	3,4	3,3	3,2
38	3,1	3,0	2,9	2,8	2,7
39	2,6	2,5	2,4	2,3	2,2
40	2,1	2,0	1,9	1,8	1,7
41	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2
42	1,1	1,00	0,90	0,80	0,7
43	0,6	0,51	0,42	0,33	0,24
44	0,15	0,6	+ 0,03	+ 0,12	+ 0,21
45	+ 0,3	+ 0,37	+ 0,44	0,51	0,58
46	0,65	0,73	0,81	0,89	0,97
47	1,05	1,13	1,21	1,29	1,37
48	1,45	1,58	1,61	1,69	1,77
49	1,85	1,93	2,01	2,09	2,17

<i>P</i> мм рт. ст.	Миллиметры				
	0	2	4	6	8
50	+ 2,85	+ 3,0	+ 3,7	+ 4,4	+ 5,0
60	5,7	6,3	6,95	7,55	8,15
70	8,7	9,2	9,75	10,3	10,85
80	11,35	11,9	12,4	12,9	13,4
90	13,9	14,3	16,8	15,2	15,65
100	16,1	16,5	16,9	17,3	17,7
110	18,1	18,5	18,9	19,3	19,65
120	20,0	20,4	20,7	21,05	21,4
130	21,75	22,05	22,4	22,8	23,1
140	23,4	23,73	24,05	24,35	24,7
150	25,0	25,3	25,6	25,9	26,15

Температура вспышки и плотность паров жидкостей

Наименование	Формула	Число молей O ₂ для полного сгорания	Температура вспышки, °C	Плотность = (воздух = 1)
1. Углеводороды				
Бензол	C ₆ H ₆	7,5	-12 до 12	2,7
Циклогексан	C ₆ H ₁₂	9	-17	2,9
Гексан	C ₆ H ₁₄	9,5	-18	2,97
Толуол	C ₆ H ₅ CH ₃	9	5 до 38	3,2
Гептан	C ₇ H ₁₆	11	-3,9 до 17	3,49
Декалин	C ₁₀ H ₁₈	14,5	58	4,8
Ксилол	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	10,5	23 до 50	3,7
Нафталин	C ₁₀ H ₈	12	69	4,45
Пропилбензол	C ₆ H ₅ C ₃ H ₇	12	30,5	4,2
Октан	C ₈ H ₁₈	12,5	17	3,94
Тетралин	C ₁₀ H ₁₂	13	78	4,6
Цимол	C ₁₀ H ₁₄	13,5	100	4,65
Этилбензол	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	10,5	15,5	3,7
2. Галоидопродукты				
Бромбензол	C ₆ H ₅ Br	7,25	65	5,41
Дихлорэтан	C ₂ H ₄ Cl ₂	3	14,5	3,4
Дихлорэтилен	C ₂ H ₂ Cl ₂	2,5	6	3,35
о-дихлорбензол	C ₆ H ₄ Cl ₂	7	49	5,1
п-дихлорбензол	C ₆ H ₄ Cl ₂	7	67 до 78	5,1
Хлорбензол	C ₆ H ₅ Cl	7,25	27,5	3,9
Хлористый этил	C ₂ H ₅ Cl	3,25	-38 до -17,8	2,22
3. Спирты				
Метилловый спирт	CH ₃ OH	1,5	-1	1,1
Этиловый спирт	C ₂ H ₅ OH	3	9-12	1,59
н-Пропиловый спирт	C ₃ H ₇ OH	4,5	22,5	2,1
Изопропиловый спирт	C ₃ H ₇ OH	4,5	12	2,1
н-Бутиловый спирт	C ₄ H ₉ OH	6	34	2,6
Изобутиловый спирт	C ₄ H ₉ OH	6	22	2,6
н-Амиловый спирт	C ₅ H ₁₁ OH	7,5	46	3,1
Изоамиловый спирт	C ₅ H ₁₁ OH	7,5	40 до 42	3,1
Фенол	C ₆ H ₅ OH	7	79	3,3
Гликоль	C ₂ H ₄ (OH) ₂	3	111-116	2,01
Бензиловый спирт	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	8,5	96	3,72
Крезолы	C ₇ H ₈ O	8,5	86	--
β-нафтол	C ₁₀ H ₈ O	11,5	161	--
Пирокатехин	C ₆ H ₆ O ₂	6,5	127	--
Резорцин	C ₆ H ₆ O ₂	6,5	152	--
Глицерин	C ₃ H ₅ (OH) ₃	3,5	176,5	--
Циклогексаноол	C ₆ H ₁₂ O	8,5	68	3,5
Метилциклогексаноол	C ₆ H ₁₀ OHCH ₃	10	68	4

Наименование	Формула	Число мо- лей O_2 для полного сгорания	Темпера- тура вспышки, $^{\circ}C$	Плотность = (воздух = 1)
4. Альдегиды, кетоны и кислоты				
Ацетон	CH_3COCH_3	3	-19,8	2,01
Метилэтилкетон	$CH_3COC_2H_5$	5,5	-14	2,5
Уксусный альдегид	CH_3COH	2,5	-27	1,52
Бензальдегид	C_7H_6O	8	62,5	3,7
Кротоновый альдегид	C_4H_6O	5	19,8	2,4
Камфара	$C_{10}H_{16}O$	13,5	51,1—82	5,2
Уксусная кислота	CH_3COOH	2	40	—
Бензойная кислота	$C_7H_6O_2$	7,5	121	2,06
Синильная кислота	HCN	1,5	-18	0,93
Фурфурол	$C_5H_4O_2$	5	60	3,3
Паральдегид	$C_6H_{12}O_3$	7,5	17,2	4,55
5. Простые и сложные эфиры				
Диэтиловый эфир	$(C_2H_5)_2O$	6	-45,5	2,6
Диоксан	$C_8H_8O_2$	5	5	3,1
Метилгликоль	$C_3H_8O_2$	4	36	2,62
Этилгликоль	$C_4H_{10}O_2$	5,5	40	3,04
Этилформиат	$HCOOC_2H_5$	3,5	-19,5	2,6
н-пропилформиат	$HCOOC_3H_7$	5	-3	3,0
н-бутилформиат	$HCOOC_4H_9$	6,5	17,5	3,5
Метилацетат	CH_3COOCH_3	3,5	-15,5	2,56
Этилацетат	$CH_3COOC_2H_5$	5	-5	3,04
Пропилацетат	$CH_3COOC_3H_7$	6,5	12	3,52
Изопропилацетат	$CH_3COOC_3H_7$	6,5	4,5	3,52
Бутилацетат	$CH_3COOC_4H_9$	8	24	4,01
Изобутилацетат	$CH_3COOC_4H_9$	8	18	4,01
Амилацетат	$CH_3COOC_5H_{11}$	9,5	25	4,52
Бензилацетат	$CH_3COOC_6H_5$	9	95	5,2
Метилпропионат	$C_2H_5COOCH_3$	5	-2	3
Этилпропионат	$C_2H_5COOC_2H_5$	6,5	12,5	3,52
Бутилпропионат	$C_2H_5COOC_4H_9$	9,5	32	4,5
Метилбутират	$C_3H_7COOCH_3$	6,5	14	3,5
Этилбутират	$C_3H_7COOC_2H_5$	8	25	4
Диэтилфталат	$C_6H_4(COOC_2H_5)_2$	13,5	140	—
Дибутилфталат	$C_8H_4(COOC_4H_9)_2$	19,5	160	—
Диамилфталат	$C_8H_4(COOC_5H_{11})_2$	22,5	170	—
Триацетин	$C_3H_5(CH_3COO)_2$	7,75	140	—
Трифенилфосфат	$(C_6H_5O)_3PO$	—	235	—
Трикрезилфосфат	$(C_6H_4CH_3O)_3PO$	—	233	—
6. Соединения, содержащие азот и серу				
Анилин	$C_6H_5NH_2$	9	71	3,2
Диметиланилин	$C_6H_5N(CH_3)_2$	12	61	4,2

