

**В. Н. КОРОЛЕВ
А. В. ОСТРОВСКАЯ
С. А. НЕЙСКАЯ**

ОСНОВЫ ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

Учебное пособие



Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации

Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

В. Н. Королев, А. В. Островская, С. А. Нейская

ОСНОВЫ ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

Учебное пособие

Под общей редакцией
доктора технических наук, профессора *В. Н. Королева*

Рекомендовано учебно-методическим советом
Уральского федерального университета для студентов вуза,
обучающихся по направлениям подготовки
20.03.01 — Техносферная безопасность,
20.05.01 — Пожарная безопасность

2-е издание, переработанное и дополненное

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2025

УДК 544.45(075.8)

ББК 24.543я73

К68

Рецензенты:

кафедра химии и процессов горения Уральского института Государственной противопожарной службы МЧС России (начальник кафедры, канд. хим. наук, доц., подполковник внутренней службы *А. В. Кокшаров*);

заведующий сектором управления научно-инновационной деятельностью Уральского государственного лесотехнического университета, канд. техн. наук, доц. *А. И. Сафронов*

Изображение на обложку взято с сайта — <https://clck.ru/3NPPvp>

Королев, Владимир Николаевич.

К68 Основы теории горения и взрыва : учебное пособие / В. Н. Королев, А. В. Островская, С. А. Нейская ; [под общ. ред. В. Н. Королева] ; Министерство науки и высшего образования, Уральский федеральный университет. — 2-е изд., перераб. и доп. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2025. — 188 с. — ISBN 978-5-7996-3976-1. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-7996-3976-1

В учебном пособии излагается тепловая теория горения, которая позволяет объяснить многие особенности процесса без привлечения для этого представлений о горении, происходящем вследствие цепного характера химической реакции.

Учебное пособие дает читателю возможность самостоятельно изучать дисциплину: каждый теоретический раздел пособия заканчивается рассмотрением примеров решения задач, приводятся вопросы для самопроверки.

Учебное пособие является переработанным и дополненным изданием книги «Теория горения и взрыва» В. Н. Королева и А. В. Лун-Фу 2010 г. с новым коллективом соавторов.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям 20.03.01 «Техносферная безопасность» и 20.05.01 «Пожарная безопасность».

Библиогр.: назв. 16. Рис. 28. Табл. 16.

УДК 544.45(075.8)

ББК 24.543я73

ISBN 978-5-7996-3976-1

© УГТУ — УПИ, 2010

© Королев В. Н., Лун-Фу А. В., 2010

© Уральский федеральный
университет, 2025

Оглавление

Предисловие	6
1. Теплота сгорания. Элементы химической термодинамики и химической кинетики	8
1.1. Основные понятия. Теплота сгорания	8
Примеры решения задач	
по теме «Основные понятия. Теплота сгорания»	24
Контрольные вопросы	
по теме «Основные понятия. Теплота сгорания»	26
1.2. Элементы химической термодинамики	27
Термодинамическая система	27
Понятие о смесях веществ	31
Теплоемкость	34
Внутренняя энергия, теплота и энтальпия	37
Тепловой эффект реакции	40
Адиабатная температура горения	46
Адиабатная температура взрыва	48
Давление взрыва	48
Примеры решения задач	
по теме «Элементы химической термодинамики»	49
Контрольные вопросы	
по теме «Элементы химической термодинамики»	54
1.3. Элементы химической кинетики	54
Порядок и скорость реакции	56
Закон действующих масс. Константа равновесия	57
Влияние давления на скорость реакции	60
Зависимость скорости реакции от температуры (закон Аррениуса)	62
Вычисление энергии активации	64
Зависимость скорости реакции от изменения состава смеси при постоянном давлении	65
Автокатализ в химических реакциях	68

Примеры решения задач по теме «Элементы химической кинетики»	71
Контрольные вопросы по теме «Элементы химической кинетики»	73
2. Основы тепловой теории горения и взрыва	74
2.1. Самовоспламенение (взрыв) химически однородной гомогенной смеси	75
Процесс самовоспламенения (по Семенову)	81
Теория теплового самовоспламенения (по Франк-Каменецкому)	85
Примеры решения задач по теме «Самовоспламенение (взрыв) химически однородной гомогенной смеси»	93
Контрольные вопросы по теме «Самовоспламенение (взрыв) химически однородной гомогенной смеси»	95
2.2. Вынужденное воспламенение (зажигание)	95
Условие зажигания от нагретого тела	96
Зажигание искрой	99
Концентрационные границы зажигания	99
Границы зажигания в газовых смесях сложного состава (правило Ле-Шателье)	104
Зажигание неподвижной горючей смеси накаленным телом	105
Зажигание движущейся горючей смеси накаленным телом	109
Примеры решения задач по теме «Вынужденное воспламенение (зажигание)»	111
Контрольные вопросы по теме «Вынужденное воспламенение (зажигание)»	113
2.3. Процесс распространения пламени	114
Режимы распространения пламени	116
Скорость распространения пламени	117
Горение газовых смесей при ламинарном режиме движения фронта пламени (нормальное горение газовых смесей)	118
Аналитическое решение задачи по определению массовой и линейной скорости перемещения фронта пламени при нормальном (ламинарном) режиме горения	121
Турбулентный режим распространения пламени	125
Факельный процесс горения	127

Примеры решения задач по теме «Процесс распространения пламени»	130
Контрольные вопросы по теме «Процесс распространения пламени»	132
2.4. Детонационный режим распространения фронта пламени.....	133
Гидродинамическая теория детонации	139
Вычисление параметров детонационной волны для газовых смесей.....	145
Пример решения задачи по теме «Детонационный режим распространения фронта пламени»	151
Контрольные вопросы по теме «Детонационный режим распространения фронта пламени»	153
2.5. Горение гетерогенных сред. Явление взрыва	153
Горение жидких веществ.....	153
Горение твердых топлив	158
Явление взрыва.....	162
Характеристики взрыва	172
Троилловый эквивалент	175
Примеры решения задач по теме «Горение гетерогенных сред. Явление взрыва»	177
Контрольные вопросы по теме «Горение гетерогенных сред. Явление взрыва»	182
Контрольные вопросы по курсу «Основы теории горения и взрыва»	183
Список библиографических ссылок.....	186

Предисловие

Учебная дисциплина «Теория горения и взрыва» является одной из общепрофессиональных дисциплин для подготовки специалистов в области техносферной и пожарной безопасности.

Теория горения и взрыва изложена во многих отечественных монографиях. В XX в. значительный вклад в теорию горения и взрыва внесли российские ученые: академик Семенов, который открыл механизм и разработал теорию цепных реакций, за что был удостоен Нобелевской премии; академик Зельдович создал математическую теорию горения и детонации газа; важную роль в развитии диффузионно-кинетической теории горения сыграли работы Франк-Каменецкого.

Несмотря на многочисленные исследования, процесс горения еще недостаточно изучен. Детальный механизм многих реакций горения остается загадкой. Это связано со сложностью и быстротечностью процессов горения и взрыва. Даже простейшее пламя свечи представляет собой комплекс физико-химических процессов, сопровождаемых явлениями тепло- и массообмена.

Целью данного учебного пособия является ознакомление читателей с теоретическими основами тепловой теории горения и взрыва. Прежде чем начать знакомиться непосредственно с теоретическими основами тепловой теории горения и взрыва, целесообразно вспомнить некоторые элементы теплотехники, химической термодинамики и химической кинетики, знание которых необходимо для лучшего понимания

и количественного описания теоретических основ процессов горения и взрыва.

Основой этого учебного пособия является книга В. Н. Королева, А. В. Лун-Фу «Теория горения и взрыва», изданная в 2010 г. А. В. Лун-Фу принадлежал иллюстрационный материал, который был изменен для данного издания. В связи с безвременной смертью А. В. Лун-Фу изменился авторский коллектив, учебное пособие было переработано и дополнено новыми данными.

Учебное пособие дает возможность читателю самостоятельно изучать дисциплину: каждый теоретический раздел пособия заканчивается рассмотрением примеров решения задач, приводятся вопросы для самопроверки.

1. Теплота сгорания. Элементы химической термодинамики и химической кинетики

В основе процесса горения лежит химическое превращение вещества (химический процесс), сопровождаемое выделением теплоты, поэтому изложение основ теории горения и взрыва, наряду с формулировкой основных понятий, предваряется рассмотрением расчета теплоты сгорания, элементов химической термодинамики и химической кинетики, необходимых для понимания процессов горения и взрыва.

1.1. Основные понятия. Теплота сгорания

История горения. Человек начал применять огонь раньше, чем научился его самостоятельно добывать. Первоначально пользовался природный огонь, возникавший в результате возгорания листьев, травы и деревьев от молний. Предки человека, научившись оценивать полезные свойства огня, сохраняли его, подбрасывая горючий материал в костер. Огонь стал объектом родовой, а позже семейной собственности.

Человек научился самостоятельно получать огонь примерно 30 000 лет назад, в эпоху палеолита (каменного века). Известно несколько древних способов добывания огня — скобление, сверление и пиление, — основанных на трении двух кусков дерева друг о друга, позже — высекание огня из кремней (твердых камней, ударявшихся друг о друга) и др. Огонь использо-

вался для защиты от холода и хищных зверей, для освещения, приготовления пищи. Позже человек научился применять огонь для различных технических целей: для обжига глиняной посуды, при выделке лодок и т. п. Получение огня путем высекания из кремния с начала железного века было усовершенствовано при помощи огнива¹ и существовало вплоть до изобретения в XIX в. фосфорных спичек и позднее зажигалок.

Первые научные мысли относительно пламени были высказаны греческими философами Гераклитом и Эмпидоклом, считавшими огонь одним из четырех элементов, образующих вместе с воздухом, водой и землей всю вселенную. В XVII в. немецкий химик и врач Шталь выдвинул гипотезу о пламени как о некоем невесомом веществе (флогистоне), содержащемся во всех телах, способных гореть. Эта гипотеза, которую поддерживало большинство химиков того времени, господствовала в течение целого столетия. Величайшим событием в познании процесса горения был опыт М. В. Ломоносова по прокаливанию свинца и олова в запаянных сосудах, проведенный в 1756 г. Он убедился, что при накаливании металлы химически взаимодействуют с воздухом. Масса прокаливаемого в запаянной реторте вещества оставалась без изменения. Тем самым он экспериментально подтвердил сформулированный им ранее (в 1748 г.) важнейший закон сохранения вещества, который стал основой современной химии.

В 1773 г. французский ученый Лавуазье повторил опыт по прокаливанию металлов и пришел к объяснению горения как соединения вещества не со всем воздухом, а только с $1/5$ его частью — кислородом. Таким образом была установлена кислородная теория горения. Работы Ломоносова и Лавуазье заложили основы современной химии и опровергли теорию флогистона. С этого времени был установлен научный взгляд на горение.

¹ Железное или стальное изделие, служившее для добывания огня путем ударов о камень.

Сначала наука о горении развивалась как одна из частей химии. В этот период накапливался экспериментальный материал, характеризующий условия и законы соединения различных веществ с кислородом, выяснялось, в каких направлениях и как глубоко проходит тот или иной процесс горения, каков состав продуктов горения и тепловой эффект реакции.

В XIX в. был установлен ряд важных явлений из области горения: распространение пламени и его тушение в узких трубках, каталитическое (поверхностное) горение на твердых поверхностях.

В дальнейшем потребности быстро развивающейся техники, особенно техники сжигания, дали толчок в разработке наиболее важной стороны горения — скорости процесса горения.

С конца XIX в. возникает специальный раздел химии — учение о скоростях химических превращений (кинетика). С этого момента учение о горении начало оформляться в самостоятельную научную дисциплину. Немецкий химик Бунзен первый начал изучать скорость движения и температуру пламени. В 1855 г. он изобрел горелку, названную впоследствии горелкой Бунзена. В этой горелке (рис. 1.1) через нижнюю часть проходит горючий газ, увлекая через боковые отверстия воздух. Во время движения вверх оба реагента перемешиваются. При поджигании выходящая из горелки смесь сначала подогревается, а затем воспламеняется. Основное горение газа с первичным воздухом протекает на поверхности фронта пламени, а догорание газа с вторичным воздухом происходит уже в зоне догорания.

Горение. Это сложный физико-химический процесс превращения исходных горючих веществ в продукты сгорания, сопровождающийся выделением теплоты и света. В узком смысле горением принято называть химическую реакцию соединения горючего вещества с окислителем, в качестве которого чаще всего выступает кислород, находящийся в воздухе.

Специалистам, работающим в области безопасности жизнедеятельности в техносфере и пожарной безопасности, при-

ходится как раз иметь дело в основном с процессом горения, протекающим в атмосфере воздуха. Однако горение веществ может происходить не только при их взаимодействии с кислородом, но и при взаимодействии с другими окислителями, такими как хлор, фтор и др.

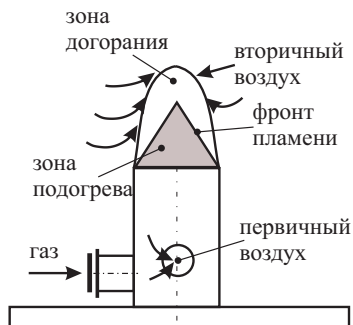


Рис. 1.1. Схема горелки Бунзена

Взрыв. Это процесс быстрого физического или химического превращения системы, сопровождающийся переходом ее потенциальной энергии в механическую работу. Существенным признаком взрыва является резкий скачок давления в среде, окружающей место взрыва. Взрыв, обусловленный высвобождением внутренней энергии сжатого газа, называется *физическим взрывом*. Взрыв, обусловленный высокоскоростной химической реакцией, протекающей в детонационном режиме, называется *химическим взрывом*.

Пламя. Объем пространства, в котором происходит химическая реакция горения газов, называется *пламенем*. Газы, образующиеся в результате горения, светятся. Яркость их свечения (пламени) зависит от свойств горящего вещества. Накаленные газы светят относительно слабо и поэтому образуют бледное пламя. Источником энергии излучения в этом случае является химическая энергия (хемилюминесценция). Сильно светяще-

еся пламя наблюдается в том случае, если в зоне горения присутствуют твердые раскаленные частицы, например угля. Природа излучения в этом случае чисто термическая — излучение нагретых частиц.

Фронт пламени. Под фронтом пламени понимается тонкий высокотемпературный слой пламени (реакционная зона), в котором происходит химическая реакция. В этом тонком слое (во фронте пламени) в результате протекания химической реакции повышается температура газов от исходной до максимальной температуры пламени и происходит переход горючих веществ в продукты сгорания.

Продукты сгорания. Горение горючих веществ сопровождается образованием газообразных продуктов сгорания. При достаточном количестве кислорода продукты полного сгорания состоят из углекислого газа (CO_2) и водяного пара (H_2O). В большинстве случаев процесс горения происходит в атмосфере. Мольный состав воздуха выражается соотношением: 21 % O_2 и 79 % N_2 , т. е. на одну молекулу кислорода приходится 3,76 молекул азота. Поэтому при сгорании органических веществ в воздухе в продуктах полного сгорания содержится еще и азот. При недостаточном количестве кислорода полного сгорания органических веществ не происходит. В этом случае, кроме CO_2 и H_2O , в составе продуктов сгорания могут находиться также окись углерода (CO), углерод (C), водород (H_2) и др. углеводороды.

Теплота сгорания. Процесс горения протекает с выделением теплоты. Зададим себе вопрос: откуда берется теплота, например при сгорании дров? Основным источником теплоты является лучистая энергия солнца. Достигая поверхности земли, лучистая энергия, попадая на растения, частично переходит в тепловую энергию (нагревая растения), а частично с помощью хлорофилла превращается в химическую энергию. Эта энергия используется для построения новых органических молекул, накапливается в них в скрытом виде, а в процессе сгорания растений выделяется обратно в виде теплоты.

Построение органических молекул в организме животных и человека не связано с непосредственным потреблением солнечной энергии. Травоядные животные усваивают энергию, запасенную в растениях. Хищные животные, поедая травоядных, усваивают энергию, запасенную травоядными. Человек также пользуется энергией, уже накопленной в органических веществах растений и животных, идущих в пищу и играющих роль «топлива» в окислительных процессах, происходящих за счет кислорода вдыхаемого воздуха.

Последовательный медленный процесс окисления молекул углеводорода сопровождается диссипацией (рассеянием) запасенной в них в скрытом виде теплоты, причем потеря эта тем больше, чем глубже окислен углеводород, т. е. чем больше атомов кислорода он присоединил к себе. Постепенно окисляясь, углеводородная молекула опускается на более низкие энергетические уровни и достигает нулевого уровня, когда полностью разваливается на угольную кислоту (угольный газ CO_2) и воду или водяной пар (H_2O). Оба этих продукта (CO_2 и H_2O) сами далее окисляться не могут и не обладают добавочным запасом теплоты, которую они могли бы выделить в свободном виде.

Окисление чистой углеводородной молекулы можно показать на примере молекулы метана (CH_4). При полном сгорании 1 кг метана может выделяться 55 516 кДж теплоты [1].

Рассмотрим последовательно процесс сгорания метана. Если к молекуле метана присоединится один атом кислорода ($\text{CH}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + Q$), т. е. она окажется частично окисленной, то выделится некоторое количество теплоты. Теплотворная способность полученного продукта (CH_3OH) — метилового спирта — уже значительно меньше и равна 24 000 кДж/кг. Присоединение еще и атома кислорода ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + Q$) приведет к образованию нового вещества (CH_2O) — формальдегида и одной молекулы воды (H_2O). Теплотворная способность формальдегида еще меньше и равна 18 900 кДж/кг. Присоединение третьего атома кислорода ($\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + Q$)

приводит к образованию муравьиной кислоты (CH_2O_2), теплотворная способность которой всего 5 712 кДж/кг. Наконец присоединение четвертого атома кислорода ($\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + Q$) окончательно «разваливает» бывшую молекулу метана на молекулу углекислого газа и две молекулы воды. Эти молекулы окисляться не могут, их теплотворная способность равна нулю.

Теплотворная способность вещества. Количество теплоты, которая выделяется при полном сгорании 1 кг вещества, называется *теплотой сгорания*, или *теплотворной способностью вещества*. Различают высшую ($Q^{\text{в}}$) и низшую ($Q^{\text{н}}$) теплотворные способности вещества. При сгорании образуется водяной пар, который может сконденсироваться в воду с выделением определенного количества теплоты. Так, при давлении 1,013 бар при конденсации 1 кг пара выделяется 2 257 кДж, а при конденсации 1 моля 40,626 кДж теплоты.

Высшая теплотворная способность — это теплота, выделяемая при сгорании 1 кг вещества с образованием воды. *Низшая теплотворная способность* — это теплота, выделяемая при сгорании 1 кг вещества с образованием водяного пара. В продуктах сгорания влага, как правило, находится в виде пара, поэтому важной является низшая теплота сгорания. В табл. 1.1 [2] приводятся величины высшей и низшей теплоты сгорания некоторых горючих газов, а в табл. форме на с. 15 [3] величины низшей теплоты сгорания некоторых твердых и жидких горючих веществ.

Таблица 1.1

**Значения высшей и низшей теплоты сгорания газообразных
горючих веществ при стандартных условиях**

Вещество	q , кДж/моль		Q , кДж/кг	
	высшее	низшее	высшее	низшее
Метан	890,630	802,600	55 516	50 029
Пропан	2219,17	2043,11	50 330	46 330
Бутан	2877,40	2657,32	49 510	45 720

Окончание табл. 1.1

Вещество	q , кДж/моль		Q , кДж/кг	
	высшее	низшее	высшее	низшее
Гексан	4194,95	3886,84	48 680	45 100
Октан	5511,80	5115,66	48 250	44 780
Ацетилен	1301,05	1257,03	49 970	48 280
Этан	1560,69	1428,64	51 900	47 510
Водород	285,830	241,810	141 790	119 950

Значения низшей теплоты сгорания жидких и твердых горючих веществ

Наименование жидких веществ	Q^H , кДж/кг	Наименование твердых веществ	Q^H , кДж/кг
Бензин	42 000	Антрацит	31 000
Дизельное топливо	42 700	Бурый уголь	14 700
Керосин	40 800	Дерево сухое	15 000
Мазут	41 000	Дерево свежее	8 000
Спирт	25 000	Торф сухой	15 000

Анализируя данные табл. 1.1 и табл. формы, делаем вывод, что при сгорании 1 кг вещества газообразные горючие выделяют больше теплоты, чем жидкие или твердые.

Расчет теплоты сгорания. Теплота сгорания зависит от количества горючих элементов, содержащихся в веществе. Горючими элементами являются углерод (С), водород (H_2) и сера (S).

Зная массовый состав горючих элементов, находящихся в 1 кг вещества, можно рассчитать его низшую теплоту сгорания по формуле Менделеева [3]:

$$Q^H = 33,91C + 102,99H - 10,885(O - S), \text{ МДж/кг}, \quad (1.1)$$

где С, Н, О и S — количество (в кг) углерода, водорода, кислорода и серы, которое содержится в 1 кг горючего вещества.

Если этот состав не известен, а известна химическая формула горючего вещества, то теплоту сгорания можно оценить

по методу, предложенному американским химиком Карашем [1]. Суть метода заключается в том, что сгорание связано с перегруппировкой химических связей между атомами при переходе вещества из начального состояния в конечное. При сгорании происходит перемещение электронов из расположения типа CH_4 в расположение типа CO_2 и H_2O . Теплота сгорания зависит от общего числа перемещающихся электронов. При перемещении одного электрона из расположения типа CH_4 в расположение типа CO_2 и H_2O выделяется 109,41 кДж/моль теплоты.

Согласно этому высшая (q^B) теплота сгорания 1 моля простейших органических соединений может быть вычислена по формуле

$$q^B = 109,41 \cdot Z, \text{ кДж/моль}, \quad (1.2)$$

где Z — число перемещающихся электронов при сгорании одной молекулы вещества. Для подсчета числа смещающихся электронов (Z) рекомендуются следующие формулы:

- для углеводов типа C_nH_m :

$$Z = 4n + m;$$

- для всех соединений типа $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_k$ и соединений с трехвалентным азотом (не содержащих группы NO_2) типа $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_k\text{N}_c$:

$$Z = 4n + m - 2k;$$

- для соединений, содержащих группу NO_2 типа $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_k\text{N}_c(\text{NO}_2)_p$:

$$Z = 4n + m - 2k - p.$$

Чтобы рассчитать высшую теплоту сгорания 1 кг вещества, необходимо полученное по формуле (1.2) значение разделить на молекулярную массу (μ , кг/моль) вещества:

$$Q^B = q^B / \mu, \text{ кДж/кг}. \quad (1.3)$$

Величину низшей теплоты сгорания вещества можно оценить по формулам

$$q^H = q^B - N \cdot 40,626, \text{ кДж/моль};$$

$$Q^H = Q^B - N \cdot 2\,257, \text{ кДж/кг},$$

где N — стехиометрический коэффициент, стоящий в уравнении реакции горения перед H_2O .

Количество воздуха, требуемое для полного сгорания [4]. В зависимости от своего состава различные горючие вещества требуют определенного количества окислителя (кислорода) для горения, который находится в воздухе. Необходимо знать теоретическое количество воздуха, требуемого для полного окисления 1 кг твердого или жидкого либо 1 м³ газообразного вещества. Расход кислорода и количество образующихся продуктов сгорания вычисляют из стехиометрических уравнений реакций горения, записанных для каждого составляющего горючего.

При горении *твердого и жидкого вещества* стехиометрические уравнения для каждого горючего элемента имеют вид:

- для углерода: $C + O_2 = CO_2$;
- для серы: $S + O_2 = SO_2$;
- для водорода: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$.

Молекулярные массы кислорода, углерода, серы и водорода с точностью до целого числа равны 32, 12, 32 и 2 кг/кмоль соответственно. Плотность кислорода при нормальных физических условиях равна 1,43 кг/м³.

Согласно выше приведенным стехиометрическим уравнениям, для полного сгорания 1 кг углерода $\left(\frac{32}{12} = 2,7\right)$ требуется

2,7 кг кислорода по массе или $\left(\frac{2,7}{1,43} = 1,89\right)$ 1,89 м³ по объему.

Для полного сгорания 1 кг серы требуется $\left(\frac{32}{32} = 1\right)$ 1 кг кисло-

рода по массе или $\left(\frac{1}{1,43} = 0,699\right)$ примерно $0,7 \text{ м}^3$ по объему. Для полного сгорания 1 кг водорода требуется $\left(\frac{32}{4} = 8\right)$ 8 кг кислорода по массе или $\left(\frac{8}{1,43} = 5,6\right)$ $5,6 \text{ м}^3$ по объему. Учитывая, что содержание кислорода в воздухе по массе $0,23$, а по объему $0,21$, то для полного сгорания 1 кг углерода требуется $\left(\frac{2,7}{0,23} = 11,4\right)$ $11,4 \text{ кг}$ воздуха по массе или $\left(\frac{1,89}{0,21} = 9\right)$ 9 м^3 по объему. Аналогично для полного сгорания 1 кг серы требуется $4,35 \text{ кг}$ воздуха по массе или $3,3 \text{ м}^3$ по объему. Для сгорания 1 кг водорода требуется $34,8 \text{ кг}$ воздуха по массе или $26,7 \text{ м}^3$ по объему. Если в 1 кг органического вещества массовые доли углерода, серы, водорода и кислорода составляют C , S , H_2 , O_2 соответственно, то суммарный объем кислорода, необходимый для полного окисления горючих элементов вещества, составит:

$$V_{\text{O}_2} = \frac{32}{12} \frac{\text{C}}{\rho_{\text{O}_2}} + \frac{32}{32} \frac{\text{S}}{\rho_{\text{O}_2}} + \frac{32}{4} \frac{\text{H}_2}{\rho_{\text{O}_2}} - \frac{\text{O}_2}{\rho_{\text{O}_2}}, \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Подставляя в формулу численное значение плотности кислорода и учитывая, что в объеме воздуха содержится только 21% кислорода, получим выражение для расчета теоретически необходимого количества воздуха при сжигании *твердого или жидкого горючего вещества*:

$$V^0 = 8,8 (\text{C} + 0,378 \cdot \text{S}) + 26,6 \cdot \text{H}_2 - 3,33 \cdot \text{O}_2, \text{ м}^3/\text{кг}. \quad (1.4)$$

Теоретически необходимый объем кислорода для окисления 1 м^3 *газообразного горючего* рассчитывают по стехиометрическим уравнениям реакций для газообразных компонентов вещества: $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$; $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$; $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 =$

$= 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ или углеводорода состава $\text{C}_n\text{H}_m + (n + m/4) \text{O}_2 = n \text{CO}_2 + 0,5m \text{H}_2\text{O}$.

Как видно из уравнений, на 1 м^3 оксида углерода (CO) и водорода (H_2) требуется по $0,5 \text{ м}^3$ кислорода, на окисление 1 м^3 сероводорода (H_2S) требуется $1,5 \text{ м}^3$ кислорода, на окисление 1 м^3 метана (CH_4) требуется 2 м^3 кислорода и, наконец, на окисление 1 м^3 углеводорода состава C_nH_m требуется $(n + m/4)$ объемов кислорода. Зная объемную долю (в относительных единицах) горючих элементов в 1 м^3 горючего газа и учитывая объемное содержание кислорода в воздухе (0,21), формула для расчета теоретически необходимого объема воздуха, требуемого для окисления 1 м^3 газообразного горючего вещества, $\text{м}^3/\text{м}^3$, имеет вид:

$$V^0 = 4,76 \left(0,5 \cdot \text{H}_2 + 0,5 \cdot \text{CO} + 1,5 \cdot \text{H}_2\text{S} + \sum \left(n + \frac{m}{4} \right) \cdot \text{C}_n\text{H}_m - \text{O}_2 \right). \quad (1.5)$$

Коэффициент избытка воздуха. По формулам (1.4) и (1.5) рассчитывается теоретически необходимый расход воздуха для процесса горения. Для обеспечения полного сгорания воздух подают в количестве, всегда несколько большем теоретически необходимого. Отношение действительно поданного количества воздуха $V_{\text{в}}$ к теоретически необходимому количеству V^0 называют *коэффициентом избытка воздуха* $\alpha = V_{\text{в}} / V^0$.

Гомогенное горение. Если горючее вещество и окислитель, участвующие в реакции горения, газообразны, то горение называется гомогенным горением газов и паров.

Гетерогенное горение. Когда в реакции участвуют две фазы — твердая (или жидкая) и газообразная (кислород), — горение называется гетерогенным.

Химически однородные и неоднородные газовые системы. Тщательно перемешанные горючее и окислитель, создающие однородные начальные условия для процесса горения, называются химически однородными газовыми системами.

Если воспламенение и горение происходят одновременно с перемешиванием горючего и окислителя, то системы называ-

ются химически неоднородными. Примером химически неоднородной системы является горение свечи (факельное горение).

Факторы, обеспечивающие устойчивое горение. Возникновение горения и его устойчивое протекание возможны лишь тогда, когда имеются *горючее вещество, окислитель и теплота*, достаточная для воспламенения горючей смеси. Нарушение одного из этих факторов приводит к потере устойчивости горения и прекращению процесса.

Простой иллюстрацией сказанного может служить горение свечи. Зажженная свеча устойчиво горит в воздухе до тех пор, пока в ней хватает горючего (воска, парафина, стеарина). Эти вещества, как все практически чистые углеводороды, обладают способностью плавиться и испаряться, не меняя своего молекулярного состава. Их молекулы начинают распадаться только в перегретом газообразном состоянии и в случае отсутствия поблизости кислорода выделяют углерод в виде частичек сажи. Факел свечи в спокойном воздухе устойчив. Если же на него подуть, факел отрывается от фитиля и через несколько мгновений гаснет.

На фитиле процесс горения нарушается вследствие того, что отсутствует высокая температура, хотя топливо и окислитель по-прежнему находятся во взаимном соприкосновении на фитиле. В самом же оторвавшемся от фитиля факеле горение нарушается из-за прекращения подачи топлива, хотя высокая температура и наличие кислорода остаются некоторое время. Если свечу поместить под колпак, то постепенно, по мере израсходования кислорода воздуха под колпаком, процесс горения прекращается. Под колпаком будут содержаться только азот, углекислый газ и водяные пары.

Роль диффузии в процессе горения. Как уже говорилось, чтобы горение не прекращалось, необходимо к месту химической реакции сгорания непрерывно подводить горючее вещество и окислитель, а также обеспечить отвод продуктов сгорания. Если не организовать такой непрерывный отвод, то продукты

сгорания в смеси с азотом (если окислителем будет кислород воздуха) оттеснят кислород от горючего вещества, и горение прекратится. Известно, например, что водяной пар и углекислота могут с успехом применяться как противопожарные средства. Их роль в этом случае и заключается в том, чтобы вытеснить из очага горения свободный воздух, содержащий кислород. Когда горящий предмет заливают водой, то главный эффект тушения заключается в образовании пара и вытеснении им кислорода из зоны горения, а охлаждение предмета является уже следствием отсутствия нового тепловыделения. В некоторых случаях заливка водой очага пожара может привести к ускорению процесса горения. Так, попытка тушить водой загоревшуюся жидкость (нефть, бензин), имеющую меньшую плотность и, следовательно, всплывающую поверх воды, приведет к обратному эффекту — усилению процесса горения: вода, испаряясь, разбрызгивает частицы жидкого горючего вещества по воздуху, способствуя интенсивному испарению горючего и смешиванию его паров с кислородом.