Наименование	Формула	Число молей O_2 для полного сгорания	Температура вспышки, °C	Плотность = (воздух = 1)
Динитрохлорбензол . . .	$C_6H_3(NO_2)_2Cl$	—	187,5	—
m-динитробензол . . .	$C_6H_4(NO_2)_2$	—	150	—
Ксилидин	$C_8H_{11}N$	10,75	97	4,2
Нитробензол	$C_6H_5NO_2$	7,5	87	4,3
Сероуглерод	CS_2	3	—43	2,6
Толуидин	C_7H_9N	9,25	85	3,7

Наименование	Температура вспышки, °C	Наименование	Температура вспышки, °C
--------------	-------------------------	--------------	-------------------------

7. Нефти

Апшеронская легкая	—20	Калинская	27
Апшеронская тяжелая	37	Краснокамская	—5
Балаханская	13—36	Лок-батанская	26
Бинагадинская	24	Путинская тяжелая	39
Грозненская беспарафинистая	—11	Сураханская	16—23
Грозненская парафинистая	—18	Сабунчинская	17
Ишимбаевская	—15	Сызранская	—3

8. Бензины и керосины

Бензины нефтяные	От —50 до +10	Лигроин	От —7 до +17
Керосин тракторный	Не ниже 28	Пиронафт	Не ниже 90
Керосин осветительный	Не ниже 45	Уайт-спирит	Не ниже 28

9. Масла, смолы и другие продукты

Автолы	Не ниже 180	Моторные масла «М»	195
Битумы нефтяные асфальтовые	200—230	То же «Т»	205
Битумы нефтяные жидкие	65—120	Нигрол автотракторный	Не ниже 170
Велосит	Не ниже 120	Парафин	162
Вазелиновое масло	Не ниже 125	Подсолнечное масло	234
Вискозин	240	Петролейный эфир	—56,5
Вазелиновое медицинское масло	185	Соляровое масло	Не ниже 125
Веретенное масло	165	Скипидар	30—45
Гудрон	200—230	Турбинное масло	Не ниже 180
Компрессорное масло	240	Трансформаторное масло	135
Касторовое масло	240	Хлопковое масло	Не ниже 225
Льняное масло	205—275	Цилиндровое масло	Не ниже 215
Машинные масла	Не ниже 180		

Пределы взрыва паров и газов с воздухом

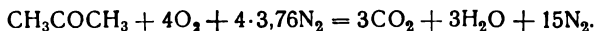
Наименование вещества	Нижний предел взрыва		Верхний предел взрыва		Один объемный процент равен г/м ³ при 20°	1 г/м ³ равен объемным про- центам (при 20°)
	Н %	г/м ³ при 20°	В %	г/м ³ при 20°		
1. Предельные углеводороды						
Метан	2,5	16,66	15,4	102,6	6,66	0,15
Этан	2,5	31,2	14,95	186,8	12,48	0,08
Пропан	2,0	36,6	9,5	173,8	18,3	0,0547
Бутан	1,55	37,4	8,5	204,8	24,1	0,0415
Пентан	1,1	32,8	8,0	238,5	29,8	0,0334
Гексан	1,1	39,1	6,0	250,0	35,6	0,028
2. Непредельные углеводороды						
Этилен	2,75	35,0	35,0	406,0	11,6	0,0858
Пропилен	2,0	34,8	11,1	169,0	17,4	0,057
Бутилен	1,7	39,5	9,0	209,0	23,2	0,043
Ацетилен	1,53	16,5	82,0	885,6	10,8	0,092
Блаугаз	4,0	—	8,0	—	—	—
Дивинил	2,06	44,8	11,47	256,9	22,4	0,044
Псевдобутилен	1,8	41,8	7,80	181,7	23,24	0,043
3. Ароматические углеводороды						
Бензол	1,3	42,0	9,5	308,0	32,4	0,0308
Толуол	1,0	38,2	7,0	268,0	38,2	0,0262
Ксилол	1,0	44	7,6	334,0	44,0	0,0227
Этилбензол	0,7	31,0	—	—	44,0	0,0227
Пропилбензол	0,66	33,0	—	—	50,0	0,02
Нафталин	0,44	23,5	—	—	—	—
4. Спирты						
Метилловый спирт	3,5	46,5	38,5	512,0	13,3	0,075
Этиловый спирт	2,6	50,0	19,0	363,0	19,1	0,0522
Пропиловый спирт	2,55	63,7	9,2	230,0	25,0	0,04
Изопропиловый спирт	2,5	62,5	10,2	255,0	25,0	0,04
Бутиловый спирт	1,7	53,0	8,0	554,4	30,8	0,0324
Амиловый спирт	1,19	43,5	—	—	36,6	0,0273
Изоамиловый спирт	1,20	48,0	—	—	36,6	0,0273
5. Альдегиды, кетоны						
Ацетон	1,60	38,6	13,0	314,0	24,1	0,0414
Метилэтилкетон	1,97	59,2	12,0	360,0	30,0	0,0334
Метилпропилкетон	1,55	—	8,15	—	—	—
Уксусный альдегид	3,97	72,6	57,0	1044,0	18,3	0,0545
Метилбутилкетон	1,22	—	8,0	—	—	—
Бензальдегид	1,31	57,6	—	—	44,0	0,0226

Наименование вещества	Нижний предел взрыва		Верхний предел взрыва		Один объемный процент равен г/м ³ при 20°	1 г/м ³ равен объемным про- центам (при 20°)
	Н %	г/м ³ при 20°	В %	г/м ³ при 20°		
Фурфурол	2,0	109,6	—	—	39,8	0,025
Камфара	0,61	—	3,5	—	—	—
Паральдегид	1,3	—	3,5	—	—	—
6. Простые и сложные эфиры						
Метилэтиловый эфир	2	—	10	—	—	—
Диэтиловый эфир	1,2	38,6	51	1576,0	30,9	0,0324
Дивиниловый эфир	1,7	—	27	—	—	—
Окись этилена	3,0	54,78	80	1462,0	18,26	0,054
Метилформиат	5,05	—	22,7	—	—	—
Этилформиат	3,5	108,0	16,5	508,7	30,8	0,0324
Пропилформиат	2,42	89,0	—	—	36,8	0,0273
Метилацетат	3,15	133,0	15,6	431,0	30,8	0,0324
Этилацетат	2,18	80,4	11,4	407,0	36,7	0,0272
Пропилацетат	1,9	80,0	6,3	266,5	42,3	0,0235
Бутилацетат	1,7	83	15	721,5	48,1	0,02
Амилацетат	1,10	93,0	10	540,0	54,0	0,018
7. Соединения, содержащие азот и серу						
Анилин	1,59	61,0	—	—	38,6	0,0257
Аммиак	15,5	112,0	27,0	189,0	7,0	0,141
Дициан	6,6	—	42,6	—	—	—
Сероуглерод	1,0.	31,5	50,0	157,5	31,5	0,0316
Сероводород	4,3	61,0	44,5	628,0	14,1	0,07
Сероокись углерода	11,9	—	28,5	—	—	—
Пиридин	1,8	—	12,5	—	—	—
Этилнитрит	3	—	50,0	—	—	—
8. Нефтепродукты и другие вещества						
Бензин, температура кипения 105°	2,4	137,0	4,9	281,0	—	—
Бензин, температура кипения 64—94°	1,9	—	5,1	—	—	—
Бензин «калоша»	1,1	—	5,4	—	—	—
Водород	4,0	3,4	80,0	66,4	0,813	1,202
Диоксан	1,97	—	22,5	—	—	—
Керосин	1,1	—	7,0	—	—	—
Нефтяной газ	3,2	—	13,6	—	—	—
Окись углерода	12,5	145,0	80,0	928,0	11,6	0,0858
Петролейный эфир	1,1	—	5,9	—	—	—
Перекись диэтила	2,34	—	—	—	—	—
Скипидар	0,73	41,3	—	—	—	—

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ И ОТВЕТЫ

К главе II

Задача № 1. Реакция горения ацетона в воздухе



Объем килограммолекулы воздуха при 20° и 760 мм рт. ст. находим в табл. 3. $V_t = 24 \text{ м}^3$.

Молекулярный вес ацетона 58.

Согласно реакции горения, для горения 58 кг ацетона требуется $19 \times 24 \text{ м}^3$ воздуха. Следовательно, для горения 5 кг ацетона необходимо:

$$\frac{5 \times 19 \times 24}{58} = 39,3 \text{ м}^3 \text{ воздуха.}$$

Задача № 2. Для горения 1 кг древесины необходимо воздуха:

$$V_{\text{возд}} = 0,269 \left(\frac{48}{3} + 5 - \frac{40}{8} \right) = 0,269 \times 16 = 4,3 \text{ м}^3.$$

Для горения 8 кг древесины:

$$4,3 \times 8 = 34,4 \text{ м}^3.$$

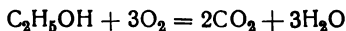
При 15° и 760 мм рт. ст. объем воздуха будет составлять:

$$V_t = \frac{34,4 (15 + 273)}{273} = 36,2 \text{ м}^3.$$

Задача № 3. Воздух содержит 21% кислорода. Если после горения в помещении осталось 15% кислорода, то следовательно, в горении участвовало $21 - 15 = 6\%$ кислорода, что составляет:

$$\frac{50 \times 6}{100} = 3 \text{ м}^3.$$

Согласно уравнению реакции горения спирта



в 3 м³ кислорода может сгореть спирта:

$$\frac{46 \times 3}{22,4 \times 3} = 2,05 \text{ кг.}$$

Задача № 4. По формуле (3) определяем объем воздуха, необходимый для горения 1 кг древесины:

$$V_{\text{возд}} = 0,269 \left(\frac{46}{3} + 6 - \frac{37}{8} \right) = 4,49 \text{ м}^3.$$

На горение 10 кг древесины с учетом коэффициента α необходимо воздуха $10 \times 4,49 \times 1,4 = 62,86 \text{ м}^3$.

Кратность обмена воздуха $62,86 : 40 = 1,57$.

Задача № 5. Горение полное. Избыток воздуха 1,11 м³.

Задача № 6. Коэффициент избытка воздуха 2,97.

Задача № 7. 5,15 кг или 0,0103 м³ древесины.

Задача № 8. 3892 м³ воздуха.

Задача № 9. Количество воздуха, необходимое для горения 1 кг угля:

$$V_{\text{возд}} = 0,269 \left(\frac{69,8}{3} + 4,6 + \frac{1,2}{8} - \frac{8,2}{8} \right) = 7,26 \text{ м}^3.$$

Действительное количество воздуха $7,26 \times 1,6 = 11,61 \text{ м}^3$. ?

. Избыток воздуха $11,61 - 7,26 = 4,35 \text{ м}^3$.

Пользуясь данными табл. 4, определяем количество и состав продуктов горения.

Наименование	CO ₂ м ³	N ₂ м ³	SO ₂ м ³	O ₂ м ³
При горении С	$1,86 \times 0,698 = 1,298$	$7 \times 0,698 = 4,886$	—	—
При горении Н	—	$\frac{21 \times 0,046}{100} = 0,966$	—	—
При горении S	—	$2,63 \times 0,012 = 0,031$	$0,7 \times 0,012 = 0,0084$	—
Азот за счет кислорода в угле	—	$-(2,632 \times 0,082 = 0,215)$	—	—
Азот в избытке воздуха	—	$\frac{4,35 \times 79}{100} = 3,436$	—	—
Кислород в избытке воздуха	—	—	—	$\frac{4,35 \times 21}{100} = 0,9135$
	1,298	9,104	0,0084	0,9135

Количество продуктов горения:

$$1,298 + 9,104 + 0,0084 + 0,9135 = 11,3239 \text{ м}^3. \quad ?$$

Задача № 10. Количество продуктов горения 7,9 м³.

Состав: CO₂ — 11,59%, N₂ — 79,03%, O₂ — 9,38%.

Задача № 11. На основании данных табл. 5 определяем количество и состав сухих продуктов горения.

Наименование	CO ₂ м ³	N ₂ м ³
Окись углерода	1 × 0,4 = 0,4	1,88 × 0,4 = 0,752
Водород	—	1,88 × 0,5 = 0,94
Метан	1 × 0,005 = 0,005	7,52 × 0,005 = 0,0376
Углекислый газ в составе горючего газа	0,045	—
Азот в составе горючего газа	—	0,05
	0,45	1,7796

Количество продуктов горения: $0,45 + 1,7796 = 2,23$ м³.

Задача № 12. Коэффициент избытка воздуха определяем по количеству свободного кислорода в продуктах горения: $8,5 \times 4,76 = 40,46$ объемных частей воздуха (избыток воздуха).

На горение нефти пошло воздуха:

а) на горение углерода (по реакции $C + O_2 + 3,76N_2 = CO_2 + 3,76N_2$) $6,5 \times 4,76 = 30,94$ объемных частей воздуха;

б) на горение водорода

$$\frac{85 - (8,5 \times 3,76 + 6,5 \times 3,76) 100}{79} = 36,2 \text{ объемных частей воздуха.}$$

Всего воздуха: $30,94 + 36,2 = 67,14$ объемных частей.