Непрерывный подвод кислорода в зону горения и отвод из нее продуктов сгорания осуществляются за счет диффузии. В зоне горения содержание кислорода всегда меньше, чем вдали от нее. Поэтому из ближайших слоев воздуха за счет молекулярной диффузии будут доставляться к месту горения новые молекулы кислорода. Вследствие медленности процесса молекулярной диффузии (в сравнении со скоростью химической реакции) процесс горения протекал бы крайне медленно. Но в воздухе при горении всегда возникает свободная конвекция (молярный массообмен), ускоряющая поступление кислорода к очагу горения. Холодный воздух (кислород) нагревается за счет тепловой энергии, поступающей из зоны реакции (молекулярный теплообмен), вытесняет вверх образовавшиеся продукты сгорания, вступает в процесс горения с горючими газами, превращаясь в продукты сгорания, и затем вытесняется новыми порциями холодного воздуха. Это движение горя-

чих продуктов сгорания вверх и свежего холодного воздуха вниз обеспечивает организованное поступление кислорода воздуха к очагу горения. Процесс диффузии, скорость которой значительно меньше скорости протекания химической реакции, является лимитирующей в процессе горения.

Движение фронта пламени. Зададим себе вопрос: движется ли пламя в процессе горения? И если да, то в какую сторону?

Зажжем свечу. В спокойном воздухе внешне никакого движения пламени не замечается. Зажжем спичку и будем держать ее вертикально. Увидим, что пламя будет перемещаться сверху вниз до тех пор, пока вся спичка не сгорит. Значит, *пламя движется навстречу горючему веществу*. В опыте со свечой пламя тоже движется навстречу потоку горючего вещества (парам парафина), но скорость их движения одинаковая, поэтому фронт пламени кажется неподвижным.

Представим себе, что по каналу движется поток горючей смеси (рис. 1.2). Если ее поджечь, то фронт пламени будет двигаться навстречу смеси с определенной скоростью. Если скорости движения фронта пламени и потока горючей смеси одинаковые, то пламя будет казаться неподвижным. При уменьшении скорости горючей смеси пламя начнет перемещаться по каналу навстречу потоку и может вползти в емкость, с которой соединен канал. Это явление называют *проскоком пламени*. Из-за проскока фронт пламени может внезапно распространиться на весь объем емкости, что приведет к взрыву горючей смеси.

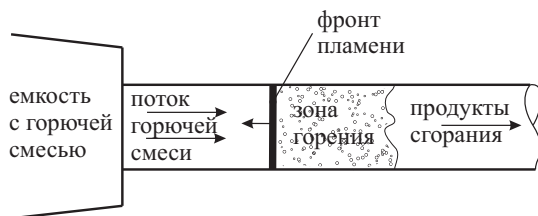


Рис. 1.2. Направление движения фронта горения

Классификация процесса горения по скорости распространения. По характеру и скорости распространения процессы горения делятся на следующие основные виды: *горение, взрыв и детонация*.

Горение — процесс, протекающий медленно и с переменной скоростью, обычно от долей сантиметра до нескольких метров в секунду. Скорость горения существенно зависит от внешнего давления, заметно возрастающая с повышением последнего. На открытом воздухе этот процесс протекает сравнительно вяло и не сопровождается сколько-нибудь значительным звуковым эффектом. В ограниченном же объеме процесс протекает значительно энергичнее, характеризуется нарастанием давления и способностью газообразных продуктов производить работу метания, подобно тому, как это имеет место при выстреле.

Взрыв — это процесс крайне быстрого выделения энергии вследствие мгновенного изменения состояния вещества, образования и распространения в среде особого рода возмущения — *ударной волны*. Отличительными чертами взрыва является: резкий скачок давления в месте взрыва, переменная скорость распространения процесса, измеряемая тысячами метров в секунду и сравнительно мало зависящая от внешних условий. Характер действия взрыва — резкий удар газов по окружающей среде, вызывающий дробление и сильные деформации предметов на относительно небольших расстояниях от места взрыва.

Детонация представляет собой взрыв, распространяющийся с максимально возможной для данного вещества и данных условий скоростью, превышающей скорость звука в окружающей среде. Детонация не отличается по характеру и сущности явления от взрыва, но представляет его стационарную форму. Скорость детонации является для каждого взрывчатого вещества вполне определенной константой и одной из важнейших его характеристик. В условиях детонации достигается максимальное разрушающее действие взрыва.

Процессы взрыва и детонации существенно отличаются от процесса горения по характеру своего распространения: горение передается по массе вещества путем теплопроводности, диффузии и излучения; взрыв и детонация — путем сжатия вещества ударной волной.

Примеры решения задач по теме «Основные понятия. Теплота сгорания»

Пример 1. Определить низшую теплоту сгорания, а также теоретически и действительно необходимое количество воздуха (коэффициент избытка воздуха $\alpha = 1,2$) для сгорания 1 кг бензина, массовый состав которого: 15 % водорода (H_2) и 85 % углерода (C) [5, с. 9].

Решение. Таким образом, согласно условию задачи в 1 кг бензина содержится 0,15 кг водорода и 0,85 кг углерода. Поскольку массовый состав топлива известен, то для расчета теплоты сгорания бензина можно воспользоваться формулой (1.1):

$$Q^H = 33,91 \cdot 0,85 + 102,99 \cdot 0,15 = 44,272 \text{ МДж/кг} = 44\,272 \text{ кДж/кг}.$$

Теоретически необходимое количество воздуха определим по выражению (1.4):

$$\begin{aligned} V^0 &= 8,8 (C + 0,378 \cdot S) + 26,6 \cdot H_2 - 3,33 \cdot O_2 = \\ &= 8,8 \cdot 0,85 + 26,6 \cdot 0,15 = 11,47 \text{ м}^3/\text{кг}. \end{aligned}$$

Действительное количество воздуха:

$$V_B = 11,47 \cdot 1,2 = 13,76 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Пример 2. Определить теоретически и действительно необходимое количество воздуха (коэффициент избытка воздуха $\alpha = 1,2$) для сгорания 1 м³ метана (CH_4) [5, с. 9].

Решение. Расчет теоретически необходимого объема воздуха, требуемого для окисления 1 м^3 газообразного топлива, ведется по формуле (1.5). Поскольку горючее вещество представляет собой только углеводород типа C_nH_m , то формула (1.5) упростится и будет иметь вид:

$$\begin{aligned} V^0 &= 4,76 \left(\sum \left(n + \frac{m}{4} \right) \cdot C_nH_m \right) = 4,76 \cdot \left(1 + \frac{4}{4} \right) \cdot CH_4 = \\ &= 4,76 \cdot \left(1 + \frac{4}{4} \right) \cdot 1 = 9,52 \text{ м}^3/\text{м}^3. \end{aligned}$$

Действительный объем воздуха для сжигания 1 м^3 газообразного горючего будет равен:

$$V_B = 9,52 \cdot 1,2 = 11,42 \text{ м}^3/\text{м}^3.$$

Пример 3. Определить высшую и низшую теплоту сгорания 1 кг метана $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$. Сравнить с величиной, приведенной в табл. 1.1, и рассчитать относительную погрешность [5, с. 9–10].

Решение. Поскольку известна только химическая формула горючего, то теплоту сгорания определяем по формуле (1.2). Высшая теплота сгорания одного моля CH_4 равна $q^B = 109,41 \cdot Z \text{ кДж/моль}$. Определим число смещающихся электронов: $Z = 4 \cdot 1 + 4 = 8$.

Высшая теплота сгорания 1 моля метана:

$$q^B = 109,41 \cdot 8 = 875,28 \text{ кДж/моль}.$$

Высшую теплоту сгорания 1 кг метана определим по формуле (1.3): $Q^B = \frac{q^B}{\mu} = \frac{109,41 \cdot 8}{0,016} = 54705 \text{ кДж/кг}$, в которой $\mu = 0,016 \text{ кг/моль}$ молекулярная масса метана,

$$Q^B = \frac{q^B}{\mu} = \frac{109,41 \cdot 8}{0,016} = 54705 \text{ кДж/кг}.$$

Табличная величина высшей теплоты сгорания метана — 55 516 кДж/кг.

Относительная погрешность составляет

$$\Delta = \frac{55\,516 - 54\,705}{55\,516} = 0,015, \text{ т. е. } 1,5 \, \%.$$

Определим низшую теплоту сгорания метана. Согласно химическому уравнению, написанному в условии задачи, стехиометрический коэффициент, стоящий перед H_2O , равен 2. Следовательно, низшая теплота сгорания метана равна:

$$Q^H = Q^B - 2 \cdot 2\,257 = 54\,705 - 4\,514 = 50\,191 \text{ кДж/кг.}$$

Табличная величина низшей теплоты сгорания метана — 50 029 кДж/кг.

Относительная погрешность составляет:

$$\Delta = \frac{50\,191 - 50\,029}{50\,029} = 0,003, \text{ т. е. } 0,3 \, \%.$$

Контрольные вопросы по теме «Основные понятия. Теплота сгорания»

1. В чем различие между высшей и низшей теплотой сгорания?
2. Какова роль процесса диффузии в процессе горения?
3. Перечислите факторы, обеспечивающие устойчивое горение.
4. В каком направлении движется фронт пламени?
5. Как классифицируется процесс горения по скорости его распространения?

1.2. Элементы химической термодинамики

Термодинамика — наука о закономерностях превращения энергии. Термодинамика базируется на двух законах или началах, называемых первым и вторым законами термодинамики. Раздел термодинамики, изучающий закономерности превращения тепловой энергии в механическую работу, называется технической термодинамикой. Основу химической термодинамики составляет приложение законов термодинамики к процессам, в которых совершаются химические превращения.

Термодинамическая система

Термодинамическая система — некоторое количество вещества, ограниченное условной или действительной оболочкой (стенками). Среда вне системы называется окружающей средой. В качестве термодинамической системы можно рассматривать, например, баллон с газом.

Термодинамическая система может обмениваться с окружающей средой *теплотой* dQ , *работой* dL и *массой* dM . Если система не обменивается массой ($dM = 0$) с окружающей средой, то ее называют *закрытой*. Если закрытая система не обменивается теплотой ($dQ = 0$) с окружающей средой, то ее называют *изоэнтропной*, или *адиабатной*. Если закрытая система не обменивается работой ($dL = 0$) с окружающей средой, ее называют *механически изолированной*. Если система не обменивается ни массой, ни теплотой, ни работой с окружающей средой, то такая система называется *замкнутой*.

Параметры состояния термодинамической системы. Состояние термодинамической системы определяется заданием ряда макроскопических величин, называемых термодинамическими параметрами. Среди них три параметра (температура, дав-

ление и объем) называются основными, т. к. их можно определить экспериментально.

Температура — мера средней кинетической энергии хаотического поступательного движения молекул. Этот параметр характеризует меру нагретости тела или системы. В практике измерения температуры используют стоградусную шкалу, предложенную шведским физиком Цельсием ($t, ^\circ\text{C}$), в которой точка плавления льда при нормальных физических условиях принята за $0\text{ }^\circ\text{C}$, а точка кипения воды — за $100\text{ }^\circ\text{C}$. Необходимо заметить, что, помимо шкалы Цельсия, существуют и другие температурные шкалы, например Фаренгейта ($t, ^\circ\text{F} = 1,8 \cdot t, ^\circ\text{C} + 32$).

Согласно молекулярно-кинетической теории, температура газа пропорциональна кинетической энергии поступательного движения молекул. С уменьшением этой энергии температура уменьшается, и, можно предположить, наступает такое состояние, при котором тепловое движение молекул прекращается. Если это состояние взять за новую точку отсчета температуры, а в качестве единицы — градус стоградусной шкалы, то получится так называемая абсолютная температурная шкала, или шкала Кельвина (T, K). Между обеими шкалами существует следующее соотношение: $T = t, ^\circ\text{C} + 273,15$, причем именно абсолютная температура является параметром состояния.

Под *давлением* (p) понимается отношение силы, с которой газ, находящийся в сосуде, действует на единицу площади его оболочки. В международной системе единиц (СИ) давление измеряется в паскалях: $1\text{ Па} = 1\text{ Н/м}^2$. Ввиду малости этой величины используют килопаскаль (кПа), мегапаскаль (МПа) и бар: $1\text{ кПа} = 10^3\text{ Па}$, $1\text{ МПа} = 10^6\text{ Па}$, $1\text{ бар} = 10^5\text{ Па}$.

Различают абсолютное и избыточное давление. Абсолютное давление (p) — это действительное давление газа, находящегося в замкнутом сосуде. Под избыточным давлением ($p_{\text{и}}$) понимают разность между абсолютным давлением и давлением окружающей среды (атмосферным давлением). Параметром состояния является абсолютное давление.

Под *объемом* (V) понимают объем, который занимает данная система. Часто вместо полного объема используют *удельный объем*: $v = V/M$, м³/кг — это объем единицы массы вещества.

В физике существует понятие *нормальных физических условий* (н. ф. у.). Под нормальными физическими условиями понимают состояния термодинамической системы, при которых $p_0 = 1,013 \cdot 10^5$ Па (760 мм рт. ст.), а $T_0 = 273$ К ($t = 0$ °С). В химии чаще используются *стандартные условия*: $p = 1,013 \cdot 10^5$ Па, $T = 298$ К ($t = 25$ °С).

Термодинамическое равновесие. Система находится в термодинамическом равновесии, если параметры (p , T) во всех ее точках одинаковы и не изменяются в течение всего периода времени. В дальнейшем рассматриваются только равновесные термодинамические системы. Согласно *нулевому началу термодинамики*, замкнутая система с течением времени неизбежно приходит в состояние термодинамического равновесия и никогда самостоятельно выйти из него не может.

Уравнение состояния термодинамической системы. Для термодинамической системы, масса которой не изменяется (замкнутая система) состояние будет характеризоваться тремя термодинамическими параметрами: давлением p , температурой T и объемом V . Для того чтобы определить состояние термодинамической системы для гомогенной среды или отдельных фаз гетерогенной среды, необходимо задать как минимум два параметра: $T = f(p, V)$; $p = f(T, V)$; $V = f(p, T)$. Функциональная связь между основными термодинамическими параметрами $F(p, V, T) = 0$ называется уравнением состояния. Конкретный вид уравнения состояния зависит от физических свойств рабочего тела, и его можно получить либо опытным путем, либо методами статистической физики.

Уравнение состояния идеального газа. Газ, между молекулами которого отсутствуют силы взаимного притяжения или отталкивания, пренебрегаемый в силу малости его объема молекул, называется идеальным газом.

Уравнение состояния для M килограммов идеального газа имеет вид:

$$pV = \frac{M}{\mu} \bar{R}T. \quad (1.6)$$

Для массы 1 кг уравнение (1.6) запишется так: $pv = \frac{1}{\mu} \bar{R}T$, где $v = \frac{V}{M}$, $\frac{\text{м}^3}{\text{кг}}$ — удельный объем. Отношение массы газа к его объему $\left(\frac{M}{V} = \rho\right)$ называется *плотностью*. Запись уравнения (1.6) через плотность имеет вид: $p = \rho \frac{\bar{R}T}{\mu}$.

Уравнение (1.6) носит название *уравнения Менделеева — Клапейрона*.

В уравнении (1.6) $\bar{R} = 8,314$, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ называется *универсальной газовой постоянной*, μ , $\frac{\text{кг}}{\text{моль}}$ — молекулярная масса вещества. Уравнение (1.6) можно записать через число молей $\left(N = \frac{M}{\mu}\right)$ вещества:

$$pV = N\bar{R}T. \quad (1.7)$$

Уравнение состояния для реального газа (уравнение Ван-дер-Ваальса). Голландский физик Ван-дер-Ваальс, взяв за основу уравнение состояния идеального газа, учел собственный объем молекул вещества, силы взаимодействия между молекулами и получил уравнение:

$$(p + \beta)(V - a) = N\bar{R}T, \quad (1.8)$$

где β — характеризует внутреннее давление, обусловленное взаимным притяжением молекул; a — называют коволюмом, т. е.

эта та часть объема, которую занимают сами молекулы. Величину коволюма (a) можно определить из выражения $a = 0,001V_0$, где V_0 — объем газа, приведенный к нормальным физическим условиям: $V_0 = \frac{N\bar{R}T_0}{p_0}$. Учитывая, что $\beta \ll p$, уравнение (1.8) мож-

но записать так:

$$p(V - a) = N\bar{R}T. \quad (1.9)$$

Понятие о смесях веществ

Вещества, все молекулы которого одинаковы, называются чистыми, например, кислород, вода. Чистые вещества, составляющие смесь, называются *компонентами*. Одной из важных характеристик смеси является ее состав. Состав смеси определяется посредством массовых и мольных долей отдельных компонентов, входящих в смесь.

Масса смеси (M) определяется как сумма масс отдельных компонентов, входящих в смесь: $M = \sum_{i=1}^n M_i$. Отношение массы данного компонента к массе смеси называется *массовой долей* данного компонента и обозначается m_i : $m_i = \frac{M_i}{M}$. Сумма массовых долей всех компонентов, составляющих смесь, равняется единице: $\sum_{i=1}^n m_i = 1$.

Состав смеси можно задавать и в мольных долях. Мольная доля (r) — это отношение количества молей данного компонента N_i к общему количеству молей смеси N : $r_i = \frac{N_i}{N}$, $\sum_{i=1}^n r_i = 1$.

Между массовыми и мольными долями существует связь. Если известны мольные доли компонентов, то выразить через них массовые доли можно следующим образом:

$$m_i = \frac{M_i}{\sum_{i=1}^n M_i} = \frac{M_i}{M_1 + M_2 + \dots + M_n} = \frac{N_i \mu_i}{N_1 \mu_1 + N_2 \mu_2 + \dots + N_n \mu_n}.$$

Умножим числитель и каждое слагаемое знаменателя на $\frac{1}{N}$ и, учитывая, что $\frac{N_i}{N} = r_i$, получим

$$m_i = \frac{r_i \mu_i}{r_1 \mu_1 + r_2 \mu_2 + \dots + r_n \mu_n} = \frac{r_i \mu_i}{\sum_{i=1}^n r_i \mu_i}. \quad (1.10)$$

Величина, стоящая в знаменателе формулы (1.10), обозначается $\mu_{\text{см}}$ и называется *кажущаяся молекулярная масса смеси*:

$$\mu_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n r_i \mu_i. \quad (1.11)$$

Если известны массовые доли компонентов смеси и необходимо перейти к мольным, то можно воспользоваться выражением

$$r_i = \frac{N_i}{N} = \frac{N_i}{N_1 + N_2 + \dots + N_n} = \frac{N_i}{\sum_{i=1}^n N_i} = \frac{\frac{M_i}{\mu_i} \cdot \frac{1}{M}}{\left(\sum_{i=1}^n \frac{M_i}{\mu_i} \right) \cdot \frac{1}{M}} = \frac{\frac{M_i}{M \cdot \mu_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{M_i}{M \cdot \mu_i}} = \frac{\frac{m_i}{\mu_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{\mu_i}},$$

где

$$\frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{\mu_i}} = \mu_{\text{см}}. \quad (1.12)$$

По выражению (1.12) вычисляется кажущаяся молекулярная масса смеси, если известны массовые доли компонентов. Соотношение между массовыми и мольными долями компонентов, входящих в смесь, определится выражением

$$r_i = \frac{m_i \cdot \mu_{\text{см}}}{\mu_i}. \quad (1.13)$$

Для идеальных газов справедлив закон Дальтона, согласно которому давление смеси равно сумме парциальных давлений отдельных компонентов, входящих в смесь $p = \sum_{i=1}^n p_i$. Запишем

уравнение состояния идеального газа для i -го компонента, входящего в смесь $p_i V = N_i \bar{R} T$, и для всей смеси $p V = N \bar{R} T$. Разделим первое уравнение на второе и после сокращения на $\bar{R} T$ получим: $\frac{p_i}{p} = \frac{N_i}{N} = r_i$. Из этого выражения следует, что

$$p_i = r_i p. \quad (1.14)$$

Способы выражения концентрации веществ. Под концентрацией вещества понимают количество вещества, содержащегося в единице объема. Различают *массовую* концентрацию ρ_i , кг/м³:

$$\rho_i = \frac{M_i}{V} \quad (1.15)$$

и *мольную* концентрацию v_i , моль/м³:

$$v_i = \frac{N_i}{V}. \quad (1.16)$$

Массовая и мольная концентрация связаны соотношением: $\rho_i = v_i \mu_i$.

Наряду с размерными концентрациями, используют и безразмерные (относительные) концентрации. *Относительная массовая* концентрация — отношение массовой концентрации i -го компонента (ρ_i) к концентрации смеси (ρ): $\frac{\rho_i}{\rho} = \frac{M_i/V}{M/V} = \frac{M_i}{M} = m_i$.

Относительная мольная концентрация — отношение мольной концентрации i -го компонента (v_i) к концентрации смеси (v): $\frac{v_i}{v} = \frac{N_i/V}{N/V} = \frac{N_i}{N} = r_i$.

Таким образом, массовая доля компонента в смеси — это есть не что иное, как его относительная массовая концентрация, а мольная доля компонента в смеси характеризует его относительную мольную концентрацию.

Теплоемкость

Количество теплоты, которое необходимо сообщить системе, чтобы изменить ее температуру на один градус, называется *полной теплоемкостью* (C , Дж/К). Количество теплоты, которое необходимо сообщить единице вещества, чтобы изменить его температуру на один градус, называется *удельной теплоемкостью*. Вещество может измеряться в единицах массы, объема и в молях. Отнеся полную теплоемкость к соответствующей единице вещества, получают:

- *удельную массовую теплоемкость*: $c = \frac{C}{M}$, Дж/(кг·К);
- *удельную мольную теплоемкость*: $\mu c = \frac{C}{N}$, Дж/(моль·К);
- *удельную объемную теплоемкость*: $c' = \frac{C}{V_o}$, Дж/(м³·К),

где V_o — объем при нормальных физических условиях, т. к. в 1 м³ газа в зависимости от давления и температуры может содержаться различная масса газа.

Удельная теплоемкость, которую дальше будем называть просто теплоемкостью, зависит от рода вещества, температуры, давления и характера термодинамического процесса.

В зависимости от характера процесса различают теплоемкость при постоянном объеме и при постоянном давлении. Индексы “ v ” или “ p ” у символа теплоемкости характеризуют процесс. Например, c_v и c_p есть массовая теплоемкость при постоянном объеме и при постоянном давлении соответственно.

Существуют классическая (молекулярно-кинетическая) и квантовая теории теплоемкости газов. В основе классической теории теплоемкости газов лежит теория о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекулы. По этой теории теплоемкость не зависит от температуры, а зависит только от атомности газа (табл. 1.2 [6]).

Таблица 1.2

Мольная теплоемкость при постоянном объеме и при постоянном давлении (согласно молекулярно-кинетической теории)

Атомность газа	Число степеней свободы молекулы (f)	Значение показателя адиабаты $k = 1 + \frac{2}{f}$	μc_v , кДж/(кмоль·К)	μc_p , кДж/(кмоль·К)
1	3	1,66	12,45	20,75
2	5	1,40	20,75	29,05
3 и более	6	1,33	24,90	33,20

Согласно данным табл. 1.2, мольная теплоемкость при постоянном давлении больше таковой при постоянном объеме.

В действительности, как показывает эксперимент, теплоемкость не зависит от температуры только в районе так называемых комнатных температур (0–30 °С). Во всех других интервалах температур теплоемкость является функцией температуры. Объясняется это квантовыми эффектами. При высоких температурах возрастает число соударений молекул, они вовлекаются во вращательное и осцилляционное (колебательное) движение.

Для расчетов, не требующих высокой точности, или для процессов, протекающих при невысоких температурах, теплоемкость можно считать постоянной величиной и пользоваться значениями мольных теплоемкостей, приведенных в табл. 1.2. Зная величины мольных теплоемкостей, можно легко вычислить массовые теплоемкости:

$$c_p = \frac{\mu c_p}{\mu}, \quad c_v = \frac{\mu c_v}{\mu}. \quad (1.17)$$

Известно, что $\mu c_p - \mu c_v = \bar{R}$, а $\frac{\mu c_p}{\mu c_v} = k$. Учитывая эти соотно-

шения между мольными теплоемкостями, выразим удельную массовую теплоемкость при постоянном объеме (c_v) через показатель адиабаты и универсальную газовую постоянную. Поскольку $\mu c_p = \mu c_v k$, то $\mu c_v k - \mu c_v = \bar{R}$. Откуда получаем формулу массовой теплоемкости, выраженную через универсальную газовую постоянную и показатель адиабаты:

$$c_v = \frac{\bar{R}}{\mu(k-1)}. \quad (1.18)$$

Для точных расчетов необходимо учитывать зависимость теплоемкости от температуры. Эта зависимость является нелинейной и может быть задана аналитически зависимостью вида

$$c_x = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \dots,$$

где α , β , γ — постоянные коэффициенты для каждого газа, имеющие свои значения. Чаще всего при определении теплоемкости ограничиваются только первым и вторым коэффициентами ($c_x = \alpha + \beta T$), т. е. используется линейная интерполяция. Значения этих коэффициентов для расчета теплоемкости газов можно найти в литературе, например [7].

В табл. 1.3 [7] приведены величины удельной мольной теплоемкости при постоянном давлении для некоторых веществ, находящихся в газообразном состоянии.

Таблица 1.3

**Мольная изобарная теплоемкость некоторых веществ
в газообразном состоянии**

Химический символ	Название вещества	Мольная теплоемкость, Дж/(моль · К) $\mu c_p = \alpha + \beta T$	
		α	$\beta \cdot 10^3$
H ₂	Водород	28,61	1,17
CO ₂	Углекислый газ	35,85	25,76

Окончание табл. 1.3

Химический символ	Название вещества	Мольная теплоемкость, Дж/(моль · К) $\mu c_p = \alpha + \beta T$	
		α	$\beta \cdot 10^3$
H ₂ O	Водяной пар	33,49	5,12
CH ₄	Метан	34,73	25,76
C ₃ H ₈	Пропан	68,07	167
C ₂ H ₆	Этан	49,52	52
CH ₃ OH	Метиловый спирт	20,50	24,78

Мольная теплоемкость, например, водорода (H₂), согласно таблице 1.3, будет равна $\mu c_p = \alpha + \beta T = 28,61 + 1,17 \cdot 10^{-3} T$.

Для определения теплоемкости газовых смесей необходимо знать состав смеси и теплоемкости отдельных газов, входящих в смесь. Массовую теплоемкость смеси можно определить по формуле

$$c_{x\text{см}} = \sum_{i=1}^n m_i c_{xi}. \quad (1.19)$$

Мольная теплоемкость смеси находится из выражения

$$\mu c_{x\text{см}} = \sum_{i=1}^n r_i \cdot \mu c_{xi}. \quad (1.20)$$

В формулах (1.19), (1.20) индекс x характеризует процесс $p = \text{const}$ или $V = \text{const}$.

Внутренняя энергия, теплота и энтальпия

Не вдаваясь в подробности, вспомним из курса теплотехники и физики, что такое внутренняя энергия, теплота и энтальпия.

Внутренняя энергия (U , Дж) включает в себя среднекинетическую энергию поступательного, вращательного и колебательного движения молекул, энергию взаимодействия молекул (по-

тенциальную энергию), энергию электронных оболочек, взаимодействия электронов с ядром и внутриядерную энергию. В процессе изменения состояния системы изменяться будут только кинетическая и потенциальная энергии молекул. Поскольку кинетическая энергия молекул зависит от температуры, а потенциальная — от объема системы, то $U = f(T, V)$, т. е. является функцией основных параметров системы и поэтому сама выступает в качестве параметра состояния системы.

Поскольку внутренняя энергия является параметром состояния, то при переходе системы из начального состояния в конечное изменение внутренней энергии $\Delta U = U_2 - U_1$, независимо от пути и способа перехода.

Теплота (Q , Дж) является мерой изменения внутренней энергии тела без совершения работы. Бесконечно малое приращение dQ не является полным дифференциалом, т. к. Q зависит от характера процесса:

$$dQ = c_x M dT = C_x dT. \quad (1.21)$$

В интегральной форме теплоту можно определить по формулам:

$$Q = c_x M (T_2 - T_1), \quad (1.22)$$

$$Q = \mu c_x N (T_2 - T_1). \quad (1.23)$$

Энтальпия (H , Дж) характеризует энергию расширенной термодинамической системы и определяется по формуле

$$H = U + pV. \quad (1.24)$$

Энтальпия зависит только от параметров состояния, поэтому сама является параметром состояния. Бесконечно малое приращение dH является полным дифференциалом, а при переходе системы из начального состояния в конечное изменение энтальпии $\Delta H = H_2 - H_1$ и не зависит от характера процесса.

Первый закон термодинамики. Согласно первому закону термодинамики, количество теплоты, которое подводится к термодинамической системе, расходуется на изменение ее внутренней энергии и на совершение работы:

$$dQ = dU + pdV. \quad (1.25)$$

При постоянном объеме ($dV = 0$) $dQ = dU$. Учитывая, что $dQ = C_V dT$, то и $dU = C_V dT$. Следовательно, $\left(\frac{dU}{dT}\right)_V = C_V$ — полная массовая теплоемкость системы при постоянном объеме.

Первый закон термодинамики можно записать и через энтальпию.

Продифференцируем выражение (1.24) $dH = dU + pdV + Vdp$, выразим из этого уравнения dU и подставим в (1.25), получим

$$dQ = dH - Vdp. \quad (1.26)$$

При постоянном давлении ($dp = 0$) $dQ = dH$. Учитывая, что $dQ = C_p dT$, то и $dH = C_p dT$. Следовательно, $\left(\frac{dH}{dT}\right)_p = C_p$ — полная массовая теплоемкость системы при постоянном давлении.

Вычисление изменения внутренней энергии и энтальпии для идеального газа. Для идеального газа внутренняя энергия и энтальпия зависят только от температуры. Поэтому для любого процесса идеального газа изменение внутренней энергии можно вычислить по формуле

$$\Delta U = U_2 - U_1 = c_v M (T_2 - T_1), \quad (1.27)$$

или в записи через мольную теплоемкость:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \mu c_v N (T_2 - T_1). \quad (1.28)$$

Формула для расчета изменения энтальпии в любом процессе идеального газа имеет вид

$$\Delta H = H_2 - H_1 = c_p M (T_2 - T_1), \quad (1.29)$$

или в записи через мольную теплоемкость:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \mu c_p N (T_2 - T_1). \quad (1.30)$$

Тепловой эффект реакции

Каждая химическая реакция связана с теплообменом. Химические реакции, протекающие с выделением теплоты, называются *экзотермическими*, а реакции с поглощением теплоты называются *эндотермическими*.

В химической термодинамике рассматриваются два вида реакций: изохорно-изотермические, протекающие при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$, тепловой эффект которых обозначается Q_v , изобарно-изотермические, протекающие при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$, тепловой эффект которых Q_p . При протекании химических реакций система обладает еще одной переменной — концентрацией, изменяющейся в ходе реакции. Если бы в системе не происходили химические изменения, то постоянство сразу двух параметров было бы невозможно.

Из первого закона термодинамики (1.25) следует, что для изохорно-изотермической реакции $dQ_v = dU$ или

$$Q_v = U_2 - U_1. \quad (1.31)$$

Записывая первый закон термодинамики (1.26) для изобарно-изотермической реакции, получаем $dQ_p = dH$ или

$$Q_p = H_2 - H_1. \quad (1.32)$$

Таким образом, тепловой эффект изохорно-изотермической реакции определяется изменением внутренней энергии системы, а тепловой эффект изобарно-изотермической реакции — изменением энтальпии системы.

Закон Гесса. Выражения (1.31) и (1.32) являются основой закона Гесса, который гласит, что тепловой эффект реакции, состоящей из нескольких промежуточных стадий, не зависит от этих промежуточных стадий или их последовательности, а полностью определяется начальным и конечным состояниями системы. Закон Гесса может быть сформулирован иначе: если система путем ряда химических превращений совершает круговой процесс при неизменных температуре и объеме или неизменных температуре и давлении, то алгебраическая сумма тепловых эффектов реакций равна нулю. Этот основной закон термохимии был сформулирован русским химиком Г. И. Гессом в 1840 г.