Действительное количество воздуха (с учетом а) $40,46 + 30,94 + 36,2 = 107,6$ объемных частей.

Коэффициент избытка воздуха:

$$\alpha = \frac{107,6}{67,14} = 1,6.$$

Количество весовых частей углерода в нефти (табл. 4):

$$6,5 : 1,86 = 3,49 \text{ весовых частей углерода.}$$

Количество азота в объеме воздуха, пошедшего на горение водорода:

$$85 - (8,5 \times 3,76 + 6,5 \times 3,76) = 28,6 \text{ объемных частей азота.}$$

Количество весовых частей водорода в нефти (табл. 4):

$$28,6 : 21,0 = 1,36 \text{ весовых частей.}$$

Состав нефти: углерода $\frac{3,49 \times 100}{3,49 + 1,36} = 72\%$; водорода $100 - 72 = 28\%$.

Задача № 13. $L_{возд} = 889,4$ г. Состав пыли: С — 52,2%, O₂ — 34,76%, H₂ — 13,04%.

Задача № 14. $\alpha = 1,7$.

Задача № 15. 0,92 кг ацетона.

Задача № 16. 56,2 кг клеенки.

К главе III

Задача № 1. Реакция горения сероуглерода $\text{CS}_2 + 3\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2$. Сумма теплот образования продуктов горения (табл. 7):

$$94,4 + 2 \times 79,8 = 254 \text{ ккал.}$$

Теплота горения сероуглерода $254 - (-19,6) = 273,6 \text{ ккал/моль}$. Теплотворная способность сероуглерода:

$$\frac{273,6 \times 1000}{76} = 3600 \text{ ккал/кг.}$$

Задача № 2. Соотношение молекул в термитной смеси:

$$\text{Mg} : \text{BaO}_2 = \frac{19,66}{24} : \frac{80,34}{169} = 0,82 : 0,41.$$

Следовательно, состав термитной смеси был $2\text{Mg} + \text{BaO}_2$. Реакция горения этой смеси $2\text{Mg} + \text{BaO}_2 = 2\text{MgO} + \text{Ba}$. Теплота горения смеси (табл. 7): $2 \times 145,7 - 151,6 = 139,8 \text{ ккал}$. Теплотворная способность термитной смеси:

$$\frac{139,8 \times 1000}{217} = 644,7 \text{ ккал/кг.}$$

Задача № 7. Пользуясь данными табл. 9, пишем: $Q = 0,31 \times 3045,5 + 0,003 \times 9410,7 + 0,02 \times 2580,8 = 1023,9 \text{ ккал/м}^3$.

Задача № 8. $Q = 10446,1 \text{ ккал/кг}$.

Задача № 9. Содержание углерода в каменном угле:

$$1,3 : 1,86 = 0,6989 \text{ кг, или } 69,89\%.$$

Содержание водорода $0,52 : 11,2 = 0,0464 \text{ кг, или } 4,64\%$. Содержание кислорода в каменном угле определяем по количеству воздуха, необходимого для горения.

Избыток воздуха $1 + 3,76 = 4,76 \text{ м}^3$. ✓

Объем воздуха, необходимый для горения, $4,76 : 0,65 = 7,323 \text{ м}^3$. Содержание кислорода

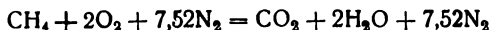
$$V_{\text{возд}} = 0,269 \left(\frac{69,89}{3} + 4,64 - \frac{x}{8} \right) = 7,323 \text{ м}^3; x = 5,65\%.$$

Теплотворная способность

$$Q_g = 81,0 \times 69,89 + 4,64 \times 300 - 26 \times 5,65 = 6906,1 \text{ ккал/кг.}$$

Задача № 10. $Q = 5272,9 \text{ ккал/м}^3$.

Задача № 11. Теплота горения метана $210,8 \text{ ккал/г моля}$ (табл. 9). Количество и состав продуктов горения 1 г моля метана определяем по реакции:



$\text{CO}_2 - 1 \text{ г моля}$

$\text{H}_2\text{O} - 2 \text{ г моля}$

$\text{N}_2 - 7,52 \text{ г моля}$

Избыток воздуха $0,5 \times 9,52 - 4,76 \text{ г моля}$

Всего . . . $15,28 \text{ г моля}$

Теплосодержание 1 г моля продуктов горения равно:

$$210,8 : 15,28 = 13,79 \text{ ккал.}$$

Найденное теплосодержание продуктов горения соответствует теплосодержанию азота при 1800° (табл. 1 приложений). Так как в продуктах горения присутствуют, кроме азота, углекислый газ и влага, теплосодержание которых выше теплосодержания азота, то истинная температура горения должна быть ниже 1800°. Для нахождения истинной температуры горения определяем вначале теплосодержание продуктов горения при 1800°:

$$\begin{array}{r} \text{CO}_2 - 1 \times 20,95 = 20,95 \text{ ккал/г моль} \\ \text{H}_2\text{O} - 2 \times 18,34 = 36,68 \quad \cdot \quad \cdot \\ \text{N}_2 \text{ и воздуха} - 12,28 \times 13,41 = 164,67 \quad \cdot \quad \cdot \\ \hline 222,3 \text{ ккал/г моль} \end{array}$$

Так как теплосодержание продуктов горения при 1800° выше теплоты горения метана, то температура горения должна быть несколько ниже 1800°. Принимаем температуру горения метана 1700° и определяем теплосодержание продуктов горения при этой температуре

$$\begin{array}{r} \text{CO}_2 - 1 \times 19,61 = 19,61 \text{ ккал/г моль} \\ \text{H}_2\text{O} - 2 \times 16,98 = 33,96 \quad \cdot \quad \cdot \\ \text{N}_2 \text{ и воздуха} - 12,28 \times 12,59 = 154,6 \quad \cdot \quad \cdot \\ \hline 208,17 \text{ ккал/г моль} \end{array}$$

Истинную температуру горения метана находим из пропорции: при изменении температуры продуктов горения на 100° теплосодержание их изменяется на 222,3 - 208,17 = 14,13 ккал, а при изменении на X° - на 210,8 - 208,17 = 2,63 ккал.

$$X = \frac{100 \times 2,63}{14,13} = 20°;$$

$$T = 1700° + 20° = 1720°.$$

Задача № 14.

$$Q = 3045,5 \times 0,35 + 2580,8 \times 0,5 + 9410,7 \times 0,04 = 2732,75 \text{ ккал/м}^3.$$

$$\text{Избыток воздуха} \left(\frac{2 \times 4 + 0,5 \times 35 + 0,5 \times 50}{21} \right) 0,5 = 1,2 \text{ м}^3.$$

Состав продуктов горения (см. табл. 5).