Следствия из закона Гесса. Тепловой эффект образования соединения из исходных веществ не зависит от способа, которым данное соединение получено.

Тепловой эффект реакции горения. Процесс горения протекает при постоянном давлении. Тепловой эффект реакции горения ($Q_p = \Delta H$) равен алгебраической сумме теплоты образования продуктов реакции за вычетом суммы теплоты образования исходных веществ:

$$Q_p = \sum_{i=1}^n (Q_{pi}^{\text{обр}})^{\text{прод}} - \sum_{j=1}^k (Q_{pj}^{\text{обр}})^{\text{исх}}. \quad (1.33)$$

Теплота образования — это тепловой эффект реакции образования одного моля соединения из исходных (простых) веществ, составляющих этот моль, при стандартных условиях. Теплота образования простых веществ O_2 , H_2 , C и т. д. при стандартных условиях принимается равной нулю ($Q_p = \Delta H_{298} = 0$), т. е. расходования энергии на образование простых веществ не происходит.

Расчет теплоты образования основан на принципе суммирования энергии связи в молекулах. Каждой связи приписывается определенная энергия, которая остается неизменной в любых соединениях.

Теплоту образования данного вещества можно определить как разность между суммой теплоты образования продуктов полного сгорания и теплотой сгорания данного вещества:

$$Q_{\text{обр}} = \sum_{i=1}^n (Q_i^{\text{обр}})^{\text{прод}} - Q_{\text{сгор}}. \quad (1.34)$$

Теплота образования некоторых химических соединений при стандартных условиях приводится в термохимических таблицах в виде $(Q^{\text{обр}} = \Delta H_{298}^{\text{обр}})$ (пример — табл. 1.4).

Таблица 1.4

Теплота образования $(Q^{\text{обр}} = \Delta H_{298}^{\text{обр}})$ некоторых газообразных химических соединений при стандартных условиях [7]

Название вещества	Химическая формула	Молекулярная масса, кг/кмоль	Теплота образования $\Delta H_{298}^{\text{обр}}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
Водород	H ₂	2	0
Углекислый газ	CO ₂	44	–395,892
Водяной пар	H ₂ O	18	–242,752
Метан	CH ₄	16	–75,134
Ацетилен	C ₂ H ₂	26	215,02
Оксид углерода	CO	28	–110,947
Пропан	C ₃ H ₈	44	–104,244
Бутан	C ₄ H ₁₀	58	–126,63
Метиловый спирт	CH ₃ OH	32	–201,936
Бензол	C ₆ H ₆	78	83,244
Гексан	C ₆ H ₁₄	86	–167,832

Из данных табл. 1.4 следует, что, например, углекислый газ образуется в результате протекания экзотермической ($Q_p > 0, \Delta H_{298}^{\text{обр}} < 0$), а ацетилен — эндотермической ($Q_p < 0, \Delta H_{298}^{\text{обр}} > 0$) реакции.

Тепловой эффект взрыва. Взрыв протекает при постоянном объеме, поэтому теплота взрыва (Q_v) определяется как разность

между суммой теплоты образования продуктов взрыва и теплоты образования исходного взрывчатого вещества:

$$Q_v = \sum_{i=1}^m (Q_i^{\text{обр}})^{\text{прод}} - (Q^{\text{обр}})^{\text{исх}}. \quad (1.35)$$

Поскольку взрыв происходит при постоянном объеме, то расчет теплоты образования продуктов и исходного вещества в формуле (1.35) должны определяться также при постоянном объеме. В табл. 1.5 приведены величины теплоты образования некоторых взрывчатых веществ при постоянном объеме и постоянном давлении [8].

Таблица 1.5

Теплота образования некоторых взрывчатых веществ

Вещество	Химическая формула	Молекулярная масса, кг/кмоль	Теплота образования ($Q^{\text{обр}} = \Delta H_{298}^{\text{обр}}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$)	
			при постоянном	
			давлении	объеме
Тротил	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$	227	59,40	42,600
Гексоген	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$	222	−71,60	−93,300
Нитроглицерин	$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9$	227	325,0	344,30
Тэн (тетранитропентаэритрит)	$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_{12}$	316	531,6	502,00

Согласно данным табл. 1.5, теплота образования у тротила и тэна больше, если процесс происходит при постоянном давлении, а у гексогена и нитроглицерина — если при постоянном объеме.

Связь между тепловыми эффектами Q_p и Q_v . Запишем первый закон термодинамики (1.25) в интегральной форме для процесса $p = \text{const}$, $Q_p = \Delta U + p(V_2 - V_1)$ и для $V = \text{const}$, $Q_v = \Delta U$. Вычтем Q_p из Q_v , получим

$$Q_p - Q_v = p(V_2 - V_1). \quad (1.36)$$

Рассмотрим случай изобарно-изотермической реакции, когда все реагенты обладают свойствами идеального газа. Запишем уравнение состояния идеального газа для начального состояния $pV_1 = N_1 \bar{R}T$, откуда выразим начальный объем $V_1 = \frac{N_1 \bar{R}T}{p}$, и для конечного состояния $pV_2 = N_2 \bar{R}T$, откуда выразим конечный объем $V_2 = \frac{N_2 \bar{R}T}{p}$. Тогда $V_2 - V_1 = (N_2 - N_1) \frac{\bar{R}T}{p} = \Delta N \frac{\bar{R}T}{p}$. Подставим данное выражение в (1.36), получим

$$Q_p - Q_v = \Delta H - \Delta U = \Delta N \bar{R}T, \quad (1.37)$$

где $\Delta N = N^{\text{прод}} - N^{\text{исх}}$ — изменение числа молей продуктов и исходных веществ.

Формула (1.37) является важной для практики, оставаясь справедливой и тогда, когда в реакции принимают участие вещества в твердом и жидком состояниях. В этом случае можно пренебречь изменением объема вещества, т. е. считать, что ΔN есть изменение числа молей газообразных реагентов. Величина $\Delta N \bar{R}T$ может быть положительной, отрицательной и равной нулю. Все зависит от числа молей продуктов и исходных веществ. Если число молей продуктов реакции будет больше, чем исходных, то $\Delta N > 0$, а $Q_p > Q_v$. При $\Delta N < 0$, $Q_p < Q_v$. Если $\Delta N = 0$, то $Q_p = Q_v$.

Согласно табл. 1.5, при образовании взрывчатых веществ тротила и тетранитропентаэритрита (тэн) число молей продуктов реакции больше, чем число молей исходных веществ, поэтому теплота образования данных взрывчатых веществ при $p = \text{const}$ больше, чем при $V = \text{const}$ ($Q_p > Q_v$). При образовании гексогена и нитроглицерина число молей продуктов реакции меньше, чем число молей исходных веществ, поэтому $Q_p < Q_v$.

Зависимость теплоты реакции от температуры. Опыт показывает, что тепловые эффекты зависят от температуры. Для

нахождения зависимости теплового эффекта от температуры рассмотрим реакцию: $A + B \rightarrow AB$. Пусть реакция протекает при постоянном объеме, тогда тепловой эффект этой реакции определится по уравнению:

$$Q_v = \Delta U = U_{AB} - (U_A + U_B). \quad (1.38)$$

Продифференцируем данное выражение по температуре:

$$\frac{dQ_v}{dT} = \left(\frac{dU_{AB}}{dT} \right)_v - \left(\frac{dU_A}{dT} \right)_v - \left(\frac{dU_B}{dT} \right)_v.$$

Учитывая, что $\left(\frac{dU}{dT} \right)_v = C_v$, где C_v — полная теплоемкость, имеем

$$\frac{dQ_v}{dT} = C_v^{AB} - (C_v^A - C_v^B) = C_v^{\text{прод}} - C_v^{\text{исх}}.$$

Или

$$dQ_v = (C_v^{\text{прод}} - C_v^{\text{исх}}) dT. \quad (1.39)$$

Проинтегрируем выражение (1.39) в пределах от T_1 до T_2 , получим

$$Q_{vT_2} - Q_{vT_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_v^{\text{прод}} dT - \int_{T_1}^{T_2} C_v^{\text{исх}} dT.$$

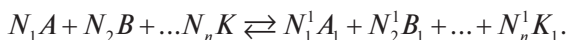
Откуда тепловой эффект реакции при температуре T_2 будет равен

$$Q_{vT_2} = Q_{vT_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_v^{\text{прод}} dT - \int_{T_1}^{T_2} C_v^{\text{исх}} dT. \quad (1.40)$$

Для реакции, протекающей при постоянном давлении, формула зависимости теплового эффекта от температуры имеет такой же вид:

$$Q_{pT_2} = Q_{pT_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_p^{\text{прод}} dT - \int_{T_1}^{T_2} C_p^{\text{исх}} dT. \quad (1.41)$$

Запишем формулы (1.40) и (1.41) для реакции в наиболее общем виде:



Полные теплоемкости выразим через удельные молярные теплоемкости: $C_v = N \mu_{c_v}$, $C_p = N \mu_{c_p}$. Тогда тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном объеме, определяется выражением

$$Q_{vT_2} = Q_{vT_1} + \int_{T_1}^{T_2} \sum_{j=1}^k (N_j \mu_{c_{vj}})^{\text{прод}} dT - \int_{T_1}^{T_2} \sum_{i=1}^n (N_i \mu_{c_{vi}})^{\text{исх}} dT. \quad (1.42)$$

Аналогичную формулу можно записать и для определения теплового расчета реакции, протекающей при постоянном давлении:

$$Q_{pT_2} = Q_{pT_1} + \int_{T_1}^{T_2} \sum_{j=1}^k (N_j \mu_{c_{pj}})^{\text{прод}} dT - \int_{T_1}^{T_2} \sum_{i=1}^n (N_i \mu_{c_{pi}})^{\text{исх}} dT. \quad (1.43)$$

Если в качестве T_1 принять стандартную температуру $T = 298 \text{ K}$, то формулы (1.42) и (1.43), по которым можно рассчитать тепловой эффект реакции в зависимости от ее температуры, имеют вид:

$$Q_{vT_2} = Q_{v(298)} + \int_{298}^{T_2} \sum_{j=1}^k (N_j \mu_{c_{vj}})^{\text{прод}} dT - \int_{298}^{T_2} \sum_{i=1}^n (N_i \mu_{c_{vi}})^{\text{исх}} dT, \quad (1.44)$$

$$Q_{pT_2} = Q_{p(298)} + \int_{298}^{T_2} \sum_{j=1}^k (N_j \mu_{c_{pj}})^{\text{прод}} dT - \int_{298}^{T_2} \sum_{i=1}^n (N_i \mu_{c_{pi}})^{\text{исх}} dT. \quad (1.45)$$

Адиабатная температура горения

Рассмотрим систему, в которой протекает изобарная реакция горения. Теплообмен между системой и окружающей средой отсутствует, т. е. $Q_p = 0$, $dQ_p = 0$. Температура исходной горючей смеси 298 K . Необходимо найти максимальную температуру горения, называемую адиабатной температурой. Согласно (1.32):

$$Q_p = H_2 - H_1 = H_T^{\text{прод}} - H_{298}^{\text{исх}} = 0, \quad (1.46)$$

где

$$H_T^{\text{прод}} = H_{298}^{\text{прод}} + \int_{298}^T \sum_{i=1}^n (N_i \mu_{c_{pi}})^{\text{прод}} dT. \quad (1.47)$$

Подставим (1.47) в (1.46), тогда

$$H_{298}^{\text{прод}} - H_{298}^{\text{исх}} + \int_{298}^T \sum_{i=1}^n (N_i \mu_{c_{pi}})^{\text{прод}} dT = 0, \quad (1.48)$$

где $H_{298}^{\text{прод}} - H_{298}^{\text{исх}} = \Delta H_{298}$ – стандартный тепловой эффект реакции горения.

Учитывая это, уравнение (1.48) запишем

$$\Delta H_{298} + \int_{298}^T \sum_{i=1}^n (N_i \mu_{c_{pi}})^{\text{прод}} dT = 0, \quad (1.49)$$

где T — адиабатная температура горения.

В табл. 1.6 [9] приводятся значения адиабатной температуры горения некоторых газозвудушных смесей при их стехиометрических соотношениях.

Таблица 1.6

**Адиабатная температура продуктов горения
газовоздушных смесей**

Горючее	Формула	Мольная доля горючего	Адиабатная температура горения, °К
Ацетилен	C_2H_2	0,0772	2 122
Бутан	C_4H_{10}	0,0312	2 256
Этан	C_2H_6	0,0564	2 244
Метан	CH_4	0,0917	2 236
Пропан	C_3H_8	0,0420	2 250

Согласно табл. 1.6, при адиабатном горении газозвудушных смесей температура продуктов больше 2000 °К. В действительности температура продуктов горения будет меньше теоретической адиабатной температуры. Это связано с тем, что реакция протекает не строго адиабатно, т. к. часть выделяемой при реакции теплоты отводится в окружающую среду. Если темпера-

тура исходных реагентов не 298, а равна T_1 , то адиабатная температура горения (T) будет определяться из формулы

$$\Delta H_{298} + \int_{298}^T \sum_{i=1}^n (N_i \mu_{pi})^{\text{прод}} dT + \int_{T_1}^{298} \sum_{j=1}^k (N_j \mu_{pj})^{\text{исх}} dT = 0. \quad (1.50)$$

Адиабатная температура взрыва

Методика определения максимальной (адиабатной) температуры взрыва аналогична рассмотренной выше для адиабатной температуры горения, только вместо изменения энтальпии имеет место изменение внутренней энергии, и, соответственно, вместо μ_p используется мольная теплоемкость μ_v .

Если исходные реагенты находятся при стандартных условиях, то адиабатная температура взрыва определится по формуле

$$\Delta U_{298} + \int_{298}^T \sum_{i=1}^n (N_i \mu_{vi})^{\text{прод}} dT = 0. \quad (1.51)$$

При подогреве исходных реагентов до температуры T_1 формула для определения адиабатной температуры взрыва имеет вид

$$\Delta U_{298} + \int_{298}^T \sum_{i=1}^n (N_i \mu_{vi})^{\text{прод}} dT + \int_{T_1}^{298} \sum_{j=1}^k (N_j \mu_{vj})^{\text{исх}} dT = 0. \quad (1.52)$$

Давление взрыва

Если горючая газовая смесь, находящаяся в замкнутом объеме, нагревается до температуры самовоспламенения, то произойдет очень быстрая реакция, сопровождающаяся значительным повышением давления в системе. Такое течение реакции называется *тепловым взрывом*.

Оценить давление взрыва газозвудушных смесей можно с помощью уравнения состояния идеального газа (1.7). Запишем это уравнение для исходных веществ $p_{\text{исх}} V = N_{\text{исх}} \bar{R} T_{\text{исх}}$ и для продуктов реакции $p_{\text{прод}} V = N_{\text{прод}} \bar{R} T_{\text{прод}}$. Выразим из этих уравнений объем смеси и, учитывая, что взрыв протекает при постоянном объеме, $\left(\frac{NT}{p}\right)^{\text{прод}} = \left(\frac{NT}{p}\right)^{\text{исх}}$. Выражая из этого равенства давление продуктов (взрыва), получим

$$p_{\text{прод}} = p_{\text{исх}} \frac{(NT)^{\text{прод}}}{(NT)^{\text{исх}}}. \quad (1.53)$$

Давление, найденное по формуле (1.53), является максимальным. В табл. форме ниже приведены экспериментально полученные значения максимального давления при взрыве некоторых газозвудушных смесей [10].

Давление при взрыве некоторых газов в смеси с воздухом

Газ	Метан	Пропан	Бутан	Этан	Водород	Ацетилен
Давление взрыва, бар	7,06	8,43	8,43	6,75	7,30	10,09

Как следует из табл. формы, давление при взрыве газозвудушных смесей находится в пределах 10 бар.

Примеры решения задач по теме «Элементы химической термодинамики»

Пример 1. В помещении объемом 100 м^3 при давлении воздуха 1 бар и температуре 25°C произошло истечение 6 кг метана (CH_4). Определить мольную долю метана в смеси с воздухом [5, с. 16–17].

Решение. Мольную долю r_{CH_4} определим, воспользовавшись формулой (1.13): $r_{\text{CH}_4} = \frac{m_{\text{CH}_4} \cdot \mu_{\text{см}}}{\mu_{\text{CH}_4}}$. В эту формулу входит массовая

доля метана $m_{\text{CH}_4} = \frac{M_{\text{CH}_4}}{M_{\text{CH}_4} + M_B}$. Для ее расчета найдем массу воздуха из уравнения состояния (1.6):

$$M_B = \frac{p_B V_B \mu_B}{RT_B} = \frac{1 \cdot 10^5 \cdot 100 \cdot 0,029}{8,314 \cdot 298} = 120 \text{ кг.}$$

Тогда $m_{\text{CH}_4} = \frac{6}{6+120} = 0,0476$, а массовая доля воздуха $m_B = 1 - 0,0476 = 0,9524$.

Определим кажущуюся молекулярную массу смеси по формуле (1.12):

$$\mu_{\text{см}} = \frac{1}{\frac{m_{\text{CH}_4}}{\mu_{\text{CH}_4}} + \frac{m_B}{\mu_B}} = \frac{1}{\frac{0,0476}{0,016} + \frac{0,9524}{0,029}} = 0,0279 \text{ кг/моль.}$$

В этой формуле $m_{\text{CH}_4} = 0,0476$ — массовая доля метана, а $m_B = 0,9524$ — массовая доля воздуха, $\mu_{\text{CH}_4} = 0,016$ кг/моль, $\mu_B = 0,029$ кг/моль — молекулярная масса метана и воздуха соответственно.

$$\text{Мольная доля метана будет } r_{\text{CH}_4} = \frac{0,0476 \cdot 0,0279}{0,016} = 0,083.$$

Пример 2. Вычислить тепловой эффект реакции $2\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_4\text{O}$, протекающей при постоянном давлении и температуре $T_2 = 400 \text{ К}$. Принять, что число молей реагентов, участвующих в реакции, равно стехиометрическим коэффициентам [5, с. 24–25].

Решение. Согласно формуле (1.45), тепловой эффект реакции определяется выражением

$$Q_{pT_2} = Q_{p(298)} + \int_{298}^{T_2} \sum_{j=1}^k (N_j \mu_{pj}^{\text{прод}}) dT - \int_{298}^{T_2} \sum_{i=1}^n (N_i \mu_{pi}^{\text{исх}}) dT.$$

В этой формуле стандартный тепловой эффект образования $Q_{p(298)} = \Delta H_{298}$ равняется разности тепловых эффектов образования продуктов и исходных реагентов. Из табл. 1.4 выпишем значения стандартных тепловых эффектов образования исходных элементов и продуктов.

Стандартная теплота образования для CO и CH_4O равна $(\Delta H_{298})_{\text{CO}}^{\text{обр}} = -110,947 \text{ кДж/моль}$; $(\Delta H_{298})_{\text{CH}_4\text{O}}^{\text{обр}} = -201,936 \text{ кДж/моль}$ соответственно. Тогда с учетом количества молей компонентов, участвующих в реакции,

$$\Delta H_{298} = \Delta H_{(298)}^{\text{прод}} - \Delta H_{(298)}^{\text{исх}} = -201,936 \cdot 1 - (-110,947 \cdot 1 + 0) = -90,989 \text{ кДж},$$

или 90 989 Дж.

Зависимость мольной теплоемкости реагентов от температуры, согласно данным табл. 1.4, описывается уравнениями:

$$\mu_{p\text{H}_2} = 28,61 + 1,17 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$\mu_{p\text{CO}} = 29,12 + 2,5 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$\mu_{p\text{CH}_4\text{O}} = 20,50 + 24,78 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n N_i \mu_{pi}^{\text{прод}} - \sum_{j=1}^k N_j \mu_{pj}^{\text{исх}} &= (20,50 + 24,78 \cdot 10^{-3} T) - \\ &- [2(28,61 + 1,17 \cdot 10^{-3} T) + (29,12 + 2,5 \cdot 10^{-3} T)] = \\ &= (-65,84 + 19,94 \cdot 10^{-3} T). \end{aligned}$$

Подставим данные в формулу и вычислим тепловой эффект:

$$\begin{aligned} Q_p &= -90\,989 + \int_{298}^{400} (-65,84 + 19,94 \cdot 10^{-3} T) dT = \\ &= -90\,989 - 65,84(400 - 298) + \frac{19,94 \cdot 10^{-3}}{2} (400^2 - 298^2) = -96\,995 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

Пример 3. Реакция метана $0,5\text{CH}_4 + \text{O}_2 = 0,5\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ с кислородом сопровождается взрывом. Оценить максимальную (адиабатную) температуру и давление взрыва. Принять, что число молей реагентов, участвующих в реакции, равно стехиометрическим коэффициентам. Подогрев исходной смеси отсутствует. Все исходные компоненты реакции находятся в газообразном состоянии при стандартных условиях.

Решение. Для нахождения адиабатной температуры взрыва воспользуемся формулой (1.51):

$$\Delta U_{298} + \int_{298}^T \sum_{i=1}^n (N_i \mu_{c_{vi}})^{\text{прод}} dT = 0.$$

Продуктами являются CO_2 и H_2O , следовательно,

$$\Delta U_{298} + \int_{298}^T \sum_{i=1}^2 (N_{\text{CO}_2} \mu_{c_{v\text{CO}_2}} + N_{\text{H}_2\text{O}} \mu_{c_{v\text{H}_2\text{O}}}) dT = 0.$$

Стандартная теплота взрыва $Q_v = \Delta U_{298}$ неизвестна. Рассчитаем ее по известному тепловому эффекту реакции ΔH_{298} , воспользовавшись формулой (1.37): $\Delta H_{298} - \Delta U_{298} = \Delta NRT$, где $\Delta N = N^{\text{прод}} - N^{\text{исх}}$. Согласно реакционному уравнению, $\Delta N = 1,5 - 1,5 = 0$. Следовательно, для данной реакции $\Delta U_{298} = \Delta H_{298}$. При стандартных условиях тепловой эффект реакции (ΔH_{298}) согласно (1.33) определяется как разность теплоты образования продуктов и исходных веществ, участвующих в реакции. Из табл. 1.4 выписываем значения стандартных тепловых эффектов образования исходных элементов и продуктов реакции: $(\Delta H_{298}^{\text{обр}})_{\text{CH}_4} = -75,134 \text{ кДж/моль}$, $(\Delta H_{298}^{\text{обр}})_{\text{CO}_2} = -395,892 \text{ кДж/моль}$, $(\Delta H_{298}^{\text{обр}})_{\text{H}_2\text{O}} = -242,752 \text{ кДж/моль}$. Подставляем эти значения в формулу (1.33), и, учитывая количество молей компонентов, участвующих в реакции:

$$\begin{aligned}\Delta H_{298} &= \sum_{i=1}^n (\Delta H_{298}^{\text{обр}})^{\text{прод}} - \sum_{j=1}^k (\Delta H_{298}^{\text{обр}})^{\text{исх}} = \\ &= 0,5 \cdot (-395,892) + (-242,752) - 0,5 \cdot (-75,134) = \\ &= -403,131 \text{ кДж} = -403131 \text{ Дж}.\end{aligned}$$

Значения молярных теплоемкостей при постоянном объеме μc_v также неизвестны. Воспользуемся соотношением $\frac{\mu c_p}{\mu c_v} = k$, откуда $\mu c_v = \mu c_p / k$. Для многоатомных газов согласно табл. 1.2 показатель адиабаты равен 1,33. Значения молярных теплоемкостей при постоянном давлении возьмем из табл. 1.4 и, разделив постоянное значение слагаемого (a) на 1,33, получим

$$\mu c_{v\text{CO}_2} = 26,96 + 13,5 \cdot 10^{-3} T, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

$$\mu c_{v\text{H}_2\text{O}} = 25,20 + 5,12 \cdot 10^{-3} T, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Подставляем все данные в уравнение:

$$-403131 + \int_{298}^T [0,5 \cdot (26,96 + 13,5 \cdot 10^{-3} T) + (25,2 + 5,12 \cdot 10^{-3} T)] dT = 0.$$

Последовательно делаем вычисления подынтегрального выражения. Сначала в скобках — получаем:

$$-403131 + \int_{298}^T [(38,68 + 11,87 \cdot 10^{-3} T)] dT = 0,$$

затем берем интеграл, получаем:

$$-403131 + 38,68(T - 298) + \frac{11,87 \cdot 10^{-3}}{2} (T^2 - 298^2) = 0.$$

Раскрываем скобки и, делая арифметические вычисления (с округлением величин до целого числа), получаем квадратное уравнение: $T^2 + 6450 T - 69200500 = 0$. Решая квадратное уравнение, находим величину адиабатной температуры взрыва: $T = 5697 \text{ К}$. Давление взрыва оценим, используя формулу (1.53):

$$p_{\text{прод}} = p_{\text{исх}} \frac{(NT)_{\text{прод}}}{(NT)_{\text{исх}}} = 1,013 \cdot \frac{1,5 \cdot 5697}{1,5 \cdot 298} = 19,4 \text{ бар.}$$

Контрольные вопросы по теме «Элементы химической термодинамики»

1. В чем основное отличие уравнения состояния реального газа от уравнения состояния идеального газа?
2. Что понимается под массовой и мольной долей вещества в смеси?
3. Каково соотношение между массовыми и мольными долями?
4. Сформулируйте закон Гесса, поясните его физический смысл.
5. Запишите выражение, связывающее тепловые эффекты Q_p и Q_v . Поясните, в каком случае тепловой эффект реакции горения (Q_p) будет равен тепловому эффекту, выделяющемуся при взрыве (Q_v).

1.3. Элементы химической кинетики

Предметом химической кинетики является рассмотрение механизмов химических превращений, изучение закономерностей протекания химических реакций во времени, установление зависимости скорости протекания реакций от концентрации реагентов и термодинамических параметров (давления, температуры).

Механическое, термическое и химическое равновесие. Каждая система, в которой протекают какие-либо процессы, пре-

доставленная самой себе, стремится к конечному равновесному состоянию. При достижении этого состояния, которое может сохраняться бесконечно долго при отсутствии воздействия извне, изменений в системе не происходит. В этом случае говорят об устойчивом равновесии.

Устойчивое равновесие (стабильное состояние) характерно тем, что если каким-либо воздействием вывести из него рассматриваемую систему, а затем снять это внешнее воздействие, то система сама возвратится в исходное состояние равновесия. Если систему, находящуюся в неустойчивом равновесии (метастабильном состоянии), вывести из него, то она уже не возвратится в исходное состояние, а перейдет в новое — состояние устойчивого равновесия.

Механическое равновесие (выравнивание давления) устанавливается со скоростью звука, поэтому, например, в сжимаемом потоке газа (скорость сжатия меньше местной скорости звука) для любого момента времени можно считать, что давление по потоку одинаковое. Термическое равновесие (выравнивание температуры) устанавливается медленнее, по сравнению с механическим равновесием.

Химическое равновесие, или равновесие фазовых состояний, которое определяется тем, что соответствующие изменения фаз закончены, т.е. все исходные вещества достигли конечного состояния, может устанавливаться гораздо медленнее термического. На основании опытов было установлено, что возможность и интенсивность протекания химических реакций зависят от химической природы реагентов, их количества и параметров (температуры и давления). Зависимость протекания реакции от количества реагентов привела к заключению, что любая реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлениях. Другими словами, химические превращения всегда происходят в обоих направлениях, но далеко не всегда с одинаковыми скоростями.

Если реакция $N_1A + N_2B + \dots \rightleftharpoons N'_1A' + N'_2B' + \dots$ в данный момент времени протекает слева направо, то это лишь означает, что в единицу времени образуется больше продуктов реакции $A', B', \dots$, чем исходных веществ $A, B, \dots$. Именно поэтому в уравнении реакции вместо знака равенства часто стоит знак $\rightleftharpoons$. С течением времени, по мере увеличения количества продуктов реакции $A', B', \dots$ и уменьшения исходных веществ $A, B, \dots$, суммарная скорость реакции снижается, и в конце концов будет достигнуто состояние динамического равновесия, внешне будет казаться, что никакой реакции вообще не происходит. Такое состояние называется *химическим равновесием*. Важно отметить, что реакция никогда не доходит до конца, т. е. до полного исчезновения хотя бы одного реагента. Следовательно, при химическом равновесии в смеси реагентов всегда имеются как продукты реакции, так и исходные вещества. Во многих случаях, например для реакции взрыва гремучего газа ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$) [11], химическое равновесие сильно смещено в сторону продуктов реакции (количество исходных веществ мало по сравнению с количеством продуктов реакции), но это не меняет существа дела.

Порядок и скорость реакции

Простые химические реакции подразделяются на: мономолекулярные ($A \rightleftharpoons A_1 + B_1 + \dots$), бимолекулярные ($A + B \rightleftharpoons A_1 + B_1 + \dots$) и тримолекулярные ($A + B + D \rightleftharpoons A_1 + B_1 + D_1 + \dots$) – в зависимости от того, какое количество молекул сталкивается и претерпевает превращения в каждом отдельном акте. Реакции более высокого порядка предполагаются маловероятными, т. к. возможность одновременного столкновения четырех молекул ничтожно мала.

Если ν — мольная концентрация (1.16) какого-либо образующегося вещества (продукта), то скорость реакции (W) опре-

деляется изменением этой концентрации в единицу времени:

$W = \frac{dv}{dt}, \frac{\text{моль}}{\text{м}^3\text{с}}$. Если v — концентрация какого-либо исчезающего вещества (исходного реагента), то его скорость убывания запишется как $W = -\frac{dv}{dt}, \frac{\text{моль}}{\text{м}^3\text{с}}$.

В качестве объекта наблюдения за ходом реакции удобнее рассматривать образующийся элемент, т. к. в этом случае величина скорости реакции положительная.

Закон действующих масс. Константа равновесия

Рассмотрим случай гомогенной реакции, участниками которой являются газообразные вещества, обладающие свойствами идеального газа, а их стехиометрические коэффициенты равны единице ($A + B + \dots \rightleftharpoons A_1 + B_1 + \dots$). С молекулярно-кинетической точки зрения скорость реакции пропорциональна числу столкновений молекул, а это тем больше, чем выше концентрация веществ. Поэтому основным уравнением химической кинетики является уравнение, связывающее скорость химической реакции с концентрацией реагирующих веществ.

Скорость протекания реакции слева направо определяется выражением

$$W = k v_A v_B \dots, \quad (1.54)$$

а скорость протекания реакции справа налево:

$$W_1 = k_1 v_{A_1} v_{B_1} \dots, \quad (1.55)$$

где k и k_1 — *константы скоростей реакций*. Их величины зависят от химической природы реагентов, температуры, присутствия катализаторов, но не зависят от концентрации реагирующих веществ и времени.

Уравнения (1.54) и (1.55) представляют собой *аналитическую запись закона действующих масс*, который может быть сформулирован следующим образом: химическое действие вещества пропорционально его активной массе. В случае гомогенной газовой реакции химическое действие вещества пропорционально его концентрации.

Для приведенных выше трех типов реакций (мономолекулярная, бимолекулярная и тримолекулярная), участниками которых являются газообразные вещества (т. е. вещества, одинаковые по своей природе), закон действующих масс позволяет написать следующие кинетические уравнения для скорости реакции:

- мономолекулярной реакции:

$$W = \frac{dv_{A_1}}{d\tau} = kv_{A_1}, \text{ моль}/(\text{м}^3 \cdot \text{с});$$

- бимолекулярной реакции:

$$W = \frac{dv_{A_1}}{d\tau} = kv_{A_1}v_{B_1} = kv_{A_1}^2, \text{ моль}/(\text{м}^3 \cdot \text{с});$$

- тримолекулярной реакции:

$$W = \frac{dv_{A_1}}{d\tau} = kv_{A_1}v_{B_1}v_{D_1} = kv_{A_1}^3, \text{ моль}/(\text{м}^3 \cdot \text{с}).$$

Для реакции i -го порядка:

$$W = \frac{dv_{A_1}}{d\tau} = kv_{A_1}^i. \quad (1.56)$$

Константа скорости реакции (k) для мономолекулярной реакции имеет размерность $1/\text{с}$. Для реакций более высокого порядка размерность константы скорости реакции будет иной.