Наименование	N ₂ и воздух м ³	CO ₂ м ³	H ₂ O м ³
Окись углерода	1,88 × 0,35 = 0,658	1 × 0,35 = 0,35	—
Водород	1,88 × 0,5 = 0,94	—	1 × 0,5 = 0,5
Метан	7,52 × 0,04 = 0,3	1 × 0,04 = 0,04	2 × 0,04 = 0,08
Азот в водяном газе	0,06	—	—
Углекислый газ в водяном газе	—	0,05	—
Избыток воздуха	1,2	—	—
	3,158	0,44	0,58

Всего продуктов горения: 3,158 + 0,44 + 0,58 = 4,178 м³. Теплосодержание 1 м³ продуктов горения: 2732,75 : 4,178 = 654 ккал/м³.

Принимаем температуру горения 1700° и определяем теплосодержание продуктов горения:

$$\begin{array}{r} \text{CO}_2 - 0,44 \times 874,84 = 384,93 \text{ ккал} \\ \text{H}_2\text{O} - 0,58 \times 757,88 = 439,57 \text{ ккал} \\ \text{N}_2 \text{ и воздуха} - 3,158 \times 561,59 = 1773,50 \text{ ккал} \\ \hline 2598,00 \text{ ккал} \end{array}$$

Найденное теплосодержание меньше теплотворной способности газа. Поэтому истинная температура горения выше 1700° . Принимаем температуру горения 1800° и определяем теплосодержание продуктов горения:

$$\begin{array}{r} \text{CO}_2 - 0,44 \times 934,8 = 411,3 \text{ ккал} \\ \text{H}_2\text{O} - 0,58 \times 818,3 = 474,6 \text{ ккал} \\ \text{N}_2 \text{ и воздуха} - 3,158 \times 598,2 = 1889,1 \text{ ккал} \\ \hline 2775,0 \text{ ккал} \end{array}$$

Истинная температура горения определяется интерполяцией:

$$\begin{array}{l} \text{на } 100^{\circ} \dots \dots \dots (2775 - 2598) = 177 \text{ ккал} \\ t \dots \dots \dots (2775 - 2732,75) = 42,25 \text{ ккал} \end{array}$$

$$t = \frac{100 \times 42,25}{177} = 23^{\circ}$$

$$T = 1800 - 23 = 1777^{\circ}$$

К главе X

Задача № 1. Упругость пара определяем по формуле (12). Так как жидкость ассоциирована, поэтому за стандартную жидкость принимаем гексан.

Находим значение K по формуле (11):

$$K = \frac{69 - 42,2}{46 - 20} = 1,03.$$

По формуле (12) находим температуру кипения гексана при давлении, равном упругости пара жидкости при -40° :

$$t_A = 69 - 1,03(46 + 40) = -19,58^{\circ}$$

По табл. 4 (см. приложения) упругость пара гексана при температуре $-19,58^{\circ}$ равна $14,4 \text{ мм рт. ст.}$ Следовательно, упругость пара жидкости при -40° равна $14,4 \text{ мм рт. ст.}$

Задача № 2. Парциальное давление воздуха в смеси равно:

$$\frac{140 \times 100}{21} = 666,6 \text{ мм рт. ст.}$$

Парциальное давление паров ацетона в смеси:

$$760 - 666,6 = 93,4 \text{ мм рт. ст.}$$

Согласно номограмме этому давлению паров ацетона соответствует температура смеси 6° .

Задача № 3. Упругость пара компонентов смеси при 14° (по номограмме):

$$P_{\text{этилацетата}} = 50 \text{ мм рт. ст.}^{\text{с}}$$

$$P_{\text{спирта}} = 9 \text{ мм рт. ст.}$$

Молярная концентрация пропилового спирта в смеси:

$$m = \frac{\frac{35}{60}}{\frac{35}{60} + \frac{65}{88}} = 0,44.$$

Упругость пара смеси $P_{см} = 9 \times 0,44 + 50(1 - 0,44) = 31,96$ мм рт. ст.

Задача № 4. $P_{см} = 47,7$ мм рт. ст.

$$P_{гексана} = 38,5 \text{ мм рт. ст.}$$

$$P_{спирта} = 9,2 \text{ мм рт. ст.}$$

Задача № 5. $m_1 = 0,66$; $m_2 = 0,34$.

Задача № 6. Смесь нужно охладить на 30° . Парциальное давление ацетона изменится на 20 мм рт. ст.

Задача № 7. После сжатия парциальное давление паров этилацетата изменилось на 59 мм рт. ст.

Задача № 8. $P = 4$ атм.

Задача № 9. $V_{\text{проц.}} = 2,6\%$; $g = 0,1$ г/л.

Задача № 10. Концентрации равны.

Задача № 11. $V_{\text{проц.}} = 9,4\%$.

Задача № 12. $V_{\text{проц.}} = 2\%$.

Задача № 13. Упругость паров бензола при 10° равна 46 мм рт. ст. (по номограмме).

Концентрацию паров бензола определяем по формуле (18):

$$g = \frac{46 \times 78}{23,2 \times 760} = 0,203 \text{ г/л.}$$

Количество паров в цистерне:

$$0,203 \times 5000 = 1015 \text{ г.}$$

Концентрация паров бензола в помещении (при равномерном распределении по всему объему):

$$1015 : (120 - 10) = 9,2 \text{ г/м}^3.$$

Задача № 14. Объем взрывчатой смеси $5,37$ м³.

Задача № 15. Упругость паров бензола находим по номограмме:

$$P_{\text{бензола}} = 60 \text{ мм рт. ст.}; P_{\text{хлорбензола}} = 7 \text{ мм рт. ст.}$$

Молярная концентрация бензола в смеси:

$$m = \frac{\frac{30}{78}}{\frac{30}{78} + \frac{70}{112,5}} = 0,38.$$

Упругость пара смеси определяем по формуле (16):

$$P_{см} = 0,38 \times 60 + 7(1 - 0,38) = 27,1 \text{ мм рт. ст.}$$

Парциальное давление воздуха в смеси

$$780 - 27,1 = 752,9 \text{ мм рт. ст.}$$

Парциальное давление кислорода

$$\frac{752,9 \times 21}{100} = 158,1 \text{ мм рт. ст.}$$

Концентрация кислорода в смеси

$$\frac{158,1 \times 100}{780} = 20,26\%.$$

Задача № 16. Концентрация паров спирта при различном давлении.

P мм рт. ст.	V %	P мм рт. ст.	V %
760	5,92	2360	1,97
1160	3,87	2760	1,63
1560	2,88	3160	1,42

При давлении 1315 мм рт. ст. и выше концентрации паров этилового спирта безопасны.

К главе XI

Задача № 1. Решение производим по формуле (24).

Значение β находим в табл. 5 (приложение), а D_0 —в табл. 70.

$$p_{\text{пар}} = \frac{0,0084}{0,0589 \times 7,5} 782 = 14,9 \text{ мм рт. ст.}$$

Найденной упругости пара соответствует температура 46° (по номограмме). Следовательно, температура вспышки амилового спирта 46° .

Задача № 2. Температура вспышки 28° .