При достижении химического равновесия ($W = W_1$): $kv_{A_1}v_{B_1}\dots = k_1v_{A_1}v_{B_1}\dots$, откуда

$$\frac{k_1}{k} = \frac{v_{A_1}v_{B_1}\dots}{v_{A_1}v_{B_1}\dots} = k_v. \quad (1.57)$$

Величина k_v называется *константой равновесия*. Константа равновесия является важной величиной в химии, определяется либо расчетным путем, либо экспериментально. Для идеаль-но-газовой реакции константа равновесия зависит от температуры и определяется по формуле:

$$\frac{d}{dT}(\ln k_v) = \frac{Q}{RT^2}, \quad (1.58)$$

где Q — тепловой эффект реакции.

Для общего случая реакции: $N_1 A + N_2 B + \dots \rightleftharpoons N'_1 A_1 + N'_2 B_1 + \dots$, где N_i — количество молей компонентов, участвующих в реакции.

$W = k v_A^{N_1} v_B^{N_2} \dots$ и $W_1 = k_1 v_{A_1}^{N'_1} v_{B_1}^{N'_2} \dots$ — уравнения, по которым определяются значения скоростей реакций.

Формула для константы равновесия будет иметь вид:

$$k_v = \frac{v_A^{N_1} v_B^{N_2} \dots}{v_{A_1}^{N'_1} v_{B_1}^{N'_2} \dots}. \quad (1.59)$$

Константу равновесия можно определить через парциальные давления реагентов. Запишем уравнение (1.59) через парциальные давления реагентов. Рассмотрим бимолекулярную реакцию $A + B \rightleftharpoons AB$. Воспользуемся уравнением состояния идеального газа (1.2), записав его для каждого реагента:

$$p_A V = N_A \bar{R} T, \quad p_B V = N_B \bar{R} T, \quad p_{AB} V = N_{AB} \bar{R} T.$$

Поскольку

$$v_A = \frac{N_A}{V} = \frac{p_A}{\bar{R} T}, \quad v_B = \frac{N_B}{V} = \frac{p_B}{\bar{R} T}, \quad v_{AB} = \frac{N_{AB}}{V} = \frac{p_{AB}}{\bar{R} T},$$

то, подставляя в уравнение (1.59) значения молярных концентраций реагентов, получим

$$k_v = \frac{p_A p_B (\bar{R} T)}{p_{AB} \bar{R} T \cdot \bar{R} T} = \frac{p_A p_B}{p_{AB}} \frac{1}{\bar{R} T} = \frac{p_A p_B}{p_{AB}} (\bar{R} T)^{\Delta N},$$

где $\Delta N = N_{\text{прод}} - N_{\text{исх}}$ — разница между числом молей продуктов реакции и исходных веществ. Для общего случая, когда реакция протекает с числом молей N_i : $N_1 A + N_2 B + \dots \rightleftharpoons N'_1 A_1 + N'_2 B_1 + \dots$, выражение (1.59) будет иметь вид:

$$k_v = \frac{p_A^{N_1} \cdot p_B^{N_2} \dots (\bar{R}T)^{\Delta N}}{p_{A_1}^{N'_1} \cdot p_{B_1}^{N'_2} \dots}, \quad (1.60)$$

где $\Delta N = (N'_1 + N'_2 + \dots) - (N_1 + N_2 + \dots)$.

Влияние давления на скорость реакции

Для каждого из трех типов реакций (будем их называть реакциями первого, второго и третьего порядка) влияние давления на скорость протекания реакции различно [12].

Рассмотрим газовую реакционную смесь, состоящую из отдельных компонентов идеальных газов. Запишем уравнение состояния для одного из компонентов, например компонента A : $p_A V = N_A \bar{R}T$ или $p_A = v_A \bar{R}T$, откуда $v_A = \frac{p_A}{\bar{R}T}$. Подставим это значение в формулу для скорости реакции.

Для реакции первого порядка (мономолекулярной) скорость реакции определится как

$$W = \frac{dv_A}{d\tau} = k v_A = k \frac{p_A}{\bar{R}T}.$$

Согласно (1.14) парциальное давление $p_A = r_A p$, где p — давление смеси, тогда $W = k \frac{r_A p}{\bar{R}T}$. Таким образом, скорость реакции первого порядка пропорциональна величине давления в первой степени ($W \sim p$).

Для реакции второго порядка (бимолекулярной)

$$W = \frac{dv_A}{d\tau} = k v_A v_B = k \frac{r_A p}{RT} \frac{r_B p}{RT} = k \frac{r_A r_B}{(\bar{RT})^2} p^2,$$

т. е. скорость реакции второго порядка пропорциональна величине давления в квадрате ($W \sim p^2$).

Для реакции третьего порядка:

$$W = \frac{dv_A}{d\tau} = k v_A v_B v_D = k \frac{r_A p}{RT} \frac{r_B p}{RT} \frac{r_D p}{RT} = k \frac{r_A r_B r_D}{(\bar{RT})^3} p^3$$

скорость реакции пропорциональна величине давления в кубе ($W \sim p^3$). Следовательно, для реакции i -го порядка:

$$W \sim p^i. \quad (1.61)$$

Если скорость реакции оценивать через относительную концентрацию $\left(r_i = \frac{v_i}{v}\right)$, как это часто делается в технических расчетах, то порядок реакции может не совпадать с показателем степени при p в формуле (1.61).

Оценим скорость реакции через относительную концентрацию. Запишем выражение для скорости реакции первого порядка:

$$W = \frac{dv_A}{d\tau} = k v_A.$$

Разделим левую и правую части этого равенства на концентрацию смеси:

$$W = \frac{d\left(\frac{v_A}{v}\right)}{d\tau} = k \frac{v_A}{v},$$

откуда $W = \frac{dr_A}{dr} = k r_A$, т. е. скорость мономолекулярной реакции, выраженной через относительную концентрацию, не зависит от давления в системе.

Запишем выражение для скорости реакции второго порядка:

$$W = \frac{dv_A}{d\tau} = k v_A v_B.$$

Разделив левую и правую части этого выражения на концентрацию смеси:

$$W = \frac{d\left(\frac{v_A}{v}\right)}{d\tau} = k \frac{v_A}{v} v_B$$

и учитывая, что $v_B = \frac{p_B}{RT}$, а $p_B = r_B p$, получим

$$W = \frac{dr_A}{dr} = k r_A r_B \frac{p}{RT},$$

т. е. скорость реакции второго порядка, выраженная через относительную концентрацию, пропорциональна давлению в первой степени.

Таким образом, скорость реакции, выраженной через относительную концентрацию, пропорциональна давлению в степени на единицу меньше порядка реакции:

$$W \sim p^{i-1}. \quad (1.62)$$

Зависимость скорости реакции от температуры (закон Аррениуса)

Запишем формулу (1.53), устанавливающую зависимость константы равновесия от температуры: $\frac{d}{dT} \ln k_v = \frac{Q}{RT^2}$. Для обратимых химических реакций, согласно (1.57), $k_v = \frac{k_1}{k}$, поэтому

$$\frac{d}{dT} \ln \frac{k_1}{k} = \frac{Q}{RT^2}, \text{ или } \frac{d}{dT} \ln k_1 - \frac{d}{dT} \ln k = \frac{Q}{RT^2}.$$

Шведский химик Аррениус выразил тепловой эффект реакции Q через энергию E_1 , каждую из которых связал с константами скорости реакции k_1 и k , так же как и константа равновесия k_v связана с Q , т. е. $\frac{d}{dT} \ln k_1 = \frac{E_1}{RT^2}$ и $\frac{d}{dT} \ln k = \frac{E}{RT^2}$.

Тогда, опуская индексы, запишем $d(\ln k) = \frac{E}{RT^2} dT$. Проинтегрировав левую и правую части равенства $\int_{k_0}^k d \ln k = \int_0^T \frac{E}{RT^2} dT$, получим $\ln \frac{k}{k_0} = -\frac{E}{RT}$, откуда

$$k = k_0 e^{-E/RT} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (1.63)$$

Выражение (1.63) называется *законом Аррениуса*, устанавливающим зависимость константы скорости реакции от температуры.

Учитывая это выражение, скорость реакции i -го порядка (1.56) со стехиометрическими коэффициентами компонентов будет иметь вид:

$$W = k_0 v^i e^{-E/RT}. \quad (1.64)$$

Физический смысл величин, входящих в формулу (1.64), поясним на примере бимолекулярной реакции. В бимолекулярной реакции участвуют две молекулы, частота их соударений должна быть связана со скоростью реакции.

Сомножитель k_0 в формуле (1.64) называется *предэкспоненциальным множителем*, или *коэффициентом накопления*, и характеризует общее число соударений молекул. Но не все столкновения молекул приводят к реакции, поэтому вводят понятие «энергия активации».

В формуле (1.64) E , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$ называют *энергией активации*, под которой понимают минимальное количество энергии поступа-

тельного движения, которой должна обладать пара молекул, чтобы прореагировать. Таким образом, число молекул, реагирующих за единицу времени в единице объема, должно определяться произведением числа столкнувшихся молекул и той доли от этого числа, которая обладает величиной энергии, равной или превышающей E . Доля молекул с энергией больше E определяется множителем $\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$.

Анализ формулы (1.64) показывает, что зависимость скорости реакции от концентрации линейная, а от температуры экспоненциальная. Таким образом, наибольшее влияние на скорость реакции оказывает температура.

Вычисление энергии активации

Энергию активации можно определить опытным путем или вычислить. Наиболее простой способ вычисления E по известным константам скорости реакции, протекающей при температуре T_1 : $k_{T_1} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_1}\right)$; для той же реакции, но протекающей при температуре T_2 : $k_{T_2} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_2}\right)$. Прологарифмируем данные выражения:

$$\ln k_{T_1} = \ln k_0 - \frac{E}{RT_1}, \quad (1.65)$$

$$\ln k_{T_2} = \ln k_0 - \frac{E}{RT_2}. \quad (1.66)$$

Вычтем из (1.66) выражение (1.65): $\ln k_{T_2} - \ln k_{T_1} = -\frac{E}{RT_2} + \frac{E}{RT_1}$.

Выражая из полученного равенства энергию активации E , запишем формулу для расчета энергии активации:

$$E = \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \bar{R} \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1}. \quad (1.67)$$

Порядок величин энергии активации и предэкспоненциального множителя при горении некоторых газов в воздухе приведен в табл. 1.7 [13].

Таблица 1.7

Кинетические константы горения некоторых газов в воздухе

Газ	Энергия активации E , Дж/моль	Предэкспоненциальный множитель k_0
Водород	129 800	$2,137 \cdot 10^{14}$
Метан	103 800	$5,6 \cdot 10^{12}$
Пропан	61 500	$4,2 \cdot 10^{11}$

Как следует из табл. 1.7, величина энергии активации, т.е. минимальное количество энергии поступательного движения, которой должна обладать пара молекул, чтобы прореагировать, составляет десятки или сотни тысяч Дж/моль.

Зависимость скорости реакции от изменения состава смеси при постоянном давлении

Относительные концентрации реагирующих веществ взаимосвязаны друг с другом, поскольку общее число молекул при заданном давлении постоянно. Если в исходной газовой смеси содержатся, например, три различных вещества, относительные мольные концентрации которых в смеси равны r_A, r_B и r_C , то очевидно, что $r_A + r_B + r_C = 1$. Если в следующий момент часть вещества прореагировала с образованием некоторого количества продуктов реакции, относительные мольные концентрации которых r_a и r_b , то опять $r_{A_1} + r_{B_1} + r_{C_1} + r_a + r_b = 1$. Это означает, что изменение относительного содержания одного вещества,

в том числе и инертного, неизбежно приводит к изменению относительных концентраций других веществ, входящих в смесь.

В газовой смеси, способной к горению, различают две части — горючее и окислитель — вне зависимости от количества веществ, входящих в состав обеих частей. Относительное содержание одной из частей смеси принимается обычно за основную характеристику реагирующей системы.

В теории горения за основную характеристику принимается относительное содержание кислорода в смеси, необходимого для полного сгорания (стехиометрического количества).

Рассмотрим бимолекулярную реакцию, в которой в качестве основной характеристики выступает вещество A . Для этой реакции $r_A + r_B = 1$, а $r_B = 1 - r_A$. Подставим это в формулу для скорости реакции $W = k r_A r_B \frac{p}{RT}$, записанную через относительную концентрацию, получим

$$W = k \frac{p}{RT} r_A (1 - r_A). \quad (1.68)$$

Согласно уравнению состояния идеального газа, $\frac{p}{RT} = \frac{\rho}{\mu_{\text{см}}}$.

Подставляя полученное равенство в (1.68), имеем

$$W = k \frac{\rho}{\mu_{\text{см}}} r_A (1 - r_A), \quad (1.69)$$

где $\mu_{\text{см}}$ — молекулярная масса смеси, согласно (1.11), равна $\mu_{\text{см}} = \mu_A r_A + \mu_B r_B$.

При изменении состава смеси ее молекулярная масса изменяется незначительно по сравнению с множителем $r_A (1 - r_A)$, который возрастает от нуля, проходит через максимум и снова стремится к нулю (рис. 1.3) [12]. Соответственно, изменяется и скорость реакции. Максимум скорости достигается при $r_A = r_B = 0,5$. Наличие в газовой системе третьего, но инертно-

го компонента качественно не изменит полученных результатов.

Пусть в качестве окислителя используется воздух. В воздухе, как известно, 21 % кислорода (по объему) и 79 % азота. Обозначим долю кислорода в воздухе $\varepsilon = 0,21$, а долю инертного газа — азота — $\beta = 0,79$. Тогда $r_A(\varepsilon + \beta) + r_B = 1$. Поскольку $(\varepsilon + \beta) = 1$, то $r_A + r_B = 1$, а $r_B = (1 - r_A)$. Скорость реакции в этом случае будет

$$W = k \frac{\rho}{\mu_{\text{см}}} r_A (\varepsilon + \beta) (1 - r_A), \text{ а т. к. инертный газ не реагирует, то}$$

$$W = k \frac{\rho}{\mu_{\text{см}}} r_A \varepsilon (1 - r_A).$$

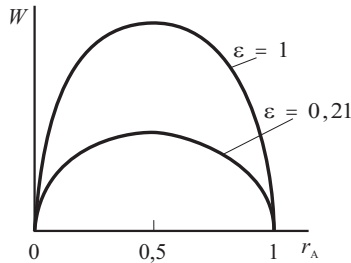


Рис. 1.3. Изменение скорости реакции в зависимости от мольной доли окислителя в смеси

В этом случае скорость реакции будет в ε раз меньше (рис. 1.3), чем при $\varepsilon = 1$. Но максимум скорости реакции будет также соответствовать условию $r_A = 0,5$. Следовательно, инертная примесь не изменит относительное содержание реагента, требуемого для получения максимального значения скорости. Инертная примесь понижает долю активного компонента в смеси, а значит, изменит стехиометрический состав, соответствующий химическому уравнению реакции (т. е. состав смеси, который требуется для полного завершения реакции).

Автокатализ в химических реакциях

Катализаторами в химических процессах называют вещества, которые приводят к значительному ускорению реакции, но при этом сами не расходуются. В некоторых химических реакциях такого рода катализирующие вещества возникают самопроизвольно. Такие реакции называют *автокаталитическими*. При протекании автокаталитических реакций предполагается, что исходное вещество превращается в конечный продукт не сразу, а посредством образования очень активных промежуточных продуктов, которые сравнительно легко вступают в дальнейшие соединения. В результате чего получается конечный продукт реакции и одновременно некоторое новое число активных промежуточных продуктов, которые вновь могут вступать в реакцию. Нарастающее самопроизвольное генерирование активных частиц приводит к резкому возрастанию скорости химической реакции (к взрыву всей реагирующей смеси). Последовательные повторения определенных циклов реакции с регенерацией активного продукта называются *цепными реакциями*. Цепная реакция после начального возбуждения повторяется затем несколько раз, не требуя дополнительной затраты энергии.

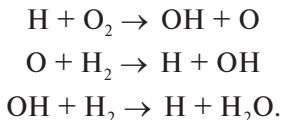
Цепные реакции. Рассмотрим реакцию водорода (H_2) и хлора (Cl_2). Если смесь, состоящую из равных объемных долей водорода и хлора, подвергнуть световому воздействию, то начнется реакция, уравнение которой следующее: $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$. Но в действительности реакция протекает не так. Согласно [14], стартовая реакция связана со световой энергией. Поглощенный квант энергии возбуждает молекулу хлора, которая распадается на два атома: $Cl_2 + h\nu \rightarrow Cl + Cl$. После этого атомы хлора, являющиеся активными промежуточными образованиями, участвуют в длинной цепи последовательных реакций, в которых происходит непрерывное чередование атомов хлора и атомов водорода:

- первая цепь реакции: $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$
 $\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl};$
- вторая цепь реакции: $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$
 $\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$ и т. д.

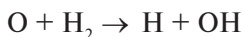
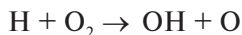
Обрыв цепи происходит, если атомы хлора сталкиваются между собой: $\text{Cl} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$ или атом водорода соединяется с атомом хлора: $\text{H} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCl}$.

Для обрыва цепных реакций используют различные способы. Например, реакция горения бензина в поршневых двигателях внутреннего сгорания также является цепной. В бензин добавляют соединения свинца, тонкая пыль которого способствует обрыву реакции, таким образом предотвращается детонация в цилиндре двигателя.

Разветвленные цепные реакции. Другой тип — разветвленные цепные реакции, идущие с очень большими скоростями. Примером такой реакции является соединение водорода с кислородом (смесь кислорода с водородом называется *гремучей смесью*): $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. Действительный ход процесса не подчиняется этому уравнению. Согласно [11], взаимодействие водорода с каким-либо «ударным партнером» (Y), в качестве которого может быть накалившее тело, электрическая искра, приводит к термической диссоциации молекулы водорода и образованию атомарного водорода: $\text{H}_2 + \text{Y} \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{Y}$. Атом водорода вступает в реакцию с молекулой кислорода. В результате получается атом кислорода и гидроксильная группа, которая вступает в реакцию с молекулой водорода. Первый цикл реакции:



Второй цикл:



и т. д. до тех пор, пока не произойдет обрыв цепи $\text{H} + \text{H} + \text{Y} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Y}$.

Таким образом, в реакциях с разветвленной цепью каждая элементарная реакция поставляет более чем один активный элемент (в приведенной реакции это H , O и OH). Количество этих активных элементов со временем непрерывно увеличивается, а вместе с этим растет и скорость реакции. Процесс становится самоускоряющимся, подобно лавинному процессу. Именно такого рода реакции характерны для взрывчатых веществ. Цепные реакции, связанные с прогрессивным увеличением числа активных центров реакции, называются *реакциями с разветвляющимися цепями*.

Характер изменения скорости подобных реакций во времени показан на рис. 1.4 [12]. Величина τ_i соответствует индукционному периоду, т. е. времени, в течение которого накапливается начальный активный элемент. В рассмотренной реакции с гремучей смесью это время накопления атомарного водорода.

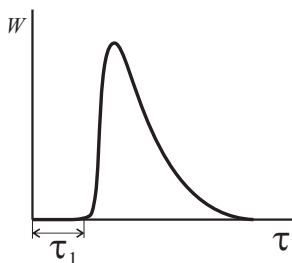


Рис. 1.4. Характер изменения скорости цепной реакции

Процесс зарождения начальных активных центров реакции называется *автогенезисом*. Неограниченному возрастанию ато-

мов водорода, а следовательно, и скорости реакции, препятствует процесс обрыва цепи, т. е. рекомбинация атомов водорода в молекулу. После почти мгновенного возрастания скорость реакции начинает уменьшаться, т. к. концентрация реагирующих веществ непрерывно снижается и, соответственно, сокращается содержание активных центров в системе. Уменьшение активных элементов происходит несколько медленнее, чем их накопление в начале процесса, поэтому кривая затухания реакции более пологая (рис. 1.4) по сравнению с взрывным характером кривой развития реакции.

Примеры решения задач по теме «Элементы химической кинетики»

Пример 1. В помещении объемом воздуха 100 м^3 произошло истечение 10 кг метана (CH_4). В результате короткого замыкания в проводах возникла искра, температура которой составила 535°C . Определить начальную скорость реакции горения метана [5, с. 31].

Решение. Скорость реакции определяем по формуле (1.64) $W = k_0 v^i e^{-E/RT}$. В этой формуле, согласно данным табл. 1.7, значения кинетических констант: $k_0 = 5,6 \cdot 10^{12} \text{ 1/с}$, $E = 103\,800 \text{ Дж/моль}$.

Мольная концентрация, формула (1.16):

$$v = \frac{N}{V}.$$

Количество молей метана:

$$N = \frac{M}{\mu} = \frac{10}{0,016} = 625 \text{ моль}.$$

Следовательно, концентрация метана в воздухе:

$$v = \frac{N}{V} = \frac{625}{100} = 6,25 \text{ моль/м}^3.$$

Реакция горения второго порядка: $i = 2$. Скорость реакции (начальная) будет равна:

$$W = k_0 v^i e^{-E/RT} = 5,6 \cdot 10^{12} \cdot 6,25^2 \cdot e^{\frac{-103\,800}{8,314 \cdot 808}} = 44,6 \cdot 10^6 \text{ моль/}(\text{м}^3 \cdot \text{с}).$$

Пример 2. Константа скорости некоторой реакции при температуре 20 °С равна 0,3 моль/с, при температуре 50 °С равна 0,4 моль/с. Определить энергию активации и рассчитать скорость реакции при температуре 300 °С, приняв значение $v^i = 1$ [5, с. 31–32].

Решение. Для расчета энергии активации при температуре 30 °С воспользуемся формулой (1.67):

$$E = \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} = \ln \frac{0,4}{0,3} 8,314 \frac{293 \cdot 323}{323 - 293} = 7\,554 \text{ Дж/моль}.$$

Скорость реакции определим по формуле (1.64): $W = k_0 v^i e^{-E/RT_3}$.

По известной величине константы скорости реакции $k = k_0 e^{-E/RT_2}$ при температуре 20 °С вычислим предэкспоненциальный множитель (коэффициент накопления) k_0 :

$$k_0 = \frac{k_{20}}{e^{-E/RT_2}} = \frac{0,3}{e^{-7\,554/8,314 \cdot 293}} = 6,7.$$

Подставим значение k_0 в формулу скорости реакции, получим

$$W = k_0 v^i e^{-E/RT_3} = 6,7 \cdot 1 \cdot e^{-7\,554/8,314 \cdot 573} = 1,37 \text{ моль/}(\text{м}^3 \cdot \text{с}).$$

Пример 3. При температуре 180 °С и давлении 2 бара в сосуде протекает реакция диссоциации: $2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$. Мольные доли компонентов равны: $r_{\text{CO}_2} = 40\%$, $r_{\text{CO}} = 40\%$, $r_{\text{O}_2} = 20\%$. Опре-

делить константу равновесия. Элементы реакции считать идеальными газами.

Решение. Константу равновесия определим через парциальные давления реагентов (1.60):

$$K_v = \frac{p_A^{N_1} \cdot p_B^{N_2} \dots (\bar{R}T)^{\Delta N}}{p_{A_1}^{N_1'} \cdot p_{B_1}^{N_2'} \dots}$$

Для условия данной задачи формула будет иметь вид:

$$K_v = \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}} (\bar{R}T)^{\Delta N},$$

где $\Delta N = N_{\text{прод}} - N_{\text{исх}}$ — разница между числом молей продуктов реакции и исходного вещества: $\Delta N = 3 - 2 = 1$.

Для определения парциальных давлений компонентов воспользуемся формулой (1.14): $p_i = r_i p$. Согласно этому выражению:

$$P_{\text{CO}_2} = 2 \cdot 0,4 = 0,8 \text{ бар}, P_{\text{CO}} = 2 \cdot 0,4 = 0,8 \text{ бар}, P_{\text{O}_2} = 2 \cdot 0,2 = 0,4 \text{ бар}.$$

Константа равновесия:

$$K_v = \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}} (\bar{R}T)^{\Delta N} = \frac{0,8^2}{0,8^2 \cdot 0,2} (8,314 \cdot 453)^1 = 18\,831,2.$$

Контрольные вопросы по теме «Элементы химической кинетики»

1. Поясните физический смысл величин, входящих в формулу скорости реакции.
2. Сформулируйте физический смысл закона действующих масс.
3. Влияет ли давление на скорость реакции? Если влияет, то как?
4. Как влияет температура на скорость реакции?
5. Какова роль инертной примеси в процессе горения?

2. Основы тепловой теории горения и взрыва

Особенностью процессов горения является своеобразный характер возникновения горения путем резкого перехода от медленной, почти незаметной реакции к быстрому реагированию, воспринимаемому как вспышка или взрыв, характеризующийся появлением пламени. Обычно это признак цепного характера реакции. Однако и при обычном разогреве системы в силу закона Аррениуса процесс может самопроизвольно ускоряться и качественно давать тот же эффект резкого перехода от почти незаметной реакции к крайне быстрому взрывному превращению.

Разогрев газовой системы, приводя к интенсификации чисто термического возбуждения реакции, не исключает и интенсификацию цепного реагирования, т. к. при увеличении температуры возрастает число активных начальных центров в системе. Возможно и обратное явление, когда реакция, начавшаяся при низкой температуре как автокаталитическая (цепная), в силу прогрессивного разогрева системы интенсифицирует затем обычный процесс термической активации, и реакция из цепной переходит в чисто тепловую.

Такая взаимосвязь и качественные переходы одного типа реакции в другой характерны для процесса горения. Поэтому будем рассматривать теорию теплового воспламенения, которая позволяет объяснить многие особенности явления горения без привлечения для этого представлений о цепном реагировании.

2.1. Самовоспламенение (взрыв) химически однородной гомогенной смеси

Два способа воспламенения. Для того чтобы горючая смесь загорелась, ее нужно воспламенить (зажечь). Это можно сделать двумя способами.

Первый способ заключается в том, что холодная смесь зажигается в одной точке пространства посредством, например, зажженной спички (искры) или накаливаемого тела, а дальнейшее воспламенение всего объема происходит самопроизвольно с определенной скоростью распространения зоны горения. Этот способ зажигания называется *вынужденным*.

Второй способ заключается в том, что смесь целиком доводится до такой температуры, при которой самостоятельно, без внешнего воздействия, самовоспламеняется (взрывается). Этот способ зажигания называется *самовоспламенением*.

Характеристики процессов зажигания и самовоспламенения различны, но в их основе лежит общий тепловой фактор.

Общее условие самовоспламенения. Явление самовоспламенения или взрыва газовой смеси связано с очень быстрым ускорением химической реакции, т. е. увеличением скорости реакции (W). Скорость химической реакции i -го порядка, согласно (1.64), выражается формулой $W = k_0 v^i e^{-\frac{E}{RT}}$. Поэтому общим условием воспламенения является выражение

$$\frac{dW}{dt} > 0. \quad (2.1)$$

Выясним, может ли ускоряться реакция при ее протекании в изотермических условиях.

Если температура в ходе реакции не изменяется, то скорость реакции определяется только величиной концентрации реагирующих веществ. В ходе реакции концентрация реагирующего

вещества уменьшается, поэтому $\frac{dW}{d\tau} < 0$. Таким образом, изотермическая реакция является реакцией не ускоряющейся, а значит, взрывной быть не может.

Адиабатические условия реакции. Выясним, может ли реакция, протекающая при адиабатических условиях, быть взрывной.

Рассмотрим адиабатную систему, в которой протекает реакция при постоянном давлении. Тепловой эффект реакции известен (q , Дж/моль). Требуется выяснить: достаточно ли одних адиабатных условий, чтобы реакция носила взрывной характер.

Введем понятие *глубины протекания реакции* (γ). До начала реакции $\gamma = 0$. По завершении реакции $\gamma = 1$. Таким образом, скорость реакции $W = \psi(\gamma, T)$. Продифференцируем по времени данное выражение:

$$\frac{dW}{d\tau} = \frac{\partial W}{\partial \gamma} \frac{d\gamma}{d\tau} + \frac{\partial W}{\partial T} \frac{dT}{d\tau}. \quad (2.2)$$

Выясним смысл каждого слагаемого, входящего в данное выражение. При $p = \text{const}$ тепловой эффект реакции можно выразить через разность температур ($q = \mu c_p dT$) или глубину протекания реакции ($q = q d\gamma$): $\mu c_p dT = q d\gamma$. Разделим левую и правую части этого выражения на $d\tau$, получим $\mu c_p \frac{dT}{d\tau} = q \frac{d\gamma}{d\tau}$. Поскольку $\frac{d\gamma}{d\tau} = W$, то

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{q}{\mu c_p} W. \quad (2.3)$$

Учитывая это, выражение (2.2) примет вид:

$$\frac{dW}{d\tau} = W \frac{\partial W}{\partial \gamma} + \frac{q}{\mu c_p} W \frac{\partial W}{\partial T} = W \left(\frac{\partial W}{\partial \gamma} + \frac{q}{\mu c_p} \frac{\partial W}{\partial T} \right). \quad (2.4)$$

Реакция ускоряется, если $\frac{dW}{dt} > 0$, но $\frac{\partial W}{\partial \gamma}$ всегда меньше нуля, а $\frac{\partial W}{\partial T}$ всегда больше нуля. Следовательно, чтобы реакция ускорялась, необходимо, чтобы $\left| \frac{q}{\mu c_p} \frac{\partial W}{\partial T} \right| > \left| \frac{\partial W}{\partial \gamma} \right|$. Физически это

неравенство показывает, что при адиабатических условиях увеличение скорости реакции за счет повышения температуры должно соответствующим образом компенсировать неизбежное уменьшение скорости реакции путем уменьшения концентрации реагирующих веществ. Вследствие этого, чтобы реакция носила взрывной характер, одних адиабатных условий ее протекания недостаточно, необходимо, чтобы скорость реакции повышалась интенсивнее из-за роста температуры, которая, в свою очередь, зависит от концентрации горючего вещества.

Связь температуры и концентрации вещества в ходе реакции при адиабатических условиях. В процессе горения выделяется теплота, которая частично отводится в окружающую среду, а частично идет на разогрев системы, так что температура в системе прогрессивно возрастает, тогда как концентрация реагирующего вещества непрерывно уменьшается.

Между температурой и концентрацией исчезающего вещества имеется связь, конкретная форма которой зависит от условий теплоотвода. Найдем эту связь для адиабатных условий.

Рассмотрим систему, адиабатически изолированную от окружающей среды. Начальная температура в системе — T_0 , а начальная концентрация реагирующего вещества — v_0 . Тепловой эффект реакции при реагировании 1 моля вещества q , Дж/моль. Необходимо установить зависимость между температурой реакции и концентрацией исчезающего вещества.