Задача № 3. Температура вспышки -54° .

Задача № 4. Вычисленная температура вспышки бензола равна -14° , следовательно при -10° произойдет вспышка.

Задача № 5. Температура вспышки -12° .

Задача № 6. Молярная концентрация бензола в смеси жидкостей

$$m = \frac{\frac{50}{78}}{\frac{50}{78} + \frac{50}{88}} = 0,53.$$

Упругость пара смеси при температуре вспышки определяем по формуле (17):

$$p_{\text{пар}} = \frac{2,4 \times 760}{100} = 18,24 \text{ мм рт. ст.}$$

По формуле (16) путем подбора упругости пара компонентов смеси находим температуру вспышки смеси. Упругость пара бензола обозначаем p_1 , а этилацетата p_2 :

$$18,24 = p_1 \times 0,53 + p_2 \times 0,47;$$

при $t = -5^\circ$ $p_1 = 20$ мм рт. ст.; $p_2 = 16,5$ мм рт. ст.

$$0,53 \times 20 + 0,47 \times 16,5 = 18,3 \text{ мм рт. ст.}$$

Так как расхождения в упругости пара незначительные, то температуру -5° можно принять за температуру вспышки смеси.

Задача № 7. Температура вспышки $+4^\circ$.

Задача № 8. До и после сжатия смесь взрывчата.

Задача № 9. 1 кг этилформиата сконденсируется через 71 минуту.

Смесь является безопасной на протяжении всего процесса охлаждения.

Задача № 10. Концентрации в холодильнике безопасны.

К главе XII

Задача № 1. $V_{\text{проц.}} = 1,87\%$; $g = 0,056$ г/л.

Задача № 2. $V_{\text{проц.}} = 10,7\%$; $g = 0,34$ г/л.

Задача № 3. $V_{\text{проц.}} = 7\%$.

Задача № 4. 1 м³ водяного газа имеет горючих компонентов

$$0,5 + 0,48 = 0,98 \text{ м}^3.$$

В этом объеме содержится водорода $\frac{0,5 \times 100}{0,98} = 51\%$ и окиси углерода $100 - 51 = 49\%$.

Беря нижние пределы взрыва водорода и окиси углерода в табл. 6 приложений, определяем нижний предел взрыва водяного газа по формуле (29):

$$H = \frac{100}{\frac{51}{4} + \frac{49}{12,5}} = 6\%.$$

Выражаем состав водяного газа в весовых процентах при 20°: водорода

$$\frac{2 \times 0,5}{24} = 0,0416 \text{ г}; \text{ окиси углерода } \frac{28 \times 0,48}{24} = 0,56 \text{ г}.$$

Вес смеси $0,0416 + 0,56 = 0,6016$ г.

Весовые проценты: окиси углерода $\frac{0,56 \times 100}{0,6016} = 93\%$; водорода $100 - 93 = 7\%$.

Вычисляем нижний предел взрыва в г/м³:

$$H' = \frac{100}{\frac{93}{145} + \frac{7}{3,4}} = 37 \text{ г/м}^3 \text{ или } 0,037 \text{ г/л}.$$

Задача № 5. $H' = 0,0187$ г/л.

Задача № 6. В летнее время концентрация взрывчатая, в зимнее — нет.

Задача № 7. В летнее время концентрация является безопасной от взрыва, а в зимнее — взрывчатой.

Задача № 8. Концентрация паров смеси этилового спирта с диэтиловым эфиром при 24° превышает верхний предел взрыва смеси, следовательно, она не является взрывчатой.

Задача № 9. Вычисляем количество растворителя, выделяемого в машине в течение часа:

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 \quad - 2,5 \times 2,6 = 6,5 \text{ кг}$$

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \quad - 2,05 \times 2,6 = 5,33 \text{ кг}$$

$$\text{CH}_3\text{COOCH}_3 \quad - 0,08 \times 2,6 = 0,208 \text{ кг}$$

$$\text{C}_2\text{H}_7\text{OH} \quad - 0,08 \times 2,6 = 0,208 \text{ кг}$$

$$\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9 \quad - 0,02 \times 2,6 = 0,052 \text{ кг}$$

$$12,298 \text{ кг}$$

Вычисляем весовые проценты компонентов в смеси:

$$\text{этилового эфира } \frac{6,5 \times 100}{12,298} = 52,85 \%;$$

$$\text{этилового спирта } \frac{5,33 \times 100}{12,298} = 43,34 \%;$$

$$\text{метилацетата } \frac{0,208 \times 100}{12,298} = 1,69 \%;$$

пропилового спирта 1,69%;

$$\text{бутилацетата } 100 - (52,85 + 43,34 + 1,69 + 1,69) = 0,43 \%.$$

Нижние пределы взрыва всех веществ даны в табл. 6 приложений. Вычисляем нижний предел взрыва смеси по формуле (29):

$$H = \frac{100}{\frac{52,85}{38,6} + \frac{43,34}{50} + \frac{1,69}{133} + \frac{1,69}{63,7} + \frac{0,43}{83}} = 43,8 \text{ г/м}^3.$$

Допускаемая концентрация в воздуховодах равна $43,8 \times 0,5 = 21,9 \text{ г/м}^3$.
Количество воздуха, подаваемого в машину в час:

$$12\,298 : 21,9 = 561,5 \text{ м}^3.$$

Задача № 10. Вычисляем количество кислорода и азота в смеси:

$$\text{кислорода } \frac{(100 - 3) 21}{100} = 20,37 \%; \text{ азота } 97 - 20,37 = 76,63 \%.$$

Если количество смеси принять равным одному молю, то состав ее будет:

$$\text{C}_2\text{H}_2 - 0,03 \text{ моля,}$$

$$\text{O}_2 - 0,2037 \text{ моля,}$$

$$\text{N}_2 - 0,7663 \text{ моля.}$$

При горении 0,03 моля ацетилена выделится тепла:

$$310\,000 \times 0,03 = 9300 \text{ ккал.}$$

Значение внутренней энергии исходной смеси при 300° К принимаем равным 1489 ккал/моль. Следовательно, $Q = 9300 + 1489 = 10\,789 \text{ ккал}$.

При горении 0,3 моля ацетилена, согласно реакции, образуется 0,06 моля CO_2 и 0,03 моля H_2O . При этом расходуется

$$0,06 + 0,015 = 0,075 \text{ моля кислорода.}$$

Следовательно, состав продуктов горения будет: $\text{CO}_2 - 0,06$ моля
 $\text{O}_2 - (0,2037 - 0,075) = 0,1287$ моля; $\text{H}_2\text{O} - 0,03$ моля; $\text{N}_2 - 0,7663$ моля.