Обозначим концентрацию реагента в ходе реакции через v . Тогда объемную плотность теплового потока q_v , Дж/м³, выделяющуюся в ходе реакции, можно определить как $q_v = q(v_0 - v)$

или через объемную теплоемкость: $q_v = c_v^1(T - T_0)$. Приравнивая эти формулы, имеем

$$q(v_0 - v) = c_v^1(T - T_0). \quad (2.5)$$

При полном сгорании концентрация исходного вещества будет равна нулю ($v = 0$), а температура приобретет конечное значение $T = T_k$:

$$q(v_0 - 0) = c_v^1(T_k - T_0). \quad (2.6)$$

Выразим из формулы (2.6) $\frac{c_v^1}{q} = \frac{v_0}{T_k - T_0}$ и подставим в (2.5). Тогда

$$\frac{v_0 - v}{T - T_0} = \frac{v_0}{T_k - T_0}.$$

Откуда получим формулу связи концентрации исчезающего вещества (v) с температурой (T):

$$v = v_0 \frac{T_k - T}{T_k - T_0}. \quad (2.7)$$

Из формулы (2.7) следует, что с повышением температуры (T) концентрация горючего вещества уменьшается.

Изменение температуры реакционной среды и скорости реакции со временем при адиабатных условиях. Используя выражение (2.7), найдем характер изменения температуры реакционной среды и скорости реакции со временем.

Продифференцируем по времени выражение (2.7):

$$\frac{dv}{d\tau} = - \frac{v_0}{T_k - T_0} \frac{dT}{d\tau}, \quad (2.8)$$

т. к. $-\frac{dv}{d\tau} = W$ (знак минус означает уменьшение концентрации), то

$$W = \frac{v_0}{T_k - T_0} \frac{dT}{d\tau}. \quad (2.9)$$

С другой стороны, согласно (1.64): $W = k_0 v^i e^{-E/\bar{R}T}$. Подставим это значение в (2.9), получим $k_0 v^i e^{-E/\bar{R}T} = \frac{v_0}{T_k - T_0} \frac{dT}{d\tau}$. Откуда

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{k_0 v^i}{v_0} (T_k - T_0) e^{-E/\bar{R}T}. \quad (2.10)$$

Подставим в (2.10) значение концентрации v согласно (2.7), тогда

$$\frac{dT}{d\tau} = k_0 v_0^{i-1} \left(\frac{T_k - T}{T_k - T_0} \right)^i (T_k - T_0) e^{-E/\bar{R}T}. \quad (2.11)$$

Учитывая, что $k_0 v_0^{i-1} e^{-E/\bar{R}T} = W$, формулу (2.11) можно записать в виде

$$\frac{dT}{d\tau} = W \left(\frac{T_k - T}{T_k - T_0} \right)^i (T_k - T_0). \quad (2.12)$$

Согласно (2.12), если $\frac{dT}{d\tau}$ возрастает, то скорость реакции увеличивается. Когда температура среды (T) становится равной температуре воспламенения (T_B), скорость реакции, достигнув своего максимума $\left(W = W_{\max}, \frac{dW}{d\tau} = 0 \right)$, начнет уменьшаться.

На рис. 2.1 [12] приведены две кривые: кривая (1) иллюстрирует ход скорости реакции для изотермических условий, при которых скорость имеет максимум в начале процесса; кривая (2) соответствует адиабатическим условиям и показывает с самого начала быстрый рост скорости реакции под действием возрастающей температуры $\left(\frac{dT}{d\tau} > 0 \right)$. По мере уменьшения концентрации исходного вещества скорость реакции со временем замедляется, и ее значение стремится к нулю. Граница перехода реакции от взрывного характера к невзрывному определяется условием $\frac{dW}{d\tau} = 0$.

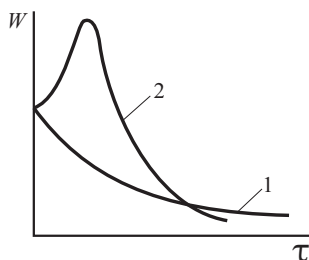


Рис. 2.1. Изменение скорости реакции во времени при изотермических (1) и адиабатических (2) условиях

Система дифференциальных уравнений для анализа процесса горения. Как известно, скорость химической реакции зависит от состава смеси и температуры. При горении выделяющаяся теплота частично отводится в окружающую среду, что приводит к возникновению поля температур в объеме горящей смеси. Различие температур приводит к неодинаковости скоростей реагирования в разных точках пространства и возникновению полей концентраций. Вследствие этого в системе возникают процессы переноса теплоты и вещества (процессы тепло- и массообмена). Поэтому для анализа процессов горения необходимо прибегнуть к решению системы двух дифференциальных уравнений [14]:

- уравнения теплопроводности:

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial \tau} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + q k_0 v^i e^{-\frac{E}{RT}}; \quad (2.13)$$

- уравнения массопереноса (диффузии):

$$\frac{\partial v}{\partial \tau} = D \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) - k_0 v^i e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (2.14)$$

Решить эти уравнения точно очень сложно, поэтому задачу решают приближенно. Например, пренебрегают изменением температуры или концентрации во времени или пренебрегают

наличием и полей температур, и полей концентраций, считая, что ни температура, ни концентрация по координатам системы не изменяются.

Процесс самовоспламенения (по Семенову)

Рассмотрим некоторый объем (V) горючей смеси (рис. 2.2), находящийся в емкости, стенки которой имеют температуру T_c . Площадь поверхности емкости — F . Полагаем, что до момента воспламенения концентрация исходного вещества (v_0) остается неизменной. Задача решается в предположении, что в ходе реакции отсутствуют и поля температур, и поля концентраций. Требуется выяснить условия, при которых произойдет самовоспламенение, и получить формулу для оценки температуры самовоспламенения.

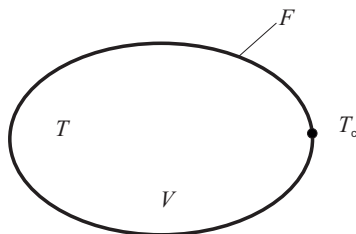


Рис. 2.2. К задаче процесса самовоспламенения (по Семенову)

Поскольку внутри сосуда отсутствуют поля температур и концентраций, то нет необходимости решать уравнения (2.13) и (2.14). Вместо этого Семенов [12] предложил подойти к решению задачи с физических позиций.

В результате реакции выделяется теплота Q_1 . Запишем формулу для расчета этого теплового потока:

$$Q_1 = qWV, \text{ Вт}, \quad (2.15)$$

где q , Дж/моль — тепловой эффект реакции, W — скорость реакции. Выделяемая теплота отводится к стенкам емкости в процессе теплоотдачи. Отводимую теплоту (Q_2) можно рассчитать по формуле:

$$Q_2 = \alpha(T - T_c)F, \text{ Вт}, \quad (2.16)$$

где α — коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·К); T — температура горючей смеси в емкости.

Для того чтобы выяснить, при каких условиях произойдет самовоспламенение, воспользуемся рис. 2.3.

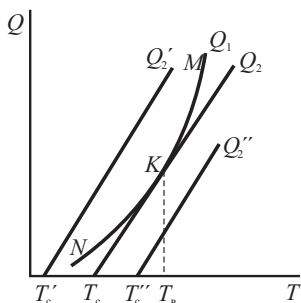


Рис. 2.3. Условие самовоспламенения — равенство выделяемой (Q_1) и отводимой (Q_2) теплоты

Система прямых (рис. 2.3) соответствует тепловым потокам (Q_2), отводимым к стенкам сосуда, начальная температура стенок которого может быть различной. Кривая (Q_1) характеризует тепловой поток, выделяющейся при протекании реакции. При постоянном повышении температуры стенки от T_c до T_c' и при неизменной величине коэффициента теплоотдачи отводимый тепловой поток увеличивается (прямая Q_2 перемещается вправо параллельно самой себе). До тех пор, пока выделяемая теплота меньше, чем теплота отводимая ($Q_1 < Q_2'$), скорость реакции прогрессивно уменьшается. В случае, когда $Q_1 > Q_2''$,

в системе непрерывно будет повышаться температура, скорость реакции будет быстро увеличиваться, и произойдет взрыв. Переход от ограниченного роста температуры к неограниченному характеризуется условиями средней для Q_2 кривой. Сначала (участок NK) количество выделяемой теплоты будет больше, чем отводимой, поэтому происходит возрастание температуры до величины T_b . При достижении температуры T_b наступает равновесие между отводимой и выделяемой в результате реакции теплотой ($Q_1 = Q_2$). Равновесие неустойчивое, т. к. небольшое уменьшение отводимой теплоты к стенкам сосуда приведет к тому, что Q_1 (участок KM) будет больше, чем Q_2 . Условие воспламенения системы характеризуется условием касания кривой тепловыделения Q_1 и прямой теплоотвода Q_2 . В этой точке имеют место равенства

$$Q_1 = Q_2 \text{ и } \frac{dQ_1}{dT_b} = \frac{dQ_2}{dT_b}. \quad (2.17)$$

Выражения (2.17) являются условиями самовоспламенения и однозначно определяют температуру самовоспламенения T_b . Температура самовоспламенения — минимальная температура, до которой необходимо нагреть горючую смесь, чтобы процесс горения начался самопроизвольно.

Температура самовоспламенения T_b определяется чаще всего экспериментально, но сделать это достаточно трудно ввиду больших скоростей изменения температуры внутри сосуда. Поэтому температурой самовоспламенения (взрыва) принято считать ту наименьшую температуру стенки сосуда, при которой в данных условиях произошел процесс самовоспламенения (взрыва).

Для нахождения температуры самовоспламенения воспользуемся условием (2.17): $qWV = \alpha(T_b - T_c)F$. Подставляя в это равенство выражение для скорости реакции (1.64), имеем

$$qVk_0 v^i e^{-E/\bar{R}T_b} = \alpha(T_b - T_c)F. \quad (2.18)$$

Продифференцируем левую и правую части уравнения (2.18) по температуре (T_B): $\frac{d}{dT_B} (qV k_0 v^i e^{-E/\bar{R}T_B}) = \frac{d}{dT_B} [\alpha (T_B - T_c) F]$, получим

$$qV k_0 v^i \frac{E}{RT_B^2} e^{-E/\bar{R}T_B} = \alpha F. \quad (2.19)$$

Разделив выражение (2.18) на (2.19), имеем $\bar{R}T_B^2 - ET_B + ET_c = 0$.

Решая это квадратное уравнение, найдем температуру самовоспламенения:

$$T_B = \frac{E}{2\bar{R}} \pm \sqrt{\left(\frac{E}{2\bar{R}}\right)^2 - \frac{ET_c}{\bar{R}}}. \quad (2.20)$$

В формуле (2.20) следует брать знак минус, т. к. знак плюс дает физически неверный результат (значение T_B получается неправдоподобно высоким):

$$T_B = \frac{E}{2\bar{R}} - \sqrt{\left(\frac{E}{2\bar{R}}\right)^2 - \frac{ET_c}{\bar{R}}}, \quad (2.21)$$

или

$$T_B = \frac{E}{2\bar{R}} - \frac{E}{2\bar{R}} \sqrt{1 - 4\bar{R} \frac{T_c}{E}}. \quad (2.22)$$

Величина энергии активации значительно больше величины температуры стенки ($E \approx 10^5$, а $T_c \approx 10^3$), поэтому, разложив подкоренное выражение (2.22) по $\frac{T_c}{E}$:

$$T_B = \frac{E}{2\bar{R}} - \frac{E}{2\bar{R}} \left[1 - \frac{2\bar{R}T_c}{E} - \frac{2\bar{R}^2T_c^2}{E^2} + \dots \right]$$

и ограничиваясь вторым порядком, получаем формулу для расчета температуры самовоспламенения (взрыва):

$$T_B = T_c + \frac{\bar{R}T_c^2}{E}. \quad (2.23)$$

Выражение (2.23) (в дальнейшем будем называть формулой Семенова) показывает, что величина температуры самовоспламенения незначительно отличается от температуры стенки. Так, если $E = 1,5 \cdot 10^5 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$, $\bar{R} = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$, $T_c = 10^3 \text{ К}$, то $T_v - T_c \approx 55$.

Этот расчет показывает, что использование вместо T_v приближенной величины T_c в ряде случаев не влечет за собой большой ошибки.

Теория теплового самовоспламенения (по Франк-Каменецкому)

В емкости, характерный размер которой r_0 (например, радиус цилиндрической емкости), находится горючая смесь. Температура стенок емкости T_c (рис. 2.4). Смесь неподвижна. Температура при протекании реакции в данной емкости изменяется только по координатам, а во времени не изменяется, т. е. задача стационарная $\left(\frac{\partial T}{\partial \tau} = 0 \right)$. Требуется найти температуру самовоспламенения (T_v) горючей смеси.

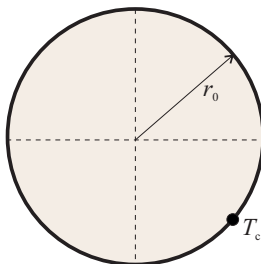


Рис. 2.4. К задаче самовоспламенения (по Франк-Каменецкому)

При решении этой задачи сделаны следующие допущения [15]:

- скорость горения зависит от температуры сильнее, чем от всех других параметров;
- тепловой эффект реакции велик;
- теплота в сосуде передается только теплопроводностью, перенос теплоты конвекцией и излучением не происходит;
- диффузия внутри сосуда отсутствует;
- теплофизические параметры: коэффициент теплопроводности (λ), теплоемкость (c_p), коэффициент температуропроводности (a) не зависят от температуры.

Для нахождения температуры самовоспламенения запишем дифференциальное уравнение теплопроводности (2.13):

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial \tau} = \lambda \nabla^2 T + q k_0 v^i e^{-E/\bar{R}T}.$$

Поскольку задача стационарная $\left(\frac{\partial T}{\partial \tau} = 0\right)$, то уравнение теплопроводности (2.13) упростится: $0 = \lambda \nabla^2 T + q k_0 v^i e^{-E/\bar{R}T}$. Здесь $\nabla^2 T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$.

Введем понятие избыточной температуры $\vartheta = T - T_c$ (температуру отсчитываем не от нулевого значения, а от температуры стенки), тогда $T = T_c + \vartheta$. В символах избыточной температуры и для стационарных условий уравнение (2.13) будет иметь вид:

$$\lambda \nabla^2 \vartheta + q k_0 v^i e^{-E/\bar{R}(T_c + \vartheta)} = 0. \quad (2.24)$$

Показатель экспоненты $\frac{E}{\bar{R}(T_c + \vartheta)}$ в формуле (2.24) можно преобразовать следующим образом: $\frac{E}{\bar{R}(T_c + \vartheta)} = \frac{E}{\bar{R}T_c} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\vartheta}{T_c}}$. По-

скольку $\frac{\vartheta}{T_c} \ll 1$, то $\frac{1}{1 + \frac{\vartheta}{T_c}} \approx 1 - \frac{\vartheta}{T_c}$.

$$\begin{aligned} \text{Тогда } \frac{E}{\bar{R}(T_c + \vartheta)} &= \frac{E}{\bar{R}T_c} \left(1 - \frac{\vartheta}{T_c} \right) = \frac{E}{\bar{R}T_c} - \frac{E}{\bar{R}T_c^2} \vartheta, \text{ а} \\ e^{-E/\bar{R}(T_c + \vartheta)} &= e^{\frac{E}{\bar{R}T_c}} \cdot e^{\frac{E\vartheta}{\bar{R}T_c^2}}. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Подставим полученное (2.25) выражение в (2.24), получим $\lambda \nabla^2 \vartheta + q k_0 v^i e^{-E/\bar{R}T_c} \cdot e^{E\vartheta/\bar{R}T_c^2} = 0$.

В этом уравнении $\nabla^2 \vartheta = \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2}$. Учитывая это, дифференциальное уравнение теплопроводности для данной задачи будет иметь вид:

$$\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2} = -\frac{q}{\lambda} k_0 v^i e^{-E/\bar{R}T_c} \cdot e^{E\vartheta/\bar{R}T_c^2}. \quad (2.26)$$

Обозначим $k_0 v^i = A$ и подставим в (2.26):

$$\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2} = -A \frac{q}{\lambda} e^{-E/\bar{R}T_c} \cdot e^{E\vartheta/\bar{R}T_c^2}. \quad (2.27)$$

Приведем уравнение (2.27) к безразмерному виду методом масштабных преобразований. Этот метод заключается в том, что для каждой размерной величины (в нашей задаче это координаты x, y, z и избыточная температура ϑ) вводится масштаб. Отношение размерной величины к выбранному для нее масштабу есть безразмерная величина. Для координат в качестве масштаба возьмем радиус емкости, в которой находится горячая смесь, а для избыточной температуры — сомножитель $\frac{\bar{R}T_c^2}{E}$,

который имеет размерность в градусах. Тогда $\frac{x}{r_0} = X, \frac{y}{r_0} = Y, \frac{z}{r_0} = Z$,

$\frac{\vartheta}{\frac{\bar{R}T_c^2}{E}} = \theta$, где X, Y и Z — безразмерные координаты, а θ — безразмерная температура. Тогда $x = r_0 X, y = r_0 Y, z = r_0 Z, \vartheta = \theta \frac{\bar{R}T_c^2}{E}$.

Подставим эти выражения в (2.27):

$$\frac{\partial^2 \left(\frac{RT_c^2}{E} \theta \right)}{\partial (r_0 X)^2} + \frac{\partial^2 \left(\frac{RT_c^2}{E} \theta \right)}{\partial (r_0 Y)^2} + \frac{\partial^2 \left(\frac{RT_c^2}{E} \theta \right)}{\partial (r_0 Z)^2} = -A \frac{q}{\lambda} e^{-\frac{E}{RT_c}} \cdot e^{\frac{E}{RT_c^2} \cdot \frac{\bar{RT}_c^2}{E} \theta}.$$

Вынесем постоянные величины из-под знака дифференциала в числителе и знаменателе, получим

$$\frac{\bar{RT}_c^2}{r_0^2 E} \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial Z^2} \right) = -A \frac{q}{\lambda} e^{-\frac{E}{RT_c}} \cdot e^{\theta}. \quad (2.28)$$

Обозначим

$$\delta = A \frac{q}{\lambda} r_0^2 \frac{E}{\bar{RT}_c^2} \cdot e^{-\frac{E}{RT_c}} = k_0 v^i \frac{q}{\lambda} r_0^2 \frac{E}{\bar{RT}_c^2} \cdot e^{-\frac{E}{RT_c}}. \quad (2.29)$$

Назовем δ *критерием теплового взрыва*. Понимать это надо так: если при подстановке значений всех параметров, определяющих δ , получится значение меньше некоторой критической величины ($\delta < \delta_{кр}$), то воспламенения не будет; при $\delta \geq \delta_{кр}$ произойдет самовоспламенение. Из формулы (2.29) следует, что тепловой эффект реакции q и радиус емкости r_0 , в которой происходит реакция, являются важными факторами, определяющими развитие реакции до взрыва.

С введением критерия теплового взрыва уравнение (2.28) запишется так:

$$\left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} \right) = -\delta \cdot e^{\theta}. \quad (2.30)$$

Для плоского сосуда, когда температура изменяется только по одной координате x , уравнение (2.30) будет иметь вид:

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial X^2} = -\delta e^{\theta}, \quad (2.31)$$

т. е. безразмерная температура является функцией только координаты X и критерия теплового взрыва: $\theta = f(X, \delta)$. Решим

уравнение (2.31), используя следующие граничные условия: при $X = 0$ в силу симметрии задачи температура в центре сосуда максимальная, следовательно, $\frac{\partial \theta}{\partial X} = 0$; при $X = 1$ (т. е. $x = r_0$) $\theta = 0$ (т. е. $T - T_c = 0$).

Решения уравнения (2.31) возможны лишь до известного значения параметра $\delta = \delta_{кр}$. При $\delta > \delta_{кр}$ условие стационарности процесса нарушается, т. к. температура среды прогрессивно возрастает, и происходит самовоспламенение смеси. Поэтому условие $\delta = \delta_{кр}$ будет определять существование стационарного течения реакции.

Таким образом, чтобы найти условия воспламенения, необходимо знать величину критического значения $\delta_{кр}$. Величина $\delta_{кр}$ зависит от многих параметров, основными из которых являются размер емкости и температура ее стенок. Очевидно, что для емкостей разной формы величина $\delta_{кр}$ будет различная.

Решение уравнения (2.31) для бесконечного (по осям u и z) плоского сосуда позволило автору [15] получить значение $\delta_{кр} = 0,88$. Соответственно, максимальная безразмерная температура в середине сосуда равна $\theta_{\max} = 1,2$. Следовательно, температуру самовоспламенения (взрыва) в плоском сосуда можно определить выражением $\theta = \theta_{\max} \frac{\bar{R}T_c^2}{E}$ или $(T_B - T_c) = 1,2 \frac{\bar{R}T_c^2}{E}$, откуда температура самовоспламенения (взрыва):

$$T_B = T_c + 1,2 \frac{\bar{R}T_c^2}{E}. \quad (2.32)$$

Сравнивая полученное выражение для расчета температуры самовоспламенения с формулой Семенова (2.23), констатируем, что величина $(T_B - T_c)$ в обеих формулах оказывается порядка $\frac{\bar{R}T_c^2}{E}$.

Аналогичные расчеты для емкостей цилиндрической и сферической формы приводят к следующим величинам $\delta_{кр}$ [15]:

- для цилиндрического сосуда бесконечной длины $\delta_{кр} = 2$, $\theta_{max} = 1,39$, температура взрыва (самовоспламенения):

$$T_b = T_c + 1,39 \frac{RT_c^2}{E}; \quad (2.33)$$

- для сферического сосуда $\delta_{кр} = 3,32$, $\theta_{max} = 1,61$, температура взрыва:

$$T_b = T_c + 1,61 \frac{RT_c^2}{E}. \quad (2.34)$$

Границы самовоспламенения. Для каждой горючей смеси, характеризующейся определенным начальным давлением и составом, имеется свое значение температуры самовоспламенения (T_b) [12]. Это значит, что существует целая система предельных состояний, определяющих области, где самовоспламенение (взрыв) может возникнуть и где не возникает. Границы таких областей называются *взрывными границами, взрывными пределами, или границами самовоспламенения*.

Найдем связь между температурой и давлением, при которых происходит процесс самовоспламенения. Для этого воспользуемся условием (2.17) $Q_1 = Q_2$, т. е. $qVk_0 v^i e^{-E/\bar{R}T_b} = \alpha(T_b - T_c)F$.

Поскольку $(T_b - T_c)$ согласно (2.23) равно $\frac{T_c^2 \bar{R}}{E}$, то

$$qVk_0 v^i e^{-E/\bar{R}T_b} = \alpha \frac{T_c^2 \bar{R}}{E} F.$$

Перенесем T_c^2 из правой части уравнения в левую часть и, учитывая, что температура воспламенения примерно равна температуре стенки ($T_b = T_c$), получим

$$qVk_0 \frac{v^i}{T_b^2} e^{-E/\bar{R}T_b} = \alpha \frac{\bar{R}}{E} F.$$

Прологарифмируем это выражение:

$$\ln(qVk_0) + \ln \frac{v^i}{T_b^2} - \frac{E}{RT_b} = \ln \frac{\alpha \bar{R} F}{E}.$$

$$\text{Откуда } \ln \frac{v^i}{T_B^2} = \frac{E}{\bar{R}T_B} + \ln \frac{\alpha \bar{R}F}{EqVk_0}.$$

Для бимолекулярной реакции согласно (1.61) $v^i \sim p^2$. Тогда

$$\ln \frac{p_B^2}{T_B^2} = \frac{E}{\bar{R}T_B} + \text{const}, \quad (2.35)$$

где p_B — давление, соответствующее условию воспламенения.

Выражение (2.35) можно записать так: $2 \ln \frac{p_B}{T_B} = \frac{E}{\bar{R}T_B} + \text{const}$.
Откуда

$$\ln \frac{p_B}{T_B} = \frac{E}{2\bar{R}T_B} + \text{const}. \quad (2.36)$$

Выражение (2.36) называется соотношением Семенова и устанавливает связь между давлением и температурой, при которых происходит процесс самовоспламенения. Согласно выражению (2.36) в координатах p_B и T_B эта зависимость изображается логарифмической кривой (рис. 2.5), ограничивающей область взрыва (при данном начальном составе смеси).

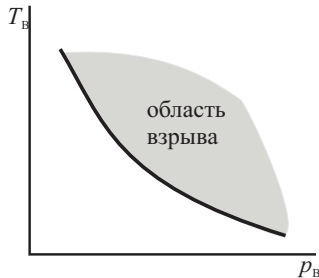


Рис. 2.5. Связь между температурой самовоспламенения и давлением (при неизменном составе смеси)

Зависимость температуры самовоспламенения (T_B) от состава смеси для бимолекулярной реакции, протекающей при $p_B = \text{const}$, показана на рис. 2.6.

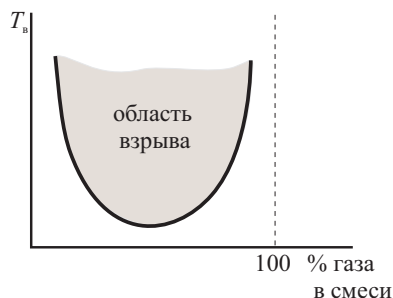


Рис. 2.6. Зависимость температуры самовоспламенения от состава смеси при неизменном давлении

Из рис. 2.6 следует, что температура самовоспламенения зависит от состава смеси. Минимальную температуру при данном концентрационном составе принимают за температуру самовоспламенения смеси.

Кроме этих двух зависимостей, практический интерес представляет зависимость p_v от состава смеси при заданном значении T_v . Такая зависимость может быть построена на основании двух вышеприведенных рис. 2.5 и 2.6 [12]. Эта зависимость показана на рис. 2.7, из которого следует, что при заданном давлении не любая смесь способна к воспламенению, а только смесь, концентрация которой находится в некоторых границах, например, между значениями A_1 и A_2 , носящих название *концентрационных границ (пределов) самовоспламенения*.

Различают нижний и верхний концентрационные пределы самовоспламенения (взрыва). Нижний предел соответствует минимальному, а верхний максимальному количеству горючего газа в смеси, при котором может произойти ее самовоспламенение. Вне концентрационных границ газозвоздушные смеси не взрываются. Эти границы являются функциями давления и при неограниченном уменьшении или возрастании давления стремятся к нулевой и 100 % концентрации горючего газа в смеси соответственно. Согласно рис. 2.7 можно сделать вывод, что

существует такое минимальное давление, при котором смесь любого состава не может самовоспламениться.

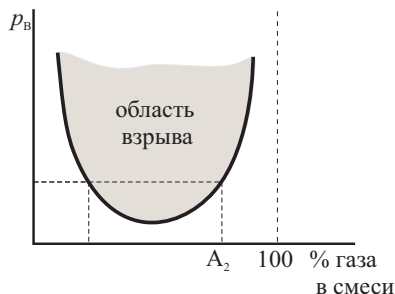


Рис. 2.7. Зависимость давления от состава смеси при неизменной температуре самовоспламенения

В вышеприведенных рассуждениях предполагалось, что скорость реакции возрастает монотонно, следуя закону Аррениуса. В действительности скорость реакции может изменяться от малых значений до очень больших скачкообразно. Может изменяться и сам механизм химических превращений при повышении давления и температуры. Несмотря на это, рассмотренный тепловой механизм воспламенения имеет место во всех процессах воспламенения, когда горючая смесь подвергается предварительному нагреву.

Примеры решения задач по теме «Самовоспламенение (взрыв) химически однородной гомогенной смеси»

Пример 1. В емкости объемом $0,02 \text{ м}^3$ взорвалось 4 моля горючей смеси. Максимальное давление при взрыве составило 7 бар. Оценить температуру взрыва и температуру стенок емкости в момент взрыва по формуле Семенова. Энергия активации $103\,800 \text{ Дж/моль}$.

Решение. Для определения температуры самовоспламенения смеси воспользуемся уравнением состояния в записи через число молей (1.7): $pV = NRT_B$. Выразим температуру:

$$T_B = \frac{pV}{NR} = \frac{7 \cdot 10^5 \cdot 0,02}{4 \cdot 8,314} = 421 \text{ К.}$$

Температуру стенок оценим по формуле

Семенова (2.23): $T_B = T_c + \frac{RT_c^2}{E}$. $RT_c^2 + ET_c - ET_B = 0$ или

$$T_c^2 + \frac{ET_c}{R} - \frac{ET_B}{R} = 0.$$

Подставим значения величин:

$$T_c^2 + \frac{103800 \cdot T_c}{8,314} - \frac{103800 \cdot 421}{8,314} = 0 \text{ или } T_c^2 + 12485T_c - 5256170 = 0.$$

Решая уравнение, получаем: $T_c = 408 \text{ К.}$

Пример 2. Определить, произойдет ли самовоспламенение (тепловой взрыв) смеси водорода и кислорода, находящейся в сосуде сферической формы радиусом 0,5 м, если стенки сосуда нагреются до 77 °С. Химическая формула реагирования водорода с кислородом: $2 \text{ H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{ H}_2\text{O}$. Коэффициент теплопроводности смеси равен 0,2 Вт/(м · К). При расчете принять, что число молей водорода равно стехиометрическому коэффициенту в реакции [5, с. 35].

Решение. Чтобы ответить на вопрос, произойдет ли тепловой взрыв горючего вещества, необходимо рассчитать критерий теплового взрыва (2.29): $\delta = k_0 v^i \frac{q}{\lambda} r_0^2 \frac{E}{RT_c^2} \cdot e^{-\frac{E}{RT_c}}$ и сравнить

с критическим значением $\delta_{кр}$.

Величины коэффициента накопления и энергии активации водорода возьмем из табл. 1.7: $k_0 = 2,137 \cdot 10^{14}$, $E = 129800 \text{ Дж/моль}$, а значение низшей теплоты сгорания водорода из табл. 1.1: $q = q^H = 241810 \text{ Дж/моль}$.

Определим объем сосуда и концентрацию водорода в смеси: $V = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot 0,5^3 = 1,05 \text{ м}^3$, $v = \frac{N}{V} = \frac{2}{1,05} = 1,9 \frac{\text{моль}}{\text{м}^3}$.

Величина критерия теплового взрыва будет равна

$$\delta = k_0 v^i \frac{q}{\lambda} r_0^2 \frac{E}{RT_c^2} \cdot e^{-\frac{E}{RT_c}} =$$

$$= 2,137 \cdot 10^{14} \cdot 1,9^2 \cdot \frac{241810}{0,2} \cdot 0,5^2 \cdot \frac{129800}{8,31 \cdot 350^2} \cdot e^{-\frac{129800}{8,31 \cdot 350}} = 1,4.$$

Для сферического сосуда $\delta_{кр} = 3,32$. Получилось, что δ меньше $\delta_{кр}$, значит, взрыва не будет.

Контрольные вопросы по теме «Самовоспламенение (взрыв) химически однородной гомогенной смеси»

1. Какие два способа воспламенения существуют?
2. Чем отличается процесс самовоспламенения горючей смеси от процесса ее зажигания?
3. Сформулируйте общее условие самовоспламенения.
4. В емкости какой геометрической формы при прочих равных условиях безопаснее хранить горючую смесь?
5. Что определяется по величине критерия теплового взрыва?

2.2. Вынужденное воспламенение (зажигание)

Под *вынужденным воспламенением*, или *зажиганием*, понимают случай воспламенения, когда основная масса горючей смеси остается холодной, а нагревание производится только в малой части объема, откуда горение может распространиться по всему объему смеси. Это требует создания в очаге зажигания более высокой, по сравнению с процессом самовоспламенения, температуры, т. к. из зоны нагрева холодной смеси

теплота интенсивно отводится. Зажигание может быть осуществлено разнообразными способами: введением в среду накаливаемого тела, пламенем от какого-либо источника, электрической искрой и т. п.

Физическая сущность процесса вынужденного зажигания принципиально не отличается от процесса самовоспламенения, т. к. в основе лежит процесс самоускорения реакции, но этот процесс пространственно ограничивается только частью объема горючей смеси. Критические условия зажигания зависят от свойств горючей смеси, от свойств источника зажигания и от начальных условий распространения пламени. Поэтому с точки зрения расчета это явление сложнее процесса самовоспламенения.

Наличие или отсутствие зажигания определяется зрительно по возникновению и распространению пламени в среде на весь объем. Поэтому факторы, определяющие критические условия зажигания, должны быть связаны как со свойствами источника зажигания, так и с условиями распространения пламени [12].

Условие зажигания от нагретого тела

Рассмотрим среду, концентрация реагирующих веществ в каждой точке которой одинаковая и равна начальной концентрации. Процесс диффузии учитывать не будем. Внесем в эту среду нагретое до температуры T_1 тело. В инертной среде распределение температуры изобразится кривой A_1 (рис. 2.8, *а*), для этого же процесса в химически реагирующей среде кривая температуры (пунктирная линия A'_1) будет несколько иной в силу дополнительного выделения теплоты в результате реакции. Повысим температуру поверхности до T_2 . В инертной среде распределение температуры (кривая A_2) будет подобно рассмотренному, только градиент ее будет больше (рис. 2.8, *б*).

В реагирующей среде, наоборот, из-за увеличения тепловыделения кривая температур будет падать медленнее, чем кривая A_2 , и, может, найдется такая температура T_2 , когда понижение температуры среды вблизи поверхности не произойдет, и кривая температуры будет иметь вид A'_2 . Если после этого еще повысить температуру поверхности тела до T_3 , то в инертной среде градиент температуры (кривая A_3 , рис. 2.8, в) будет еще больше, а в химически реагирующей среде стационарное состояние будет невозможно, т. к. температура в окружающей тело горючей среде будет прогрессивно возрастать (кривая A'_3 , рис. 2.8, в).

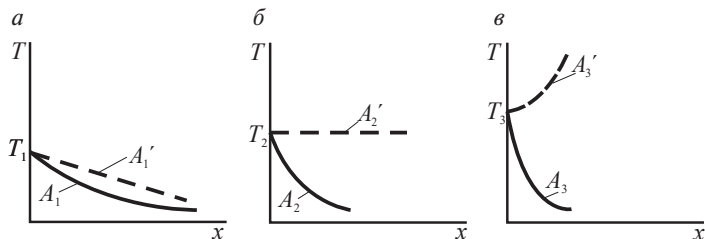


Рис. 2.8. Условие зажигания от нагретого тела:

a — зажигание не происходит; $б$ — зажигание имеет место; $в$ — взрыв

Температура T_2 является для этих условий критической (предельной), называемой *температурой зажигания*.

Критическим условием зажигания от нагретого тела является равенство градиента температуры нулю по нормали к поверхности накаливаемого тела:

$$\frac{dT}{dx} = 0. \quad (2.37)$$

Смысл этого выражения заключается в том, что с момента, когда температура среды вблизи тела становится равной T_2 , источник (накаливаемое тело) уже не участвует в процессе. Горение полностью определяется физическими и гидродинамическими условиями, реализуемыми в слое газа, контактирующего с нагретым телом.

Если нагретое тело не является катализатором, и поверхность тела не реагирует с окружающей средой, то картину процесса зажигания можно представить так, как показано на рис. 2.9 [12]. При зажигании нагретым телом температура его поверхности (T_0) может превышать температуру самовоспламенения, а зажигания не произойдет. Причинами являются быстрый спад температуры по мере удаления от поверхности и значительное снижение концентрации (ν) горючего вещества вблизи поверхности вследствие протекания реакции. Следовательно, может наблюдаться такой случай, когда около нагретого тела реакция протекает, а ее распространение на весь объем не происходит. Поэтому следует помнить, что в случае зажигания от нагретого тела его критическая температура должна быть выше температуры самовоспламенения. Причем чем меньше размер тела, тем на большую величину его температура должна превосходить температуру самовоспламенения. Это положение полностью подтверждается опытным путем [10].

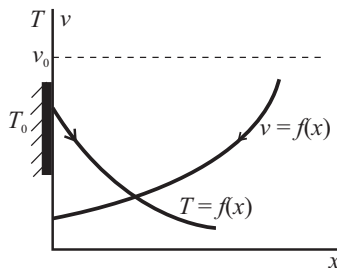


Рис. 2.9. Изменение температуры и концентрации горючего вещества вблизи нагретой поверхности

Если раскаленное тело является катализатором (например, платина), то для зажигания смеси величина температуры тела должна еще больше превосходить температуру самовоспламенения. Это связано с тем, что реакция на поверхности катализатора идет очень интенсивно, и поэтому вблизи поверхности тела концентрация реагирующих веществ быстро уменьшается.

Зажигание искрой

Зажигание искрой является распространенным способом, приводящим к возникновению пожаров и взрывов. Возникновение электрической искры практически нельзя предусмотреть, т. к. она появляется неожиданно, например, при коротком замыкании в электрических проводах. Механизм этого процесса сложен, поскольку при возникновении искры происходит очень интенсивное местное возбуждение молекул газа и их ионизация. Ионизация может интенсифицировать протекание химической реакции в области искры и, соответственно, изменить критические условия зажигания. Возникновение искры вызывает также сильное повышение температуры газа в области искры, так что искру можно представлять как своеобразное разогретое газообразное тело.

Оба эти обстоятельства послужили причиной появления двух различных трактовок механизма искрового зажигания: ионной и тепловой теории. Вероятнее всего, при искровом зажигании имеют место и тепловые, и электрические факторы. Вопрос заключается в том, когда преобладают одни, а когда преобладают другие факторы. Если критерием зажигания выступают условия для распространения пламени, то тепловая сущность процесса выступает на первый план, т. к. определяющими являются условия, возникающие во фронте пламени вдали от источника зажигания.

Концентрационные границы зажигания

Концентрационные границы, или пределы, зажигания: верхний концентрационный предел распространения пламени (ВКПР) и нижний концентрационный предел распространения пламени (НКПР) — это область концентраций паров, газа или взвеси горючих веществ в воздухе при атмосферном дав-

лении, внутри которой соответствующая смесь способна воспламениться от источника зажигания с последующим распространением пламени.

Концентрационные границы зажигания можно определить опытным путем [12]. Смесь заданной концентрации в объеме реакционного сосуда поджигают, например, с помощью электрической искры и зрительно фиксируют: произошло воспламенение и распространение пламени или нет. Изменяя концентрацию горючего в смеси, устанавливают минимальное и максимальное значения горючего, при которых происходит зажигание и распространение пламени. При заданной мощности искры (величины тепловой мощности, J), превышающей минимальную, всегда существуют два значения состава смеси, определяющие для этого случая процентные границы зажигания, называемые *границами воспламенения*, или *границами искрового зажигания* (рис. 2.10).

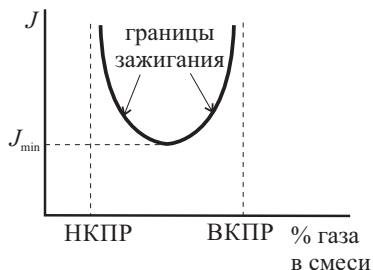


Рис. 2.10. Влияние мощности искры на границы зажигания

При искровом зажигании для каждой смеси существует некоторая минимальная мощность искры, начиная с которой смесь воспламеняется, т. е. возникает фронт горения. Величина минимальной мощности зависит от состава смеси, давления и температуры.

Анализируя рис. 2.10, можно сделать вывод, что с увеличением мощности искры (J), т. е. величины тепловой мощно-

сти, границы зажигания прогрессивно расширяются, асимптотически приближаясь к некоторым пределам — нижнему и верхнему — при неограниченном увеличении мощности искры. Поэтому имеет место практически целесообразный предел мощности искры (тепловой мощности источника), выше которого дальнейшее увеличение мощности ничего не меняет в смысле границ зажигания. Смесь, концентрация горючего вещества в которой находится вне границ зажигания, воспламенить невозможно.

Знание концентрационных границ зажигания имеет очень большое практическое значение. Имеются таблицы (табл. 2.1), в которых приводятся концентрационные пределы распространения пламени (нижний НКПР и верхний ВКПР) для наиболее распространенных смесей газов с воздухом.

Таблица 2.1

**Концентрационные пределы воспламенения некоторых газов
в смеси с воздухом при $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $p = 760\text{ мм рт. ст.}$ [10]**

Наименование газов и паров	Мольная доля газа в газозоудушной смеси, %	
	нижний предел	верхний предел
Водород	4,00	74,20
Метан	5,00	15,00
Пропан	2,37	9,500
Этан	3,22	12,45
Бутан	1,86	8,400
Гексан	1,25	6,900
Бензол	1,41	6,750
Ацетилен	2,50	80,00

Широкими пределами воспламенения в воздухе обладают, как следует из табл. 2.1, водород (4—74,2 %) и ацетилен (2,5—80 %). На величину границ зажигания оказывают влияние температура источника зажигания, давление и наличие негорючих примесей в смеси.

Влияние температуры и давления на границы зажигания.

Наиболее сильное влияние температура оказывает на верхнюю концентрационную границу в области не слишком больших давлений. Например, для аммиачно-воздушных смесей при атмосферном давлении при повышении температуры смеси от 18 °С до 450 °С нижний предел уменьшается с 18 % до 14,5 %, тогда как верхний предел возрастает с 25,5 % до 32 % [12].

Экспериментально установлено [10], что для всех газовых систем заметное изменение границ наблюдается только при понижении давления (рис. 2.11). Для каждой газовой смеси существует определенное минимальное давление, ниже которого при любом составе смеси зажигание невозможно. Наличие такой точки связано с тем, что по мере понижения давления верхний и нижний пределы сближаются и совпадают друг с другом. Точка совпадения границ приходится на некоторый состав смеси, который наиболее горюч.



Рис. 2.11. Влияние давления на границы зажигания

Влияние примесей на границы зажигания. Различают два вида примесей: инертные (флегматизаторы) и активные. *Флегматизатор* — негорючий газ, введение которого в горючую смесь сужает область воспламенения или полностью устраняет возможность горения. Введение флегматизаторов в горючую смесь изменяет ее свойства: понижает температуру горения, уменьшает скорость реакции и скорость распространения пламени.

Простейшей инертной примесью является азот. Эксперименты показывают, что добавки инертной примеси сильно сдвигают верхнюю границу влево, т. е. сужают область воспламенения. Для предотвращения взрыва горючих смесей добавляемая в них инертная примесь должна иметь большую теплоемкость (c_p) и маленький коэффициент теплопроводности (λ). Чем меньше величина λ / c_p , тем сужение границы зажигания больше.

Влияние инертных примесей сводится к чисто физическому воздействию: коэффициент теплопроводности, характеризующий способность среды проводить теплоту, содействует зажиганию и распространению пламени, а теплоемкость, наоборот, препятствует этому процессу, т. к. характеризует количество теплоты, которое необходимо подвести к веществу, чтобы нагреть его на один градус.

Роль активных примесей связана с их участием непосредственно в процессе горения как активных агентов по расходованию запаса окислителя в смеси. Некоторые активные примеси при добавках порядка одного процента к общей массе способны полностью подавить ее воспламенение. Наиболее эффективное действие оказывают многоатомные, тяжелые молекулы ряда органических соединений, такие как бромистый этил, йодистый этил, йодистый метил, бромистый этилен, четыреххлористый углерод и др. [12].

При вынужденном зажигании количество активной добавки, подавляющее воспламенение, должно больше, чем для процесса самовоспламенения. Это связано с тем, что в случае самовоспламенения добавки влияют на протекание химических предпламенных процессов. В случае вынужденного зажигания действие добавки сводится к быстрому изъятию окислителя из смеси и чисто теплоемкостному эффекту, т. е. увеличению теплоты, необходимой для начала процесса зажигания.

Границы зажигания в газовых смесях сложного состава (правило Ле-Шателье)

Выше (табл. 2.1) были показаны границы зажигания смесей простых газов с воздухом, например, CH_4 или H_2 . Однако на практике встречаются газы сложного состава, например, природный газ, в состав которого входит водород, метан, этан, пропан и бутан. Границы зажигания смесей сложного состава, особенно нижние, сравнительно хорошо подчиняются простому правилу, установленному французским химиком Ле-Шателье. В основе правила лежит предположение об аддитивности (независимости) горючих свойств каждого из газов. Это значит, что входящие в смесь газы не взаимодействуют друг с другом и не оказывают на ход химического превращения каталитического действия. С помощью этого правила можно дать оценку границ зажигания сложных смесей, зная соответствующие границы зажигания каждого из входящих в смесь газов и их относительное содержание в данной горючей смеси сложного состава. Границы зажигания L (верхние или нижние) горючей смеси сложного состава (в процентах) рассчитываются по формуле

$$\frac{100}{L} = \frac{r_1}{z_1} + \frac{r_2}{z_2} + \frac{r_3}{z_3} + \dots, \quad (2.38)$$

где через $z_1, z_2, z_3 \dots$ обозначаются все верхние или все нижние границы зажигания отдельных газов (в процентах), входящих в смесь, а через $r_1, r_2, r_3 \dots$ мольные доли горючих газов (в процентах), составляющих смесь.

Экспериментальная проверка [12] этого соотношения показывает, что лучшее соответствие расчета и опыта наблюдается при оценке нижней границы. Для верхней границы результаты получаются несколько хуже. Поэтому пользоваться формулой (2.38) можно для приближенной оценки границ зажигания горючих газов сложного состава, если для них нет экспериментально найденных значений границ зажигания.

Зажигание неподвижной горючей смеси накаленным телом

Рассмотрим случай зажигания горючей смеси накаленным телом [12].

Пусть имеется неподвижная газовая горючая среда, заключенная между двумя бесконечными плоскими стенками (рис. 2.12), расстояние между которыми δ . Одна стенка нагрета, ее температура T_c , а другая стенка имеет температуру газовой среды T_0 . Задача стационарная. Уменьшением концентрации горючей среды около нагретой стенки и связанными с этим диффузионными процессами пренебрегаем. Считаем, что теплофизические параметры не зависят от температуры и теплота в газовой среде передается только теплопроводностью. Требуется установить условие, при котором произойдет процесс зажигания, т. е. пламя распространится от одной стенки до другой (на всю толщину слоя δ).

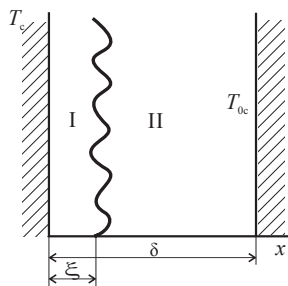


Рис. 2.12. К задаче о зажигании неподвижной горючей смеси
накаленным телом

Согласно условию, полученному ранее (2.37), переход к зажиганию определяется моментом, когда градиент температуры около стенки будет равен нулю $\left(\frac{dT}{dx} = 0\right)$. По мере удаления

от нагретой поверхности температура среды уменьшается, а значит, скорость реакции замедляется.

Практически сначала реакция будет идти только в узком слое толщиной ξ , примыкающем к нагретой стенке. При $x > \xi$ градиент температуры не будет сильно отличаться от градиента в нереагирующей среде, т. е. от величины:

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_{x > \xi} = \frac{T_c - T_0}{\delta}. \quad (2.39)$$

Теплота, которая выделится в пристенной зоне I (рис. 2.12) дальше будет распространяться и по зоне II, т. е. $q_I = q_{II}$. Поскольку теплота передается теплопроводностью, то согласно закону Фурье: $q_I = -\lambda \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x \leq \xi}$; $q_{II} = -\lambda \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x > \xi}$. Значит: $\lambda \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x \leq \xi} = \lambda \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x > \xi}$.

Учитывая (2.39) и сокращая на коэффициент теплопроводности (λ) левую и правую части равенства (по условию задачи теплофизические параметры не зависят от температуры), получим

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_{x \leq \xi} = \frac{T_c - T_0}{\delta}. \quad (2.40)$$

Для нахождения градиента температуры $\left(\left. \frac{dT}{dx} \right|_{x \leq \xi} \right)$ вблизи нагретой стенки (зона I) запишем дифференциальное уравнение теплопроводности (2.13) для стационарной задачи $\left(\frac{\partial T}{\partial \tau} = 0 \right)$: $\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} + qW(T) = 0$, где $W(T) = k_0 v^i e^{-\frac{E}{RT}}$.

Для решения этого уравнения понизим его порядок, обозначив $\frac{dT}{dx} = y$. Тогда уравнение теплопроводности с новой переменной будет иметь вид: $\lambda \frac{dy}{dx} + qW(T) = 0$. Производную $\frac{dy}{dx}$ выразим через температуру: $\frac{dy}{dx} = \frac{dT}{dx} \cdot \frac{dy}{dT} = y \frac{dy}{dT}$.

Дифференциальное уравнение теплопроводности будет иметь вид:

$$y \frac{dy}{dT} = -\frac{qW(T)}{\lambda}.$$

Проинтегрируем левую и правую части данного уравнения:

$$\int_0^y y dy = -\int_T^{T_c} \frac{qW(T)}{\lambda} dT = \int_{T_c}^T \frac{qW(T)}{\lambda} dT,$$

получим $\frac{y^2}{2} = \frac{q}{\lambda} \int_{T_c}^T W(T) dT$, отсюда

$$y = \frac{dT}{dx} = \sqrt{\frac{2q}{\lambda} \int_{T_c}^T W(T) dT}. \quad (2.41)$$

Вычислим интеграл, стоящий в подкоренном выражении (2.41):

$$\int_{T_c}^T W(T) dT = \int_{T_c}^T k_0 v^i e^{-\frac{E}{RT}} dT.$$

Поскольку внутри слоя толщиной ξ величина $(T - T_c)$ мала по сравнению с T_c , то $e^{-\frac{E}{RT}}$ можно представить в виде (2.25): $e^{-\frac{E}{RT}} = e^{-\frac{E}{RT_c}} \cdot e^{-\frac{E(T-T_c)}{\bar{R}T_c^2}}$. Тогда

$$\begin{aligned} \int_{T_c}^T W(T) dT &= \int_{T_c}^T k_0 v^i e^{-\frac{E}{RT_c}} \cdot e^{-\frac{E(T-T_c)}{\bar{R}T_c^2}} dT = \int_{T_c}^T W(T_c) e^{-\frac{E(T-T_c)}{\bar{R}T_c^2}} dT = \\ &= W(T_c) \frac{\bar{R}T_c^2}{E} \left(e^{\frac{E(T-T_c)}{\bar{R}T_c^2}} - 1 \right), \end{aligned} \quad (2.42)$$

где $W(T_c) = k_0 v^i e^{-\frac{E}{RT_c}}$ — скорость реакции при температуре стенки.

Подставим (2.42) в (2.41), получим

$$y = \frac{dT}{dx} = \sqrt{\frac{2q}{\lambda} W(T_c) \frac{\bar{R} T_c^2}{E} \left(e^{\frac{E(T-T_c)}{\bar{R} T_c^2}} - 1 \right)}.$$

Анализ этого выражения показывает, что величина $\sqrt{\left(e^{\frac{E(T-T_c)}{\bar{R} T_c^2}} - 1 \right)}$ порядка единицы. Учитывая это, градиент температуры в пристенной зоне найдется из выражения:

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_{x \leq \xi} \approx \sqrt{\frac{2q}{\lambda} W(T_c) \frac{\bar{R} T_c^2}{E}}. \quad (2.43)$$

Подставляя (2.43) в (2.40), получим

$$\sqrt{\frac{2q}{\lambda} W(T_c) \frac{\bar{R} T_c^2}{E}} = \frac{T_c - T_0}{\delta}.$$

Откуда выразим δ — расстояние, на которое распространится пламя:

$$\delta = \sqrt{\frac{\lambda}{2q} \frac{(T_c - T_0)^2}{W(T_c) \bar{R} T_c^2}}. \quad (2.44)$$

Формула (2.44) устанавливает связь между температурой стенки (T_c) накаливаемого тела и расстоянием δ , на которое распространится пламя. Из формулы следует, что при прочих равных условиях расстояние, на которое распространится пламя, напрямую зависит от величины коэффициента теплопроводности, т. е. от способности среды проводить теплоту. Этого следовало ожидать, т. к. при постановке задачи считалось, что теплота в неподвижной газовой среде передается только теплопроводностью.

Зажигание движущейся горючей смеси накаливаемым телом

Рассмотрим случай, когда горючая среда, температура которой T_0 , движется со скоростью w в канале (рис. 2.13). Внесем в канал раскаленное тело (шар диаметром d), температура стенки которого T_c . Считаем, что горючая среда движется медленно ($Re < 5$), т. е. шар является удобообтекаемым телом. Требуется установить связь температуры стенки накаливаемого тела и интенсивности процесса теплоотдачи (коэффициента теплоотдачи α).

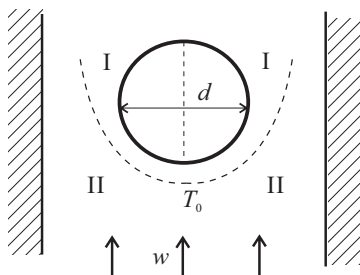


Рис. 2.13. Зажигание в потоке

Как уже говорилось, роль накаливаемого тела сводится к созданию в слое газа, прилегающего к поверхности тела, такой температуры, при которой количество теплоты, выделяемой в результате реакции в пристенном слое, становится равным или больше теплоты, отводимой из этого слоя наружу в процессе теплоотдачи.

Из курса теплопередачи известно, что при движении потока около поверхности нагретого тела в непосредственной близости от поверхности стенки имеет место тонкий подслой толщиной ξ (на рис. 2.13 обозначен I), в котором соприкасающаяся с поверхностью тела среда, согласно гипотезе прилипания, практически неподвижна и теплота через этот подслой передается теплопроводностью: $q_1 = -\lambda \left. \frac{dT}{dx} \right|_1$. От стенки к движу-

щемся потоку теплота передается в процессе теплоотдачи: $q_{II} = \alpha(T_c - T_0)$. Эти тепловые потоки равны: $q_I = q_{II}$. Тогда

$$-\lambda \frac{dT}{dx} \Big|_I = \alpha(T_c - T_0). \quad (2.45)$$

Опуская знак минус в левой части равенства и подставляя в уравнение (2.45) значение градиента температуры согласно

(2.41), имеем $\lambda \cdot \sqrt{\frac{2q}{\lambda} \int_{T_c}^T W(T) dT} = \alpha(T_c - T_0)$. Внесем λ в подкорен-

ное выражение, получим $\sqrt{2q \cdot \lambda \int_{T_c}^T W(T) dT} = \alpha(T_c - T_0)$.

Вычислив интеграл, входящий в подкоренное выражение (метод вычисления показан в предыдущей задаче), имеем

$$\sqrt{2q \cdot \lambda \cdot W(T_c) \frac{\bar{R} T_c^2}{E}} = \alpha(T_c - T_0). \quad (2.46)$$

Возведя в квадрат левую и правую части равенства (2.46), получим формулу, связывающую температуру стенки (T_c) раскаленного тела, помещенного в поток горючей смеси, с интенсивностью процесса теплоотдачи, характеризуемого коэффициентом теплоотдачи (α):

$$\alpha = \sqrt{\frac{2q \cdot \lambda \cdot W(T_c) \cdot \bar{R} T_c^2}{(T_c - T_0)^2 \cdot E}},$$

где $W(T_c) = k_0 v^i e^{-\frac{E}{\bar{R} T_c}}$ – скорость реакции при температуре стенки. Коэффициент теплоотдачи определяется из безразмерного числа Нуссельта (Nu): $Nu = \frac{\alpha d}{\lambda} \rightarrow \alpha = \frac{Nu \lambda}{d}$. Тогда

$$\frac{Nu \lambda}{d} = \sqrt{\frac{2q \cdot \lambda \cdot W(T_c) \cdot \bar{R} T_c^2}{(T_c - T_0)^2 \cdot E}},$$

откуда

$$\text{Nu} = \frac{d}{\lambda} \sqrt{\frac{2q \cdot \lambda \cdot W(T_c) \cdot \bar{R} T_c^2}{(T_c - T_0)^2 \cdot E}}. \quad (2.47)$$

Анализ формулы (2.47) свидетельствует, что при прочих равных условиях температура стенки, при которой произойдет процесс зажигания, зависит от интенсивности процесса теплоотдачи (величины Nu). Величина Нуссельта, в свою очередь, зависит от значения Рейнольдса $\left(\text{Re} = \frac{wd}{\nu} \right)$. При уменьшении диаметра накаливаемого тела и постоянной интенсивности процесса теплоотдачи (а это возможно только при увеличении скорости потока горючей смеси) температура стенки накаливаемого тела, при которой может произойти зажигание, увеличивается.

Примеры решения задач по теме «Вынужденное воспламенение (зажигание)»

Пример 1. В помещение объемом 50 м^3 при давлении воздуха $0,98 \text{ бар}$ и температуре 20°C произошло истечение 5 кг ацетилена (C_2H_2). Определить, может ли данная смесь ацетилена с воздухом самовоспламениться при проскакивании электрической искры, если нижний предел распространения пламени ацетилена, согласно табл. 3.1, равен $2,5 \%$, а верхний — 80% [5, с. 41–42].

Решение. Определим мольную долю ацетилена в воздухе по формуле (1.8): $r_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{m_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot \mu_{\text{см}}}{\mu_{\text{C}_2\text{H}_2}}$, полученную величину срав-

ним со значениями нижнего и верхнего пределов распространения пламени.

Молекулярная масса ацетилена равна $0,026 \text{ кг/моль}$. Кажущуюся молекулярную массу смеси можно определить по формуле (1.7):

$$\mu_{\text{см}} = \frac{1}{\frac{m_{\text{C}_2\text{H}_2}}{\mu_{\text{C}_2\text{H}_2}} + \frac{m_{\text{B}}}{\mu_{\text{B}}}}.$$

Массу воздуха в помещении объемом 50 м^3 определим из уравнения состояния идеального газа (1.6):

$$M_{\text{B}} = \frac{p_{\text{B}} V_{\text{B}} \mu_{\text{B}}}{RT_{\text{B}}} = \frac{0,98 \cdot 10^5 \cdot 50 \cdot 0,029}{8,314 \cdot 293} = 58,3 \text{ кг}.$$

Масса смеси воздуха и ацетилена: $M_{\text{см}} = 58,3 + 5 = 63,3 \text{ кг}$.

Массовая доля ацетилена: $m_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{M_{\text{C}_2\text{H}_2}}{M_{\text{C}_2\text{H}_2} + M_{\text{B}}} = \frac{5}{63,3} = 0,079$.

Массовая доля воздуха: $m_{\text{B}} = 1 - 0,079 = 0,921$.

В формуле ниже $m_{\text{CH}_4} = 0,079$ — массовая доля ацетилена, а $m_{\text{B}} = 0,921$ — массовая доля воздуха, $\mu_{\text{CH}_4} = 0,026 \text{ кг/моль}$, $\mu_{\text{B}} = 0,029 \text{ кг/моль}$ — молекулярная масса ацетилена и воздуха соответственно:

$$\mu_{\text{см}} = \frac{1}{\frac{m_{\text{C}_2\text{H}_2}}{\mu_{\text{C}_2\text{H}_2}} + \frac{m_{\text{B}}}{\mu_{\text{B}}}} = \frac{1}{\frac{0,079}{0,026} + \frac{0,921}{0,029}} = 0,0287 \text{ кг/моль}.$$

Зная кажущуюся молекулярную массу смеси, рассчитываем мольную долю ацетилена:

$$r_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{m_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot \mu_{\text{см}}}{\mu_{\text{C}_2\text{H}_2}} = \frac{0,079 \cdot 0,0287}{0,026} = 0,087.$$

Таким образом, мольная доля ацетилена в воздухе составляет 8,7%. Это значение лежит в границах значений нижнего и верхнего концентрационных пределов, значит, данная смесь ацетилена с воздухом может самовоспламениться при наличии источника зажигания.

Пример 2. Определить нижний и верхний концентрационные пределы зажигания смеси сложного состава, состоящей из метана, пропана и бутана. Мольный состав: метана 50 %, пропана 20 %, бутана 30 %. Значения нижнего и верхнего концентрационных пределов распространения пламени газов в смеси с воздухом, согласно табличным данным, составляют: метан (5–15 %); пропан (2,37–9,5 %); бутан (1,86–8,4 %) [5, с. 42–43].

Решение. Воспользуемся формулой Ле-Шателье (3.38) и определим нижний и верхний концентрационные пределы.

Нижний концентрационный предел:

$$\frac{100}{L_{\text{Н}}} = \frac{r_1}{z_1} + \frac{r_2}{z_2} + \frac{r_3}{z_3} = \frac{50}{5} + \frac{20}{2,37} + \frac{30}{1,86} = 34,57.$$

Величина нижнего концентрационного предела:

$$L_{\text{Н}} = \frac{100}{34,57} = 2,893 \, \%.$$

Верхний концентрационный предел:

$$\frac{100}{L_{\text{В}}} = \frac{r_1}{z_1} + \frac{r_2}{z_2} + \frac{r_3}{z_3} = \frac{50}{15} + \frac{20}{9,5} + \frac{30}{8,4} = 9,01.$$

Величина верхнего концентрационного предела:

$$L_{\text{В}} = \frac{100}{9,01} = 11,1 \, \%.$$

Контрольные вопросы

по теме «Вынужденное воспламенение (зажигание)»

1. Сформулируйте критическое условие зажигания от нагретого тела.
2. По какому признаку определяется зажигание?

3. Что понимают под концентрационными границами зажигания?
4. Какова роль инертных и активных примесей в процессе горения?
5. Как определяются границы зажигания в газовых смесях сложного состава?

2.3. Процесс распространения пламени

Признаком зажигания смеси горючих веществ является наличие пламени и его распространение из одного небольшого участка емкости на весь ее объем. До сих пор мы рассматривали критические условия возникновения пламени. Теперь рассмотрим сам процесс распространения пламени, его особенности, закономерности и природу [12].

История исследований. Впервые факт перемещения фронта пламени исследовал английский химик Дэви (1815 г.). Не производя никаких измерений, он установил факт гашения пламени в трубках малого диаметра, что послужило основанием для создания безопасной рудничной лампы.

Попытку количественной оценки скорости распространения пламени предпринял немецкий химик Бунзен (1866 г.). Он определял скорость распространения пламени в водородо-кислородных смесях по скорости вытекания смеси из емкости.

Наиболее обширные и значительные по своим результатам исследования были выполнены французскими химиками Мольером и Ле-Шателье (1883 г.). Основной деталью экспериментальной установки была длинная стеклянная трубка, заполненная горючей смесью. Зажигая горючую смесь у открытого конца трубки, ученые наблюдали за распространением пламени по трубке к ее другому концу. Результаты их исследования таковы.

Первое время после воспламенения смеси пламя движется всегда равномерно. Скорость этого движения не превышает 30–40 м/с. Длительность периода равномерного движения соответствует распространению пламени примерно на $\frac{1}{4}$ длины трубки и зависит от длины и диаметра трубки, рода горючего и его концентрации в смеси. Наблюдается значительное влияние диаметра трубок на величину скорости. Она возрастает с увеличением диаметра, причем имеют место два предельных диаметра: 1) при котором пламя гаснет («тушащий» диаметр); 2) при котором его дальнейшее увеличение не сказывается на скорости движения фронта пламени. Невозможность распространения пламени при определенном «тушащем» диаметре трубки объясняется тем, что с уменьшением диаметра трубки возрастает отношение периметра к площади поперечного сечения трубки или, что то же самое, отношение поверхности пламени, соприкасающейся со стенкой, к объему пламени. Теплоотдача от фронта пламени к стенкам трубки увеличивается, и при некотором диаметре количество теплоты, выделяющееся в результате горения, становится меньше, чем количество теплоты, отводимой к стенкам трубки. Нарушается основное условие воспламенения (2.17), поэтому пламя гаснет.

При достаточной длине трубки после равномерного распространения возникает колебательное, вибрационное движение пламени (броски пламени). Средняя поступательная скорость фронта пламени увеличивается. При очень сильных бросках пламени (больших амплитудах колебания) происходит или потухание, или возникновение нового типа распространения, названного взрывной волной.