Принимаем температуру взрыва 1800°K , тогда внутренняя энергия продуктов горения будет:

$$\begin{array}{r} \text{CO}_2 - 0,06 \times 17\,698 = 1061,8 \text{ ккал} \\ \text{H}_2\text{O} - 0,03 \times 13\,655 = 409,6 \text{ ккал} \\ \text{O}_2 - 0,1287 \times 10\,852 = 1396,7 \text{ ккал} \\ \text{N}_2 - 0,7663 \times 10\,207 = 7821,6 \text{ ккал} \\ \hline 10689,7 \text{ ккал} \end{array}$$

Поскольку внутренняя энергия продуктов горения близка к внутренней энергии взрывчатой смеси, принимаем температуру взрыва 1800°K . Вычисляем давление при взрыве:

$$n = 0,03 + 0,2037 + 0,7663 = 1 \text{ моль};$$

$$m = 0,06 + 0,03 + 0,1287 + 0,7663 = 1 \text{ моль};$$

$$P_{\text{взр}} = \frac{1 \times 1800}{300} \times \frac{1}{1} = 6 \text{ атм.}$$

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Окнов М. Г. Топливо и его сжигание. ОНТИ, 1935.
2. Журнал „Пожарная техника“, № 2, 1937.
3. Лузин. Справочник по топливу и топливосжиганию в таблицах, формулах, графиках. Уралгиз, 1933.
4. Иванов В. К. и Тиайн А. Ф. Дрова как топливо и сырье для химической переработки. Гослестехиздат, 1935.
5. Тидеман Б. Г. и Сциборский Д. Б. Химия горения. Изд. Наркомхоза РСФСР, 1940.
6. Стадников Г. Л. Происхождение углей и нефти. Изд. Акад. наук СССР, 1937.
7. Ногин К. Н. Сухая перегонка дерева. ГНТИ, 1931.
8. Семенов Н. Н. Цепные реакции. Госхимтехиздат, 1934.
9. Эмануэль Н. М. Промежуточные продукты сложных газовых реакций. Изд. Акад. наук СССР, 1946.
10. Нейман М. Б., Добринская А. А. и Гнубкин В. И. Механизм образования холодного пламени бутана. Госхимиздат, 1940.
11. Сборник. Проблемы кинетики и катализа. Под редакц. М. Б. Нейман. Выпуск. IV. Изд. Акад. наук СССР, 1940.
12. Кондратьев В. Н. Спектроскопическое изучение химических газовых реакций. Изд. Акад. наук СССР, 1944.
13. Кондратьев В. Н. и Зискин. „Ж. Ф. Х.“ IX. 4, 1937 и X. 2, 1937.
14. Кондратьев В. Н. „Ж. Ф. Х.“ XX. 4—5, 1946.
15. Франк-Каменецкий Д. А. Журнал „Успехи химии“, VII. 9, 1938.
16. Сборник. Проблемы черной металлургии, 1946.
17. Гинзбург Д. Б. Газификация топлива и газогенераторные установки. Часть I, 1938.
18. Ж. Ф. Х., IV, вып. I, 1933.
19. Загулин А. В. „Ж. Ф. Х.“ IV, вып. I, 1933.
20. Франк-Каменецкий Д. А. „Ж. Ф. Х.“ IV, вып. I, 1933.

21. Равич М. Б. Поверхностное горение. Изд. Акад. наук СССР, 1946.
22. Нейман М. Б. Журнал „Успехи химии“, 7, 351, 1938.
23. Соколик А. С. Журнал „Успехи физических наук“, т. XXIII, вып. 3, 1940.
24. Рагозин Н. А. Справочник по авиационным и автомобильным топливам. Гостехиздат, 1940.
25. Научно-технический бюллетень ЦНИИПО, I, 1939.
26. Журнал „Химическая промышленность“, 6, 1936.
27. Шидловский А. А. Основы пиротехники. Оборонгиз, 1943.
28. Блинов В. И. Журнал „Химическая промышленность“, 16, 1937.
29. Бричкин А. В. Природа подземных колчеданных пожаров и методы борьбы с ними. ГОНТИ, 1932.
30. Мордкин В. М. Пирофорные осадки в нефтяной аппаратуре и емкостях. Азнефтеиздат, 1945.
31. Шкурейко П. П. К вопросу о самовозгорании углей. 1941.
32. Шкуренко П. П. Предупреждение самовозгорания углей при открытом хранении. 1941.
33. К вопросу о хранении углей на складах железных дорог. Трансжелдориздат, 1934.
34. Крым В. С. Химия твердого топлива. ДНТВУ, 1936.
35. Макаров С. З. и Орешко В. Ф. Известия ОТН АН СССР, 2, 3, 8, 1940.
36. Скочинский А. А. и Макаров С. З. Известия ОТН АН СССР, 1, 2, 1939.
37. Орешко В. Ф. Известия ОТН АН СССР, 7, 8, 1940.
38. Крым В. С. и Семенихин С. Журнал „Химия твердого топлива“, 8, 1937.
39. Противопожарные нормы проектирования складов ископаемого угля ОСТ 90099—40.
40. Журнал „Химия твердого топлива“. 5, 1937.
41. Труды Института торфа, 13, 14, 1934.
42. Киселев В. С. Олифа и лаки. Госхимиздат, 1940.
43. Голмачев И. Л. Производство алюминиевого порошка, алюминиевой пудры и термита. ГОНТИ, 1938.
44. Журнал „Химическая промышленность“, I, 1936.
45. Блинов В. И. Доклады АН СССР т. 52, 1946.
46. Киреев В. А. „Ж. Ф. Х.“ 2, 1931.
47. Ирисов А. С. и Мешков К. В. Испаряемость моторных топлив. Гострансхиздат, 1937.
48. Складенко С. П. и Баранаев М. К. Ж. Ф. Х. VI. 9, 1935.
49. Пакшвер А. и Лурье Г. „Ж. Ф. Х.“ V. 10, 1935.
50. Крылов И. А. Минеральные и растительные масла. 1919.
51. Кусаков М. М. Методы определения физико-химических характеристик нефтяных продуктов. ОНТИ, 1936.
52. Михельсон В. А. Собрание сочинений. 1930.
53. Семенов Н. Н. Журнал „Успехи физических наук“, т. XXIV, вып. 4, 1940.
54. Зельдович Я. Б. и Франк-Каменецкий Д. А. „Ж.Ф.Х.“, I, 1938.
55. Зельдович Я. Б. Теория горения и детонации газов. Изд. АЧ СССР, 1944.
56. Соколик А. С. „Ж. Ф. Х.“ т. VII, вып. 4, 1936.
57. Соколик А. С. „Ж. Ф. Х.“ 688, 1937.
58. Дроздов и Зельдович Я. Б. „Ж. Ф. Х.“ вып. 3, 1943.
59. Кисельгоф М. А. Взрывы угольной пыли в пылеприготовительных установках. Гострансхиздат, 1937.
60. Вайнер А. Журнал „Сахар“, № 2, 1937.
61. Бибииков. Журнал „Топливо и сила“, № 10, 1933.
62. Панченко А. В. Вентиляционные установки мельниц и элеваторов. Заготиздат, 1938.