Взрывная волна характеризуется очень большими скоростями распространения (свыше 1 000 м/с). Позднее явление возникновения взрывной волны получило название *детонации*. Детонация характеризуется чрезвычайно стабильными, очень высокими значениями скорости распространения пламени.

Режимы распространения пламени

Выполненные эксперименты показывают, что существуют три режима распространения пламени (рис. 2.14).

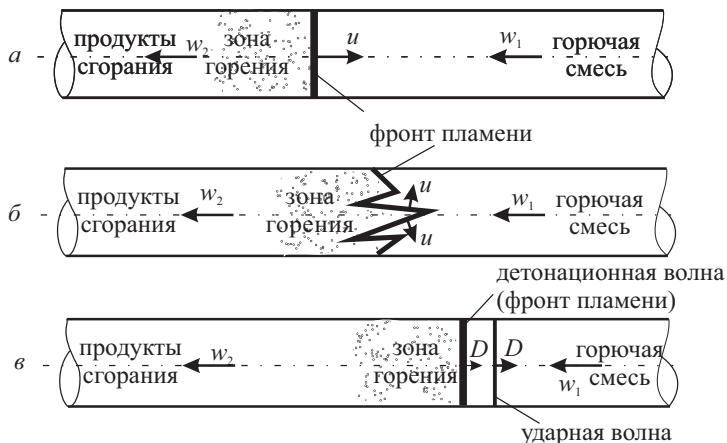


Рис. 2.14. Условное изображение возможных режимов движения фронта пламени:

а — ламинарный режим; б — турбулентный; в — детонационный

Режим равномерного (ламинарного) движения пламени, называемый *нормальным горением*, происходит в условиях почти свободного расширения продуктов сгорания, т. е. при постоянном давлении и небольших скоростях распространения фронта пламени. Можно предположить, что при ламинарном режиме передача теплоты от пламени к холодной, еще не воспламененной смеси происходит путем теплопроводности. Ламинарный режим горения называют *дефлаграцией* (вспышкой).

Режим пульсационного движения пламени называется *турбулентным*. Этот режим распространения пламени неустойчивый и является переходным.

Режим распространения пламени со скоростью, превышающей скорость звука, называется *детонационным режимом*. Передача теплоты от пламени к холодной, еще не воспламененной смеси при таком режиме движения фронта пламени происходит за счет ударно-адиабатического сжатия горючей смеси, возникающего вследствие распространения ударной волны.

Из трех типичных режимов распространения фронта пламени два режима — режим нормального движения фронта пламени и детонационный режим движения — являются относительно стабильными с точки зрения скорости движения фронта пламени. При этих режимах можно считать, что скорость движения фронта пламени во времени остается неизменной.

Скорость распространения пламени

Процесс горения (химическое превращение) протекает в тонком слое. Этот слой, в котором за счет химических реакций выделяется теплота и свет, носит название *фронта пламени*.

Скорость распространения пламени принято относить к единице площади поверхности фронта пламени, эта величина называется *массовой скоростью горения*. Массовая скорость горения G , кг/(м²·с) представляет собой количество вещества (в килограммах), прореагировавшего за одну секунду на единице площади поверхности.

Линейная скорость перемещения элемента фронта пламени в направлении нормали к этому элементу называется *нормальной скоростью распространения пламени* (u , м/с).

Величина линейной скорости (u) будет совпадать со скоростью поступательного движения всего фронта пламени в целом только тогда, когда направление перемещения последнего будет совпадать с направлением нормали к каждому из элементов пламенной поверхности. Идеальным примером этого могло бы быть движение плоского фронта по направлению нормали или распространение сферического фронта пламени.

При перемещении плоского фронта пламени массовая и линейная скорость его распространения будут связаны соотношением

$$u = \frac{G}{\rho_0}, \quad (2.48)$$

где ρ_0 , кг/м³ — плотность исходной холодной смеси.

Горение газовых смесей при ламинарном режиме движения фронта пламени (нормальное горение газовых смесей)

Рассмотрим теорию и закономерность нормального (ламинарного) режима движения фронта пламени. Выясним, от каких параметров и как зависит величина линейной и массовой скоростей горения.

Рассмотрим процесс горения газозвушной смеси на горелке Бунзена (см. рис. 1.1). Факел пламени состоит из двух конусов: внутреннего и внешнего. Во внутреннем конусе обеспечивается подогрев смеси до ее воспламенения. Основное горение газа с первичным воздухом протекает на боковой поверхности внутреннего конуса. Это фронт пламени. Изобразим внутренний конус (рис. 2.15), рассчитаем нормальную скорость горения (движения фронта пламени) и проанализируем связь между диаметром горелки и горючими свойствами смеси, вытекающими из нее. Под нормальной скоростью движения фронта пламени понимаем расстояния, на которые может переместиться фронт плоской волны в покоящейся горючей смеси за единицу времени, или скорость стационарно движущейся горючей смеси, равной скорости горения.

Смесь газа с первичным воздухом выходит из горелки со средней скоростью w . Чтобы исключить проскок пламени в горелку, необходимо соблюдать условие: $w \geq u$. Для обеспе-

чения стационарного горения необходимо, чтобы секундный расход газа (V , м³/с) соответствовал количеству газа, сгорающему на поверхности внутреннего конуса, т. е. чтобы

$$w \cdot f = u \cdot F, \quad (2.49)$$

где $f = \pi r_0^2$ — площадь поперечного сечения канала; $F = \pi r_0 l$ — площадь боковой поверхности конуса. Линейная скорость распространения фронта пламени определится из (2.49):

$$u = \frac{wf}{F} = \frac{V}{\pi r_0 l}, \quad (2.50)$$

т. е. скорость равна отношению секундного расхода газа к величине площади поверхности пламени (в данном случае площадь поверхности пламени равна площади боковой поверхности конуса).

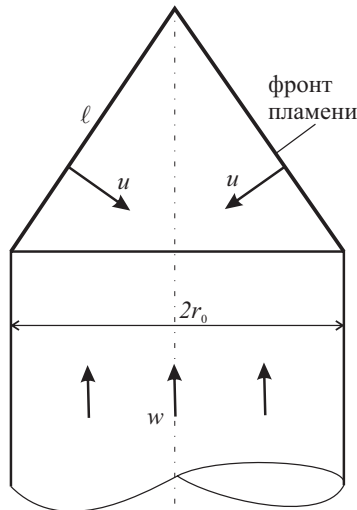


Рис. 2.15. К расчету скорости движения фронта пламени при ламинарном режиме горения

При таком расчете величины линейной скорости движения фронта пламени негласно делается ряд допущений. Во-первых, постоянство скорости по всей поверхности пламени, что не совсем так. Во-вторых, предположение, что фронт пламени является математической поверхностью (в данном случае боковой поверхностью конуса), тоже не совсем точно. В действительности внутренний конус закруглен сверху, приподнят над краем горелки и несколько расширен по сравнению с диаметром отверстия горелки.

Согласно выражению (2.50), при уменьшении диаметра трубки величина нормальной скорости горения u будет увеличиваться, т.е. для одной и той же смеси величина u зависит от диаметра горелки.

Для каждой смеси надо использовать горелки не меньше некоторого минимального размера. С увеличением размера горелки можно легко перейти предел существования ламинарного режима течения газа. Чем слабее горючие свойства смеси, тем больше должен быть диаметр отверстия горелки. Например, для воздушных смесей окиси углерода, метана, бензола, бензина, обладающих нормальными скоростями перемещения пламени ($\approx 30\text{--}50$ м/с), диаметр горелки должен быть не менее 7–8 мм [12]. Для быстро горящих смесей, таких как водородно-воздушная смесь или кислородные смеси любых горючих, необходимо пользоваться горелками диаметром 2–3 мм, чтобы скорость течения была больше, а величина безразмерного числа Рейнольдса, характеризующего режим движения при вынужденном течении жидкости, оставалась меньше 2300. Уменьшение диаметра горелки для быстро горящих смесей необходимо и с целью предотвращения проскока пламени внутрь горелки.

Для каждой горючей смеси существует определенный и довольно узкий диапазон скорости истечения, при котором пламя устойчиво удерживается на краю горелки. При слишком малых скоростях происходит втягивание пламени в горелку, а при больших — отрыв пламени.

Аналитическое решение задачи по определению массовой и линейной скорости перемещения фронта пламени при нормальном (ламинарном) режиме горения

Рассмотрим горючую смесь, которая неподвижна и имеет температуру T_0 . Начальная концентрация горючего в смеси ν_0 , плотность исходной смеси ρ_0 . С помощью накаливаемого тела или искры смесь воспламеняется. Требуется получить формулы для расчета массовой и линейной скоростей перемещения фронта пламени.

Обозначим температуру воспламенения T_v , а конечную температуру пламени T_k . Разделим рассматриваемое пространство, занимаемое смесью, на две зоны (рис. 2.16): зону подогрева смеси до температуры воспламенения и непосредственно зону горения, температура в которой изменяется от T_v до T_k . Будем считать, что теплофизические параметры горючей среды не зависят от температуры, теплота в зонах подогрева и горения передается только теплопроводностью, тепловые потери отсутствуют. В зоне подогрева химическая реакция отсутствует.

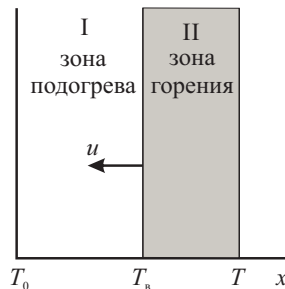


Рис. 2.16. К задаче по определению массовой и линейной скорости перемещения фронта пламени при ламинарном режиме горения

Для решения задачи рассмотрим отдельно зону подогрева (I) и зону горения (II). Поскольку тепловые потери отсут-

ствуют, то плотность теплового потока, выделяющаяся в зоне горения, передается теплопроводностью в зону подогрева, т. е.

$$-\lambda_I \left. \frac{dT}{dx} \right|_I = -\lambda_{II} \left. \frac{dT}{dx} \right|_{II}, \quad (2.51)$$

а т. к. коэффициент теплопроводности среды (λ) не зависит от температуры, то $\lambda_I = \lambda_{II}$, следовательно,

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_I = \left. \frac{dT}{dx} \right|_{II}. \quad (2.52)$$

Необходимо найти градиенты температуры в первой и второй зонах.

В первой зоне происходит подогрев смеси. Тепловой поток (в расчете на 1 м² площади), расходуемый на нагревание смеси:

$$Q = c_p \cdot G \cdot dT. \quad (2.53)$$

Этот же тепловой поток в расчете на 1 м² площади можно определить по закону Фурье:

$$Q = -\lambda \left. \frac{dT}{dx} \right|_I. \quad (2.54)$$

Опустив в формуле (3.54) знак минус и приравняв (2.53) и (2.54), получим

$$\lambda \left. \frac{dT}{dx} \right|_I = c_p G dT. \quad (2.55)$$

Из (2.55) выразим градиент температуры в первой зоне: $\left. \frac{dT}{dx} \right|_I = \frac{c_p G}{\lambda} dT$. Проинтегрировав правую часть этого выражения

от температуры T_0 до T_B : $\left. \frac{dT}{dx} \right|_I = \int_{T_0}^{T_B} \frac{c_p G}{\lambda} dT$, получим выражение

для градиента температуры в зоне подогрева (I):

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_I = \frac{c_p G}{\lambda} (T_B - T_0). \quad (2.56)$$

Для определения градиента температуры в зоне горения воспользуемся дифференциальным уравнением теплопроводности (2.13), считая, что пламя распространяется только в направлении оси x и режим стационарный:

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} = -qW(T), \quad (2.57)$$

где $W(T) = k_0 v^i e^{-\frac{E}{RT}}$.

Для решения этого уравнения обозначим $\frac{dT}{dx} = y$, тогда $\frac{dy}{dx} = -\frac{q}{\lambda} W(T)$. $\frac{dy}{dx}$ представим так: $\frac{dy}{dx} = \frac{dT}{dx} \cdot \frac{dy}{dT} = y \frac{dy}{dT}$. Тогда $y \frac{dy}{dT} = -\frac{q}{\lambda} W(T)$. Разделяя переменные и интегрируя, получим $\int y dy = -\frac{q}{\lambda} \int_{T_B}^T W(T) dT = \frac{q}{\lambda} \int_T^{T_B} W(T) dT$. Откуда $\frac{y^2}{2} = \frac{q}{\lambda} \int_{T_B}^T W(T) dT$, а $y = \sqrt{\frac{2q}{\lambda} \int_{T_B}^T W(T) dT}$. Поскольку $y = \frac{dT}{dx}$, то выражение для градиента температуры в зоне горения (II) имеет вид:

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_{II} = \sqrt{\frac{2q}{\lambda} \int_{T_B}^T W(T) dT}. \quad (2.58)$$

Подставим (2.56) и (2.58) в (2.52), получим $\frac{c_p G}{\lambda} (T_B - T_0) = \sqrt{\frac{2q}{\lambda} \int_{T_B}^T W(T) dT}$, откуда массовая скорость:

$$G = \frac{\lambda}{c_p (T_B - T_0)} \sqrt{\frac{2q}{\lambda} \int_{T_B}^T W(T) dT}. \quad (2.59)$$

Выразим массовую теплоемкость смеси (c_p) через начальную концентрацию горючего в смеси (v_0) и плотность исходной смеси ρ_0 . Для этого приравняем выражение для объемной плотно-

сти теплового потока, записанное через начальную и конечную концентрацию горючего $q_v = q(v_0 - v_k)$, и выражение, записанное через теплоемкость смеси $q_v = c_p(T - T_0)\rho_0$: $qv_0 = (c_p(T_k - T_0)\rho_0)$. Поскольку температура воспламенения T_B ненамного отличается от конечной T , то $(T_B - T_0) \approx (T - T_0)$. Тогда $qv_0 = c_p(T_B - T_0)\rho_0$. Выражая из этой формулы теплоемкость смеси c_p и учитывая, что $v_k = 0$, а T_k ненамного отличается от T_B , получим: $c_p = \frac{qv_0}{(T_B - T_0)\rho_0}$. Подставим это выражение в форму-

лу (2.59), получим $G = \sqrt{\frac{2\lambda\rho_0^2}{qv_0^2} \int_{T_B}^T W(T) dT}$. Конкретная форма

зависимости массовой скорости пламени от параметров, характеризующих газовую систему, определяется прежде всего видом функции $W(T) = k_0 v^i e^{-\frac{E}{RT}}$. Поскольку внутри зоны горения величина текущей температуры (T) ненамного отличается от T_B , то $e^{-\frac{E}{RT}}$ можно представить в виде (3.25): $e^{-\frac{E}{RT}} = e^{-\frac{E}{RT_B}} \cdot e^{-\frac{E(T-T_B)}{\bar{R}T_B^2}}$. Тогда

$$\begin{aligned} \int_{T_B}^T W(T) dT &= \int_{T_B}^T k_0 v^i e^{-\frac{E}{RT}} \cdot e^{-\frac{E(T-T_B)}{\bar{R}T_B^2}} dT = \\ &= \int_{T_B}^T W(T_B) e^{-\frac{E(T-T_B)}{\bar{R}T_B^2}} dT = W(T_B) \frac{\bar{R}T_B^2}{E} \left(e^{-\frac{E(T-T_B)}{\bar{R}T_B^2}} - 1 \right). \end{aligned}$$

Подставим это выражение в (2.59), получим

$$G = \sqrt{\frac{2\lambda\rho_0^2}{qv_0^2} W(T_B) \frac{\bar{R}T_B^2}{E} \left(e^{-\frac{E(T-T_B)}{\bar{R}T_B^2}} - 1 \right)},$$

и, учитывая, что $\sqrt{\left(e^{-\frac{E(T-T_B)}{\bar{R}T_B^2}} - 1 \right)} \approx 1$, формула массовой скорости движения фронта пламени будет иметь вид:

$$G = \sqrt{\frac{2\lambda \rho_0^2}{q\nu_0^2} W(T_B) \frac{\bar{R}T_B^2}{E}}. \quad (2.60)$$

Линейная скорость распространения фронта пламени:

$$u = \frac{G}{\rho_0} = \sqrt{\frac{2\lambda}{q\nu_0^2} W(T_B) \frac{\bar{R}T_B^2}{E}}. \quad (2.61)$$

Турбулентный режим распространения пламени

При переходе от ламинарного режима движения фронта пламени к турбулентному пульсации скорости потока искривляют фронт пламени, увеличивая его поверхность. Свежая смесь, перемешиваясь с раскаленными продуктами сгорания, создает зоны с различными температурами и концентрациями реагентов в каждый момент времени. В зонах, в которых температура оказывается значительной, газ воспламеняется, горит, образующиеся продукты сгорания за счет турбулентных пульсаций смешиваются со свежей смесью, которая воспламеняется, и так продолжается до полного сгорания смеси.

Горение происходит в зоне, называемой *толщиной турбулентного пламени*, размер которой намного превышает толщину ламинарного пламени. Чем больше амплитуда турбулентных пульсаций, тем интенсивнее смешение исходных веществ, тем быстрее происходит сгорание. Поэтому скорость распространения турбулентного пламени пропорциональна интенсивности турбулентных пульсаций.

Скорость распространения турбулентного пламени зависит от скорости потока в данной точке пространства. В этом состоит основное, что отличает процесс турбулентного режима течения пламени от нормального (ламинарного) режима распространения пламени. Это положение вместе с тем означает, что постулат о том, что для любой точки пламенной поверхности

количество воспламеняемого газа есть величина постоянная, в турбулентном потоке не выполняется. Само понятие «фронт горения» при турбулентном режиме становится неопределенным, т. к. пламя очерчено нечетко и пульсирует. Турбулентная скорость перемещения фронта пламени (по абсолютному значению) намного превышает скорость при ламинарном режиме горения.

Из гидромеханики потока следует, что при турбулентном режиме течения различают два типа турбулентности: мелкомасштабную (большая частота пульсаций с малой амплитудой) и крупномасштабную (малая частота пульсаций с большой амплитудой). При крупномасштабных пульсациях (рис. 2.17, б) фронт пламени более шероховатый, чем при мелкомасштабных (рис. 2.17, а). Размер поверхности пламени в случае крупномасштабных пульсаций больше, чем при мелкомасштабных пульсациях, поэтому поверхность должна перемещаться с большей скоростью, т. е. нужна большая средняя скорость потока (w), чтобы стационарно удерживать такую поверхность.

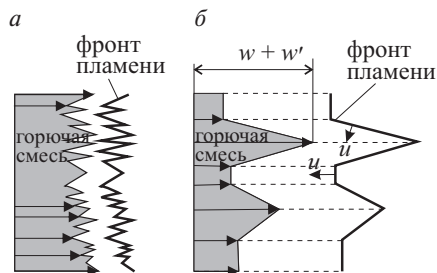


Рис. 2.17. Пульсации фронта пламени:

а — мелкомасштабные; б — крупномасштабные

Линейная скорость перемещения фронта пламени при турбулентном режиме (обозначим ее u_t) пропорциональна пульсационной составляющей скорости потока (w'), которая, в свою очередь, пропорциональна числу Рейнольдса (Re). Таким об-

разом, $u_t \sim |w'|$, а т. к. $w' \sim \text{Re}$, то и $u_t \sim \text{Re}$. Для крупномасштабных пульсаций соотношение между u_t , w' и скоростью при ламинарном режиме течения потока (u) описывается формулой [14]

$$\frac{u_t}{u} = \sqrt{1 + B \left(\frac{w'}{u} \right)^2}, \quad (2.62)$$

где B — некоторый коэффициент, величина которого порядка единицы. Согласно этой формуле, при $w' \rightarrow 0$ величина u_t стремится к величине нормальной скорости при ламинарном режиме течения потока (u).

При большой степени турбулентности потока турбулентная скорость распространения пламени (u_t) не зависит от горючих свойств смеси. Действительно, при сильной турбулентности (большой амплитуде колебаний) выбросы языков пламени должны становиться настолько значительными, а общая поверхность фронта пламени настолько большой, что сгорание газа, попавшего в зону заброса, должно происходить очень быстро, практически независимо от величины нормальной скорости. В этом случае скорость распространения пламени будет определяться практически лишь скоростью пульсаций.

Факельный процесс горения

Пламя при горении на открытом пространстве имеет форму факела. Вытянутые вверх языки пламени (факелы) образуются вследствие действия свободной конвекции, возникающей за счет разности плотностей нагретых и холодных объемов среды в гравитационном поле. Факельное горение в гравитационном поле полностью определяется тепловыми условиями процесса и зависит от рода горючей смеси, разности температур и объема пространства, в котором протекает процесс. Форма факела зависит от степени смешения горючего и окислителя.

Если горючая смесь хорошо перемешана с окислителем, то факел носит название *кинетического*.

Кинетический факел. Схема кинетического факела при ламинарном и турбулентном режимах течения потока приведена на рис. 2.18. В случае ламинарного потока (рис. 2.18, а) ядро факела (1) очерчено резко, и толщина фронта факела (2) очень мала, при турбулентном течении (рис. 2.18, б) фронт факела размыт и имеет значительную толщину. Во всех рассматриваемых до сих пор случаях распространения пламени полагалось, что во фронте пламени происходит полное сгорание газовой смеси. На самом деле сгорание совершается не мгновенно, а протекает во времени. Зона горения простирается на некоторое расстояние от фронта пламени.

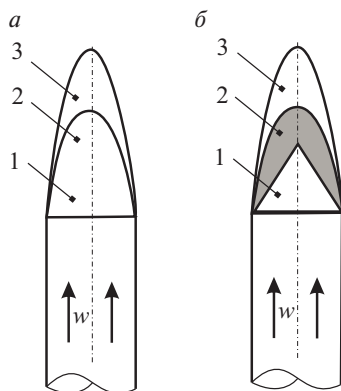


Рис. 2.18. Схема кинетического факела:

а — при ламинарном режиме горения; б — при турбулентном режиме горения

Выгорание во фронте факела при ламинарном потоке составляет примерно 80 %. При турбулентном потоке на внутренней границе фронта выгорает 2–3 %, а на внешней 80–90 % горючей смеси [10].

Зона, располагающаяся между видимым фронтом пламени и концом факела, называется *зоной догорания* (3). В этой зоне

происходит завершение химического процесса горения. Зона догорания при ламинарном режиме течения потока не отличается от таковой при турбулентном потоке.

Факел диффузионного пламени. Диффузионным называется горение, которое осуществляется при раздельной подаче горючего и окислителя. При таком процессе горение происходит по мере молекулярного перемешивания горючего и окислителя. Скорость горения определяется двумя процессами: взаимной диффузией горючего и окислителя и химической реакцией в образовавшейся горючей смеси. Обычно считается, что скорость перемешивания значительно ниже скорости химической реакции, т. е. процесс горения определяется только диффузией.

Различают ламинарное и турбулентное диффузионное пламя. При ламинарном диффузионном горении в зоне факела (рис. 2.19, *а*) обнаруживается пять зон: зона горючей смеси (1); окислителя (2); смеси горючего вещества с окислителем (3); смеси окислителя с продуктами сгорания (4); фронт пламени (5). При этом зона горения располагается там, где за счет молекулярной диффузии получается смесь, близкая к стехиометрической. Толщина этой зоны зависит от скорости химической реакции.

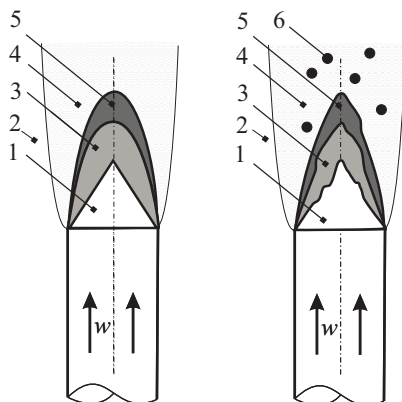


Рис. 2.19. Схема диффузионного факела:

а — при ламинарном режиме горения; *б* — при турбулентном режиме горения

Диффузионное горение при турбулентном режиме (рис. 2.19, б) характеризуется отсутствием четкого деления на зоны продуктов сгорания, смеси окислителя с продуктами сгорания, смеси горючего с продуктами сгорания. Все эти зоны сливаются с зоной продуктов сгорания, во всем объеме которой происходит горение отдельных микрообъемов горючего (б). На начальном участке факела можно увидеть зону интенсивного горения (5).

Поскольку горение осложняется диффузией, а этот процесс протекает медленно, диффузионный факел получается много длиннее, чем факел кинетический.

Смешанный принцип горения. Смешанный принцип горения имеет место главным образом в бытовых приборах (например, газовая плита). В этом случае к газу предварительно подмешивается лишь часть воздуха, необходимого для горения (первичный воздух). Остальной (вторичный) воздух поступает в зону горения из окружающей среды. Принцип сжигания газа определяется величиной коэффициента избытка воздуха (β) в газоз воздушной смеси, поступающей из горелки в зону горения. Так, если $\beta \gg 1$, то имеет место кинетическое горение, при $\beta < 1$ — смешанное горение, при $\beta = 0$ — диффузионное горение.

Примеры решения задач по теме «Процесс распространения пламени»

Пример 1. Горючая смесь вытекает из горелки внутренним диаметром 8 мм со средней скоростью 5 м/с и горит. Факел пламени имеет вид конуса (см. рис. 2.15) высотой 10 см. Режим движения фронта пламени ламинарный. Определить линейную скорость движения фронта пламени [5, с. 54].

Решение. Горение газа протекает на боковой поверхности конуса. Это фронт пламени. Рассчитаем линейную скорость го-

рения (движения фронта пламени). Для обеспечения стационарного горения необходимо, чтобы секундный расход газа (V , м/с) соответствовал количеству газа, сгорающему на поверхности, т. е. чтобы $w \cdot f = u \cdot F$, где $f = \pi r^2$ — площадь выходного сечения канала; $F = \pi r l$ — боковая поверхность конуса. Линейная (нормальная) скорость распространения фронта пламени: $u = \frac{wf}{F} = \frac{V}{\pi r l}$. Образующая конуса (l) равна

$$l = \sqrt{r^2 + h^2} = \sqrt{(4 \cdot 10^{-3})^2 + 0,1^2} = 0,1 \text{ м.}$$

Линейная скорость распространения фронта пламени:

$$u = \frac{wf}{F} = \frac{V}{\pi r l} = \frac{5 \cdot 3,14 \cdot 16 \cdot 10^{-6}}{3,14 \cdot 4 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1} = 0,2 \text{ м/с.}$$

Пример 2. В помещении объемом воздуха 150 м^3 произошло истечение 1 кг пропана (C_3H_8). В результате проскакивания искры, температура которой составила 465°C , возник пожар. Определить начальную массовую и линейную скорости горения. Коэффициент теплопроводности смеси: $\lambda = 0,03 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, плотность смеси: $\rho_0 = 1,3 \text{ кг/м}^3$. Значения предэкспоненциального множителя и энергии активации для пропана $k_0 = 4,2 \cdot 10^{11}$, $E = 61\,500 \text{ Дж/моль}$ соответственно.

Решение. Начальная массовая скорость горения определяется по формуле (2.60): $G = \sqrt{\frac{2\lambda\rho_0^2}{qv_0^2}} W(T_B) \frac{RT_B^2}{E}$.

Согласно табл. 1.1, низшая теплота сгорания одного моля пропана: $q = 2043\,110 \text{ Дж/моль}$.

Скорость реакции определится по формуле (2.10):

$$W = k_0 v^i e^{-E/RT_B}.$$

Рассчитаем мольную концентрацию по формуле (1.11):

$$v = \frac{N}{V}.$$

Количество молей пропана $N = \frac{M}{\mu} = \frac{1}{0,044} = 23$ моль. Следовательно, концентрация пропана в воздухе: $v_0 = \frac{N}{V} = \frac{23}{150} = 0,15$ моль/м³. Реакция горения второго порядка $i = 2$. Скорость реакции (начальная) будет равна:

$$W = k_0 v_0^i e^{-E/RT_B} = 4,2 \cdot 10^{11} \cdot 0,15^2 \cdot e^{\frac{-61500}{8,314 \cdot 738}} = 4,3 \cdot 10^5 \text{ моль/(м}^3 \cdot \text{с)}.$$

Рассчитываем массовую скорость горения по формуле (2.60):

$$G = \sqrt{\frac{2\lambda\rho_0^2}{qv_0^2} W(T_B) \frac{RT_B^2}{E}} =$$

$$= \sqrt{\frac{2 \cdot 0,03 \cdot 1,3^2 \cdot 4,3 \cdot 10^5 \cdot 8,314 \cdot 738^2}{2043110 \cdot 0,46^2 \cdot 61500}} = 2,7 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с)}.$$

Линейная скорость движения фронта пламени (2.61):

$$u = \frac{G}{\rho_0} = \frac{2,7}{1,3} = 2,08 \text{ м/с}.$$

Контрольные вопросы по теме «Процесс распространения пламени»

1. Опишите возможные режимы движения фронта пламени.
2. Поясните, почему пламя не может распространяться по трубкам малого внутреннего диаметра («тушащий» диаметр).
3. Какими скоростями характеризуется движение фронта пламени?
4. В чем отличие кинетического факела от диффузионного?
5. Что понимают под смешанным принципом горения?

2.4. Детонационный режим распространения фронта пламени

Детонация (от лат. *detono* — гремлю) — разновидность процесса взрыва, в ходе которого возникает мощная самоподдерживающаяся сверхзвуковая ударная волна, сжимающая вещество до такой степени, что в месте ее прохождения температура мгновенно повышается, начинается химическая реакция, сопровождаемая выделением значительного количества теплоты. При детонационном режиме пламя распространяется с постоянной скоростью, превышающей скорость звука в данной среде. Скорость распространения пламени при детонационном режиме зависит от вида горючей смеси. В газовых взрывчатых смесях скорость распространения пламени находится в пределах 1000–3500 м/с, а в твердых и жидких взрывчатых веществах в пределах 8000–9000 м/с [10]. При детонации развивается высокое давление, достигающее 50 бар в газовых смесях и сотен тысяч бар при детонации твердых и жидких взрывчатых веществ.

Открытие явления детонации. Режим детонационного распространения горения был впервые обнаружен в опытах Ле-Шателье и Моляра [12]. Их эксперименты показали, что возникновение детонации происходит скачкообразно, т. е. скорость движения фронта пламени изменяется скачком. Экспериментально подтверждено, что установившаяся волна детонации распространяется с постоянной скоростью, в значительной степени зависящей от состава горючей смеси. В табл. 2.2 [8] приведены параметры детонации некоторых газоздушных смесей.

Скорость детонации горючих газов в чисто кислородной среде более высокая, по сравнению с приведенными в табл. 2.2. Так, скорость детонации смеси водорода с кислородом составляет 2820 м/с, а в воздухе с объемной долей кислорода 28,6 % только 1940 м/с.

Таблица 2.2

Скорость детонации некоторых газозвоздушных смесей

Горючий газ	Химическая формула	Мольная доля газа в смеси	Теплота взрыва, кДж/кг	Давление детонации, бар	Скорость детонации, м/с
Метан	CH_4	0,0850	2660	17,9	1800
Пропан	C_3H_8	0,0400	1740	19,4	1840
Гексан	C_6H_{14}	0,0200	2650	19,7	1800
Этилен	C_2H_4	0,0635	2940	20,0	1910
Ацетилен	C_2H_2	0,0740	3120	22,0	1980
Водород	H_2	0,2860	3240	16,5	1940

Материал стенок канала не оказывает влияния на скорость детонации. Скорость детонации не зависит от диаметра канала, если он не слишком малой величины. Начальная температура горючей смеси практически не влияет на скорость детонации. Таким образом, скорость движения фронта пламени при детонационном режиме представляет собой физико-химическую константу.