63. Пахомычев А. И. Борьба с пылью в текстильных предприятиях Гизлеглопром, 1940.
64. Соколов Н. А. Курс теории взрывчатых веществ. ОНТИ, 1937.
65. Сборник статей по теории взрывчатых веществ. Под. ред. Андреева К. К. и Харитон Ю. Б. Оборонгиз, 1940.
66. Дринберг А. Я. Технология пленко-образующих веществ. Госхимиздат, 1948.
67. Предводителей А. С., Хитрин Л. Н., Цуханова О. А., Колодцев Х. И. и Гродзовский М. К. Горение углерода. Изд. Акад. наук СССР, 1949.
68. Добрянский А. Ф. Анализ нефтяных продуктов. Нефтяное изд., 1932.
69. Худяков Г. Н. Известия АН СССР, ОТН, 4, 1948.
70. Худяков Г. Н. Известия АН СССР, ОТН, 10—11, 1945.
71. Скрамтаев Б. Г. Герсеванов Н. А. и Мудров Г. Г. Строительные материалы. Госстройиздат, 1940.
72. Исследование процессов горения натуральных топлив. Под общей редакцией проф. Г. Ф. Кнорре. Гос. энерг. изд., 1948.
73. Синявский Г. Ф. Справочник для мастеров по дымным порохам. ОНТИ, 1933.
74. Таубкин С. И. Способы и средства огнезащиты древесины. Изд. Наркомхоза РСФСР, 1944.
75. Иванов К. И. и Савинова В. Журнал прикладной химии, 8, № 1, 1935.
76. Иванов К. И. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводов. Гостоптехиздат, 1949.
77. Некрасов Б. В. Курс общей химии. ГОНТИ, 1939.
78. Линчевский В. П. Топливо и его сжигание. Metallurgizdat, 1947.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие	3
Глава I. Общие сведения о горении	5
§ 1. Открытие сущности процесса горения	5
§ 2. Горение и окисление	7
§ 3. Условия, необходимые для горения	8
§ 4. Составление уравнений горения	9
§ 5. Продукты горения. Дым	10
Глава II. Расчет количества воздуха и продуктов горения	13
§ 1. Расчет количества воздуха, необходимого для горения	13
§ 2. Расчет количества и состава продуктов горения	18
Глава III. Теплотворная способность и температура горения	24
§ 1. Теплота горения	24
§ 2. Теплотворная способность	27
§ 3. Теоретическая температура горения	30
Глава IV. Пламя	36
§ 1. Процессы, протекающие в пламени	36
§ 2. Свечение пламени	39
§ 3. Температура пламени	41
§ 4. Беспламенное горение	42
Глава V. Термический распад горючих веществ	45
§ 1. Теплоустойчивость горючих веществ	45
§ 2. Термический распад углеводов	46
§ 3. Термический распад органических кислородосодержащих соединений	48
Глава VI. Окисление	54
§ 1. Превращения горючих веществ при нагревании	54
§ 2. Энергия активации	56
§ 3. Перекисная теория окисления	58
§ 4. Цепная теория окисления	60
§ 5. Начальная температура окисления. Продукты окисления	62
§ 6. Холодное пламя	66
Глава VII. Самовоспламенение	69
§ 1. Тепловая теория самовоспламенения	69
§ 2. Область самовоспламенения	71
§ 3. Период индукции	73
§ 4. Температура самовоспламенения жидкостей и газов	75
§ 5. Температура самовоспламенения твердых тел	83
§ 6. Прибор для определения температуры самовоспламенения	87

Глава VIII. Горение жидких и твердых веществ	89
§ 1. Воспламенение и горение жидкостей	89
§ 2. Выгорание жидкости со свободной поверхности	92
§ 3. Прогрев горячей жидкости	98
§ 4. Горение древесины. Фазы горения	100
§ 5. Распространение пламени по поверхности древесины	106
§ 6. Горение углерода	106
Глава IX. Самовозгорание	111
§ 1. Самонагревание и самовозгорание	111
§ 2. Растительные продукты	112
§ 3. Древесина и древесный уголь	113
§ 4. Сульфиды железа	116
§ 5. Ископаемые угли и торф	121
§ 6. Масла и жиры	128
§ 7. Химические вещества и смеси	133
Глава X. Упругость пара и скорость испарения	141
§ 1. Насыщенный пар	141
§ 2. Методы вычисления упругости пара	142
§ 3. Упругость пара смесей	148
§ 4. Определение концентрации паров в воздухе	151
§ 5. Скорость испарения жидкостей	153
Глава XI. Температура вспышки жидкостей	160
§ 1. Температура вспышки	160
§ 2. Температура вспышки однородных жидкостей	162
§ 3. Температура вспышки жидкостей неоднородного состава	164
§ 4. Расчетное определение температуры вспышки	168
§ 5. Приборы для определения температуры вспышки	171
Глава XII. Взрывы газовых смесей	175
§ 1. Взрывчатые смеси паров и газов с воздухом	175
§ 2. Пределы взрыва	176
§ 3. Приборы для определения пределов взрыва	180
§ 4. Факторы, изменяющие величину пределов взрыва	182
§ 5. Расчетное определение пределов взрыва	190
§ 6. Теоретическая температура взрыва	195
§ 7. Давление при взрыве	197
Глава XIII. Распределение пламени в газовых смесях	201
§ 1. Нормальная и наблюдаемая скорости распространения пламени	201
§ 2. Определение нормальной скорости распространения пламени	205
§ 3. Явления, протекающие при распространении пламени	208
§ 4. Влияние диаметра труб на скорость распространения пламени	210
§ 5. Детонация в газовых смесях	213
Глава XIV. Взрывы пылевых смесей	216
§ 1. Аэрозоль и аэрогель	216
§ 2. Дисперсность и поверхность пыли	217
§ 3. Химическая активность и адсорбция	220
§ 4. Электрические свойства пыли	220
§ 5. Температура самовоспламенения пыли	222
§ 6. Классификация пылей	224
§ 7. Распространение горения в пылевых смесях	225

	Стр.
§ 8. Пределы взрыва	227
§ 9. Давление при взрыве пылей	229
§ 10. Факторы, влияющие на взрывчатость пыли	231
Глава XV. Горение взрывчатых веществ	236
§ 1. Классификация взрывчатых веществ	236
§ 2. Чувствительность взрывчатых веществ	239
§ 3. Виды разложения взрывчатых веществ	242
§ 4. Горение взрывчатых веществ	247
§ 5. Реакция разложения взрывчатых веществ	249
Глава XVI. Описание лабораторных работ	251
§ 1. Определение состава продуктов горения	251
§ 2. Определение теплотворной способности газа или жидкости	253
§ 3. Определение температуры самовоспламенения в кислороде	256
§ 4. Определение температуры самовоспламенения горючих веществ в воздухе	258
§ 5. Определение способности масел к самовозгоранию	259
§ 6. Определение температуры вспышки	260
§ 7. Определение пределов взрыва газов	263
Приложения	267

О П Е Ч А Т К И

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать	По чьей вине
91	17 сверху	происходит от температуры	происходит до температуры	Корр. изд.
152	17 .	8°	9°	Автора и редактора
232	15 снизу	парционального	парциального	То же

Заказ 1075