Опытами было установлено, что чем больше плотность среды, тем больше скорость детонации. Такой тип зависимости распространения волны от плотности среды находится в соответствии с закономерностями распространения звука.

Установлено, что имеют место такие предельные значения состава смеси, выше и ниже которых смесь не детонировала даже в случае действия в начале процесса мощного источника зажигания. Концентрационные пределы для распространения детонационной волны в этом случае названы детонационными границами (табл. 2.3) [12].

Как следует из табл. 2.3, детонационные границы более узкие, чем границы зажигания. Например, для водородо-воздушных смесей границы зажигания 4–75 %, а детонационные границы 18,3–58,9 %.

Таблица 2.3

**Концентрационные пределы детонации и воспламенения (зажигания)
некоторых газов в смеси с воздухом**

Горючее вещество	Детонация		Зажигание	
	НКПР	ВКПР	НКПР	ВКПР
Ацетилен (C_2H_2)	4,20	50,0	2,50	80,0
Пропан (C_3H_8)	2,57	7,37	2,37	9,50
Бутан (C_4H_{10})	1,98	6,18	1,86	8,40
Водород (H_2)	18,3	58,9	4,00	75,0

Наряду с детонационными границами, существуют *взрывные пределы*, указывающие те значения концентраций, при которых может самопроизвольно возникнуть детонация при обычном способе зажигания. Взрывные пределы можно трактовать как пределы мгновенного перехода процесса нормального горения в детонационный. Эти пределы еще более узкие, чем детонационные границы, и зависят от интенсивности источника зажигания.

Важность вопроса о пределах детонации для техники взрывобезопасности в промышленности и в горном деле заставила подвергнуть этот вопрос тщательному изучению [8]. Ранее предполагалось, что химическая реакция в детонационной волне происходит мгновенно. Это предположение оказалось неверным. Было показано, что детонационная способность зависит от скорости химических реакций, протекающих в среде. Взрывные пределы были объяснены потерями энергии из зоны химической реакции на преодоление трения газа о стенки канала и на теплоотдачу к его стенкам. Чем меньше скорость реакции, тем больше зона реакции и больше потери энергии. При некотором критическом размере зоны химической реакции потери становятся столь большими, что достигается предел, при котором стационарное распространение детонации невозможно. Вдали от предела, когда скорость химической реакции велика, а зона реакции узка, потери энергии пренебрежимо малы, и скорость детонации не зависит от скорости реакции.

В газовых смесях, движущихся в трубе, может наблюдаться так называемая спиновая (от англ. *spin* — вращение) детонация [11]. Спиновый режим детонации наблюдается достаточно часто. Ряд газовых смесей, например, смесь окиси углерода и кислорода, детонирует только по спиновому механизму. При этом режиме газовая смесь не воспламеняется одновременно во всем сечении трубы, воспламенение происходит в очень малой зоне, по сравнению с диаметром трубы. Эта зона воспламенения движется с постоянной скоростью по спирали вблизи стенок трубы. От этой зоны воспламенения через короткое время пламя распространяется на все поперечное сечение трубы.

Значительное повышение давления при детонации позволяет рассматривать явление детонации как процесс чрезвычайно быстрого сжатия и последовательного воспламенения газа в результате прохождения интенсивной волны сжатия, так называемой *ударной волны*.

Механизм детонационного распространения пламени. Механизм детонационного распространения пламени в предварительно подготовленной реакционной смеси связан с ее поджиганием ударной волной. Ударная волна может распространяться как в горючей среде, так и в инертной. Рассмотрим инертный газ, перемещаемый поршнем. Если скорость движения поршня мала по сравнению со скоростью звука, то молекулы, получающие от движущегося поршня энергию, успевают передать ее по всему объему (механический импульс в среде передается со скоростью звука). Процесс сжатия при этом протекает равномерно, давление во всем объеме оказывается одинаковым. Если же скорость поршня (или, например, летящей пули) превышает скорость звука, то у поверхности поршня (пули) создается давление, значительно превышающее давление газа вдали от этой поверхности. Толщина зоны, в которой наблюдается повышение давления, сравнима с длиной пробега молекулы. Эта зона называется *фронтом ударной волны*.

Ударная волна может создаваться и с помощью взрыва. Распространяясь в горючей смеси, ударная волна поджигает смесь, создавая за собой зону горения. При горении выделяется энергия, необходимая для поддержания движения ударной волны. В отличие от нормального режима горения, в реакцию при детонационном горении вступает неразбавленная продуктами сгорания смесь. Температура горения при этом выше (из-за разогрева смеси при ее сжатии), поэтому смесь сгорает значительно быстрее, чем при ламинарном режиме горения. В табл. 2.4 приводится сравнение нагрева идеального газа в случае изоэнтропного (адиабатического) сжатия и сжатия ударной волной при одинаковом изменении давления (начальная температура $T_1 = 293 \text{ K}$) [11].

Таблица 2.4

**Сравнение температуры газа при его изоэнтропном сжатии
и сжатии ударной волной**

P_2/P_1	1	5	10	25	50	100	200
Изоэнтропное сжатие, $T_2, \text{ K}$	293	464	566	735	897	1093	1353
Сжатие ударной волной, $T_2, \text{ K}$	293	605	895	1753	3177	6020	11690

Как следует из табл. 2.4, температуры газа при его сжатии ударной волной значительно выше, чем при адиабатическом сжатии.

Существо процесса детонации сводится к явлению воспламенения горючей смеси посредством интенсивной волны сжатия ударного типа. Механизм ускорения движения пламени при переходе от нормального режима горения к режиму детонации связан с тем, что продукты сгорания, расширяясь, вызывают неравномерное (из-за влияния стенок канала) движение свежей смеси перед фронтом пламени. Это приводит к искривлению фронта пламени, увеличению его поверхности и, как следствие, возрастанию количества вещества, сгорающего в единицу

времени, что вызывает дальнейшее возрастание скорости движения исходной смеси и т. д.

При переходе горения в режим детонации перед пламенем характер движения потока турбулентный. В результате воздействия на фронт пламени турбулентных пульсаций поверхность горения значительно увеличивается. Таким образом, конкретным механизмом ускорения пламени является турбулентное движение горючей смеси перед фронтом пламени. По мере увеличения скорости движения пламени увеличивается давление. С ростом давления возрастает температура среды, достигая температуры воспламенения. Дальше наблюдается не только скачкообразное увеличение скорости, но и разрыв в положении фронта: ударная волна (рис. 2.20) со скоростью D движется несколько впереди распространяющегося за ней с такой же скоростью (D) фронта пламени (детонационной волны) [11].

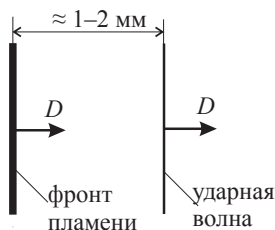


Рис. 2.20. Разрыв между ударной волной и фронтом пламени (детонационной волной)

Различие между ударной и детонационной волной заключается в том, что первая (ударная волна) распространяется в среде, химическая реакция в которой еще не началась, поэтому вследствие необратимых потерь кинетическая энергия ударной волны быстро затухает, и ударная волна превращается в обычную звуковую волну. Вторая (детонационная волна) представляет собой ударную волну, распространяющуюся по горючему

веществу, потери ее энергии компенсируются за счет теплоты, выделяющейся при химической реакции, протекающей в зоне, охваченной волной, благодаря чему она распространяется с постоянной скоростью, характерной для данного горючего вещества и данных условий.

Чрезвычайно быстро происходит ускорение горения при распространении пламени в шероховатых каналах вследствие турбулизации потока. Поэтому с точки зрения техники взрывобезопасности следует по возможности избегать всякого рода шероховатостей и препятствий в каналах, опасных по взрыву.

Отличие ударной волны от звуковой. Ударные волны характеризуются следующими особенностями:

- скорость распространения ударных волн всегда больше скорости звука в невозмущенной среде;
- во фронте ударной волны параметры состояния (давление, температура, плотность) и движения (скорость) изменяются скачком;
- ударные волны сопровождаются перемещением среды в направлении распространения фронта возмущения;
- скорость ударной волны зависит от ее интенсивности, что не наблюдается для звуковой волны;
- при образовании ударных волн энтропия среды вследствие необратимости процесса возрастает;
- ударная волна не имеет периодического характера, а распространяется в виде одного скачка уплотнения.

Гидродинамическая теория детонации

Основоположниками гидродинамической теории детонации являются русский физик Михельсон (1889 г.), англичанин Чепмен (1899 г.) и французы Жуге (1905 г.) и Крюссар (1907 г.). Эта теория не только правильно объясняет качественные особенности детонационных процессов, но и дает возможность вполне

удовлетворительно рассчитать все параметры (скорость, температуру, давление) среды в детонационной волне [16].

Рассмотрим трубу, в которой движется горючая смесь (рис. 2.21). Полагаем, что ударная волна и фронт пламени (детонационная волна) являются плоскими. Зона химической реакции сосредоточена между ударной и детонационной волной. Ударная и детонационная волны движутся со скоростью D . Параметры исходной горючей смеси p_1 , T_1 , v_1 — соответственно давление, температура, удельный объем — известны. Смесь движется со скоростью w_1 . Необходимо определить массовую скорость сгорания горючей смеси (G), скорость детонации (D), параметры продуктов сгорания (p_2 , T_2 , v_2) и скорость их движения (w_2). Всего шесть неизвестных.

Для решения данной задачи рассмотрим два сечения (рис. 2.21), расположенные перед ударной волной (сечение I) и непосредственно за детонационной волной (сечение II). Чтобы определить все требуемые величины, нужно написать шесть уравнений.

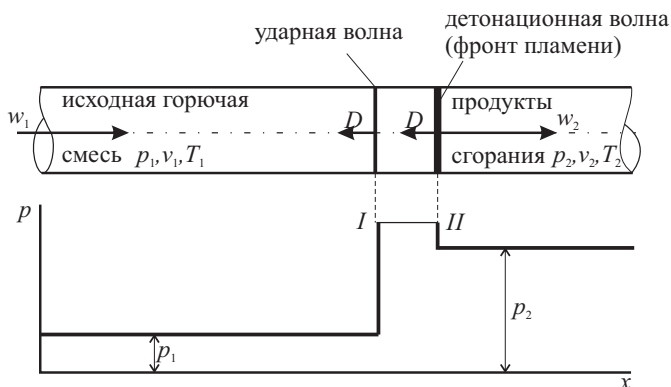


Рис. 2.21. К задаче по расчету детонационного режима движения фронта пламени

Уравнение неразрывности (сплошности) потока. Поскольку процесс детонации стационарный (скорость во времени оста-

ется постоянной), то количество вещества ($M = \rho \cdot w \cdot f$, кг/с), протекающего через любое сечение трубы в единицу времени, будет постоянным. Согласно уравнению неразрывности потока ($M_1 = M_2$):

$$\rho_1 \cdot W_1 \cdot f_1 = \rho_2 \cdot W_2 \cdot f_2, \quad (2.63)$$

где $W_1 = D - w_1$, а $W_2 = D - w_2$ (считаем детонационную волну неподвижной, а потоки движущимися относительно нее).

Поскольку площадь поперечного сечения трубы $f_1 = f_2$, а плотность среды, выраженная через удельный объем $\rho = \frac{1}{v}$, то уравнение неразрывности потока (2.63) запишется так:

$$\frac{D - w_1}{v_1} = \frac{D - w_2}{v_2} = G. \quad (2.64)$$

Это выражение связывает массовую скорость сгорания и скорость детонации D .

Уравнение (закон) сохранения импульса. Согласно закону сохранения импульса (количества движения):

$$p_1 - p_2 = G(D - w_2) - G(D - w_1). \quad (2.65)$$

Из уравнения (2.64): $(D - w_1) = Gv_1$, а $(D - w_2) = Gv_2$. Подставим эти выражения в (2.65):

$$p_1 - p_2 = G^2 v_2 - G^2 v_1. \quad (2.66)$$

Откуда выражение для массовой скорости сгорания имеет вид

$$G = \pm \sqrt{\frac{p_1 - p_2}{v_2 - v_1}} = \pm \sqrt{\frac{p_2 - p_1}{v_1 - v_2}}. \quad (2.67)$$

Уравнение (2.66) можно записать в виде

$$p_1 + G^2 v_1 = p_2 + G^2 v_2 = \text{const}. \quad (2.68)$$

При $G = \text{const}$ это равенство в системе координат “ $p - v$ ” изображается в виде прямой, называемой *прямой Михельсона* [16], наклоненной к оси v под углом φ (рис. 2.22), причем $\text{tg } \varphi = G^2$.

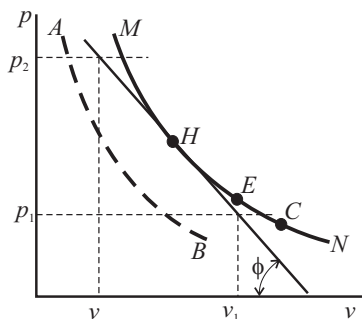


Рис. 2.22. Прямая Михельсона и динамические адиабаты Гюгонио [14] (AB для инертной среды, MN для химически реагирующей среды)

Согласно (2.64), величина G связана со скоростью детонации соотношением $G = \frac{D - w_1}{v_1}$, откуда $D = Gv_1 + w_1$. Если среда перед фронтом детонационной волны покоится ($w_1 = 0$), то $D = Gv_1 = v_1 \sqrt{\tan \phi}$.

Учитывая (2.67), скорость детонационной волны:

$$D = v_1 \sqrt{\frac{p_2 - p_1}{v_1 - v_2}}. \quad (2.69)$$

Однако численно определить значение скорости детонации по формуле (2.69) или массовой скорости сгорания по выражению (2.67) нельзя, т. к. неизвестны значения p_2 и v_2 .

Уравнение первого закона термодинамики для потока инертной среды. Первый закон термодинамики для движущейся системы без учета сил тяжести, трения, совершения технической работы и изменения потенциальной энергии имеет вид:

$dq = dh + \frac{dW^2}{2}$. Для адиабатного процесса $dq = 0$, тогда уравнение

запишется так: $dh = -\frac{dW^2}{2}$. Интегрируя левую и правую части

уравнения $\int_{h_1}^{h_2} dh = - \int_{W_1}^{W_2} \frac{dW^2}{2}$, получим $h_2 - h_1 = \frac{W_2^2}{2} - \frac{W_1^2}{2}$, или

$$h_2 - h_1 = -\frac{(D - w_2)^2}{2} + \frac{(D - w_1)^2}{2}, \text{ т. е. } 2(h_2 - h_1) = (D - w_1)^2 - (D - w_2)^2.$$

Учитывая (2.64) и (2.67), уравнение первого закона термодинамики для потока инертной среды при адиабатных условиях запишется так: $(p_2 - p_1)(v_2 - v_1) + 2(h_2 - h_1) = 0$.

Согласно (1.24) энтальпия: $h_1 = u_1 + p_1 v_1$, $h_2 = u_2 + p_2 v_2$. Подставляя выражения для энтальпии в вышенapisанное уравнение и выполняя арифметические преобразования, получим окончательный вид уравнения первого закона термодинамики для потока, в котором отсутствуют химические превращения:

$$(p_1 + p_2)(v_2 - v_1) + 2(u_2 - u_1) = 0. \quad (2.70)$$

Уравнение (2.70) называется *динамической адиабатой*, или *адиабатой Гюгонио* (французский инженер, впервые получивший это уравнение). Название динамической адиабаты появилось в связи с тем, что вывод этого уравнения сделан на основе закономерностей динамики потока газа. Учитывая, что удельный объем (v) обратно пропорционален плотности (ρ): ($v = 1/\rho$), уравнение (2.70) является термодинамическим соотношением между давлением и плотностью ($\rho = 1/v$) скачка уплотнения, возникающего при прохождении ударной волны.

Уравнение Гюгонио для химически реагирующей среды. Для химически реагирующей системы в уравнение (2.70) необходимо добавить тепловой эффект реакции (Q). Адиабата Гюгонио для среды, в которой протекают химические превращения, записывается так:

$$u_2 - u_1 = 0,5(p_1 + p_2)(v_1 - v_2) + Q. \quad (2.71)$$

Согласно уравнению (2.71), изменение внутренней энергии в химически реагирующей системе происходит вследствие

сжатия среды ударной волной (первое слагаемое правой части уравнения) и выделения теплоты в ходе реакции (второе слагаемое правой части уравнения).

Адиабата Гюгонио есть особая функциональная связь между давлением (p) и удельным объемом (v) или плотностью (ρ) в случае разрывных (конечных) изменений, которые всегда необратимы. Скачок уплотнения перед детонационной волной является адиабатным необратимым процессом, поскольку часть кинетической энергии в скачке необратимо превращается в теплоту, следовательно, энтропия возрастает.

Адиабата Гюгонио для необратимого адиабатного процесса в отсутствие химических реакций (2.70), т. е. процесса сжатия среды ударной волной, показана на рис. 2.22 штриховой линией AB . Кривая Гюгонио для химически реагирующей системы (2.71), т. е. процесса, протекающего в детонационной волне, показана на рис. 2.22 линией MN . Кривая MN построена для конечных продуктов реакции, обладающих большей энергией, и поэтому лежит выше, чем кривая Гюгонио для ударной волны, производящей сжатие исходной смеси.

Для процесса детонации реальное значение имеет лишь ветвь MN на кривой MN (рис. 2.22), ибо вдоль этой ветви, как следует из уравнений (2.74) и (2.76), $D > 0$ и $\Delta u > 0$. Ветвь CN , где $D > 0$ и $\Delta u < 0$, соответствует процессу горения, характерным свойством которого является то, что продукты горения движутся в сторону, противоположную направлению распространения фронта пламени. Участок EC не отвечает никакому реальному стационарному процессу, т. к. здесь $(p_2 - p_1) > 0$ и $(v_1 - v_2) < 0$, т. е. величина D , согласно формуле (2.69), имеет мнимое значение. Чепмен выдвинул гипотезу о том, что детонации соответствует минимальная скорость, характеризуемая параметрами точки H , в которой прямая Михельсона касается адиабаты Гюгонио, т. к. при других параметрах детонационная волна должна перемещаться с ускорением.

Уравнение адиабаты для обратимого процесса в дифференциальной форме. Запишем выражение для первого закона термодинамики через внутреннюю энергию: $dq = du + p dv$ и через энтальпию: $dq = dh - v dp$. Для адиабатного процесса $dq = 0$. Тогда $du = -p dv$, а $dh = v dp$. Учитывая, что $du = c_v dT$, а $dh = c_p dT$, запишем: $v dp = c_p dT$, $-p dv = c_v dT$. Разделив данные выражения одно на другое, получим $\frac{c_p}{c_v} = -\frac{v dp}{p dv}$. Отношение $\frac{c_p}{c_v} = k$ — показатель адиабаты. Уравнение адиабатического процесса (уравнение Пуассона), записанного в дифференциальной форме, имеет вид:

$$k \cdot p dv = -v dp. \quad (2.72)$$

Уравнение состояния идеального газа. К пяти вышеперечисленным уравнениям необходимо добавить еще уравнение состояния: $F(p, v, T) = 0$. Если детонационная волна распространяется в среде, близкой по свойствам к идеальному газу, то уравнение состояния имеет вид (1.6).

Вычисление параметров детонационной волны для газовых смесей

Обычно начальные параметры p_1, v_1, T_1, w_1 известны. Необходимо рассчитать p_2, v_2, T_2, w_2, D . Для нахождения v_2 запишем уравнение Пуассона (2.72) для сечения II (рис. 2.21): $k p_2 dv = -v_2 dp$ или $-\frac{dp}{dv} = \frac{k p_2}{v_2}$, но $-\frac{dp}{dv} = \frac{p_2 - p_1}{v_2 - v_1}$, если $p_1 \ll p_2$, то $\frac{dp}{dv} = \frac{p_2}{v_1 - v_2}$. Тогда $\frac{p_2}{v_1 - v_2} = \frac{k p_2}{v_2}$. Откуда после сокращения на p_2 получим формулу для расчета удельного объема продуктов сгорания:

$$v_2 = v_1 \frac{k}{k + 1}. \quad (2.73)$$

Значение показателя адиабаты k известно (см. табл. 1.2).

Величину p_2 найдем, используя динамическую адиабату Гюгонио (2.71): $u_2 - u_1 = 0,5(p_1 + p_2)(v_1 - v_2) + Q$. Поскольку исходная смесь холодная, то внутренняя энергия $u_1 \ll u_2$, кроме того, $p_1 \ll p_2$, тогда

$$u_2 = 0,5p_2(v_1 - v_2) + Q, \quad (2.74)$$

где Q , Дж/кг — тепловой эффект химической реакции.

Из термодинамики известно, что $u_2 = c_v T_2$. Массовая теплоемкость при постоянном объеме (c_v) продуктов реакции, согласно (1.18), находится по выражению $c_v = \frac{\bar{R}}{\mu(k-1)}$, где μ — молекулярная масса продуктов сгорания, тогда внутренняя энергия продуктов сгорания:

$$u_2 = \frac{\bar{R}T_2}{\mu(k-1)}. \quad (2.75)$$

Подставляя (2.75) в (2.74), имеем

$$\frac{\bar{R}T_2}{\mu(k-1)} = 0,5p_2(v_1 - v_2) + Q. \quad (2.76)$$

Согласно уравнению состояния идеального газа (продукты реакции близки по свойствам к идеальному газу): $p_2 v_2 = \frac{\bar{R}}{\mu} T_2$, по-

этому в левой части уравнения (2.76) вместо $\frac{\bar{R}}{\mu} T_2$ запишем $p_2 v_2$,

тогда $\frac{p_2 v_2}{(k-1)} = 0,5p_2(v_1 - v_2) + Q$. Делая арифметические преоб-

разования, получим $p_2 v_2 \frac{k+1}{k-1} = p_2 v_1 + 2Q$. Подставляя в эту формулу выражение (2.73), которым определяется удельный объем продуктов сгорания (v_2), получим $p_2 = 2Q(k-1) \frac{1}{v_1}$. Учитывая, что

$\frac{1}{v_1} = \rho_1$, запишем формулу для расчета давления продуктов сгорания:

$$p_2 = 2Q(k-1)\rho_1. \quad (2.77)$$

Определим массовую скорость сгорания G . Согласно уравнению (2.67): $G = \sqrt{\frac{p_2 - p_1}{v_1 - v_2}}$. Учитывая, что $p_1 \ll p_2$, запишем $G = \sqrt{\frac{p_2}{v_1 - v_2}}$. Подставляя выражения для p_2 и v_2 , согласно формулам (2.77) и (2.73), получим формулу для расчета массовой скорости горения:

$$G = \frac{1}{v_1} \sqrt{2Q(k^2 - 1)} = \rho_1 \sqrt{2Q(k^2 - 1)}. \quad (2.78)$$

Для расчета скорости детонации D воспользуемся выражением (2.69): $D = v_1 \sqrt{\frac{p_2 - p_1}{v_1 - v_2}}$ и учтем, что $p_1 \ll p_2$, тогда $D = v_1 \sqrt{\frac{p_2}{v_1 - v_2}}$.

Подставляя значения давления и удельного объема продуктов сгорания, согласно формулам (2.77) и (2.73), получим

$$D = \sqrt{2Q(k^2 - 1)}. \quad (2.79)$$

Для оценки температуры продуктов сгорания воспользуемся уравнением состояния идеального газа (1.6), из которого $T_2 = \frac{p_2 v_2 \mu}{R}$. Подставляя значения p_2 и v_2 , согласно формулам (2.77) и (2.73), получим

$$T_2 = \frac{2kQ \mu (k-1)}{R(k+1)}. \quad (2.80)$$

Замечание. Поскольку масса исходных веществ и продуктов сгорания не изменяется, а количество молей продуктов сгорания и горючей смеси отличается незначительно, то молекулярные массы исходных веществ и продуктов сгорания можно считать одинаковыми.

Найдем соотношение между температурой взрыва и температурой продуктов сгорания. Теплоту Q , выделяемую исходной горючей смесью массой 1 кг, при взрыве (сгорании при $V = \text{const}$) можно рассчитать по формуле: $Q = Mc_v(T_b - T_1)$, где c_v — массовая теплоемкость при постоянном объеме исходной горючей смеси, находится по выражению (1.18). Поскольку $M = 1$ кг, а $T_1 \ll T_b$, то формула для расчета теплоты (Q , Дж/кг) имеет вид:

$$Q = c_v T_b = \frac{\bar{R}}{\mu(k-1)} T_b. \quad (2.81)$$

Подставляя (2.81) в (2.80), получим

$$T_2 = \frac{2k}{(k+1)} \cdot T_b. \quad (2.82)$$

Из формулы (2.82) следует, что температура продуктов сгорания отличается от температуры взрыва незначительно.

Выразим скорость детонации через температуру продуктов сгорания. Подставим выражение (2.80) в (2.79), получим

$$D = (k+1) \sqrt{\frac{\bar{R} T_2}{\mu k}}. \quad (2.83)$$

Умножив и разделив подкоренное выражение (2.83) на показатель адиабаты, получим

$$D = \frac{k+1}{k} \sqrt{\frac{k \bar{R} T_2}{\mu}} = \frac{k+1}{k} a_{\text{звук}}, \quad (2.84)$$

где $a_{\text{звук}} = \sqrt{\frac{k \bar{R} T_2}{\mu}}$ — скорость звука при температуре T_2 .

Из формулы (2.84) следует, что скорость детонационной волны больше скорости звука.

Для расчета скорости, с которой движутся продукты сгорания (w_2), воспользуемся уравнением неразрывности потока (2.64). Из (2.64) имеем $\frac{D - w_2}{v_2} = G$, откуда $w_2 = D - Gv_2$. Массо-

вая скорость сгорания $G = \sqrt{\frac{p_2}{v_1 - v_2}}$, тогда $w_2 = D - v_2 \sqrt{\frac{p_2}{v_1 - v_2}}$.

Подставляя значения p_2 и v_2 , согласно формулам (2.77) и (2.73), получим формулу для расчета скорости движения продуктов сгорания:

$$w_2 = D - \frac{k}{k+1} \sqrt{2Q(k^2 - 1)}. \quad (2.85)$$

Замечание. Значение теплового эффекта реакции (Q) при сгорании 1 кг смеси, входящего во все вышенаписанные формулы, необходимо подставлять в Дж/кг.

Пользуясь полученными выше формулами (2.77), (2.79), (2.83), можно оценить соотношение между давлением во фронте ударной волны и детонационной волной при одинаковых скоростях их распространения [14].

Для ударной волны:

$$p_{\text{уд}} - p_1 = \frac{2}{k+1} v_1 D^2 \left(1 - \frac{a_{\text{звук}}^2}{D^2} \right),$$

а для детонационной волны:

$$p_2 - p_1 = \frac{v_1 D^2}{k+1} \left(1 - \frac{a_{\text{звук}}^2}{D^2} \right).$$

Следовательно, $\frac{p_{\text{уд}} - p_1}{p_2 - p_1} = 2$, т. е. давление в ударной волне в два

раза больше, чем в детонационной. Это связано с тем, что во фронте детонационной волны при протекании химической реакции (при выделении теплоты) происходит расширение продуктов реакции, вследствие чего давление непосредственно позади зоны реакции меньше, чем в исходном веществе при его сжатии ударной волной.

Особенности детонации в шероховатых трубах и угольных шахтах. Детонация в шероховатых трубах является типичным примером неклассической детонации [11]. Скорость детонации здесь уже не является физико-химической постоянной газовой смеси. Если в гладких трубах скорость детонации не может быть меньше значения, получаемого из формулы (2.79), то в шероховатых трубах скорость детонации уменьшается с увеличением шероховатости стенок трубы и может быть на 40–50 % меньше, получаемой по формуле (2.79) [11].

Процесс детонации в шероховатых трубах и угольных шахтах аналогичен. При зажигании метана (рудничного газа) возникает скачок уплотнения (ударная волна). Поскольку метан собирается в одном месте, то горение прекращается. Однако скачок уплотнения распространяется дальше по штольне, которую с ее распорками можно рассматривать как максимально шероховатый канал с покрытыми угольной пылью стенками. Вследствие скачка уплотнения смесь угольной пыли с воздухом (ее называют *гибридной смесью*) воспламеняется, а шероховатость канала создает значительную турбулентность, способствующую распространению пламени. Для предотвращения распространения пламени (если зажигание произошло) в перекрытиях штольни (в определенных местах) размещаются заполненные песком резервуары, которые опрокидываются в результате набегающего скачка уплотнения, образуя при этом смесь угольной пыли (горючего вещества) с инертной примесью (пе-

ском). Эта смесь препятствует дальнейшему распространению пламени [11].

Пример решения задачи по теме «Детонационный режим распространения фронта пламени»

Пример. В помещении, объем которого 130 м^3 при давлении 1 бар и температуре 20°C , произошла утечка ацетилена (C_2H_2). Мольная доля ацетилена в смеси с воздухом составила 15 %. В результате искры произошло самовоспламенение (взрыв) смеси и распространение пламени в детонационном режиме. Определить массу ацетилена, плотность и удельный объем исходной смеси, скорость детонации, давление продуктов взрыва, скорость продуктов сгорания. Показатель адиабаты для продуктов сгорания $\kappa = 1,33$ [5, с. 64–65].

Решение. Определим массовую долю ацетилена в смеси с воздухом по формуле (1.10): $m_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{r_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot \mu_{\text{C}_2\text{H}_2}}{\mu_{\text{см}}}$. Рассчитаем молекулярную массу смеси, используя формулу (1.11):

$$\mu_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n r_i \mu_i = r_{\text{C}_2\text{H}_2} \mu_{\text{C}_2\text{H}_2} + r_{\text{B}} \mu_{\text{B}}.$$

В этой формуле мольная доля ацетилена: $r_{\text{C}_2\text{H}_2} = 0,15$, а мольная доля воздуха: $r_{\text{B}} = 1 - 0,15 = 0,85$,

$$\begin{aligned} \mu_{\text{см}} &= \sum_{i=1}^n r_i \mu_i = r_{\text{C}_2\text{H}_2} \mu_{\text{C}_2\text{H}_2} + r_{\text{B}} \mu_{\text{B}} = \\ &= 0,15 \cdot 0,026 + 0,85 \cdot 0,029 = 0,0286 \text{ кг/моль}, \end{aligned}$$

$$m_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{r_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot \mu_{\text{C}_2\text{H}_2}}{\mu_{\text{см}}} = \frac{0,15 \cdot 0,026}{0,0286} = 0,136.$$

Определим массу воздуха в помещении по формуле 1.6:

$$pV = \frac{M}{\mu_B} RT \rightarrow M = \frac{pV \cdot \mu_B}{RT} = \frac{10^5 \cdot 130 \cdot 0,029}{8,314 \cdot 298} = 152,2 \text{ кг.}$$

Определим массу ацетилена, зная его массовую долю в смеси с воздухом: $m_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{M_{\text{C}_2\text{H}_2}}{M_{\text{C}_2\text{H}_2} + M}$. Отсюда

$$M_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{m_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot M}{1 - m_{\text{C}_2\text{H}_2}} = \frac{0,136 \cdot 152,2}{1 - 0,136} = 24 \text{ кг.}$$

Масса смеси $152,2 + 24 = 176,2 \text{ кг}$. Плотность исходной смеси: $\rho = \frac{M}{V} = \frac{176,2}{130} = 1,36 \text{ кг/м}^3$. Удельный объем: $v_1 = 1/1,36 = 0,74 \text{ м}^3/\text{кг}$.

Определим скорость детонации. Из табл. 1.1 выпишем значение низшей теплоты сгорания ацетилена: $Q^H = 48\,280 \text{ кДж/кг}$. Поскольку массовая доля ацетилена в смеси с воздухом составляет 0,136, то теплота сгорания 1 кг смеси ацетилена с воздухом: $Q = 0,136 \cdot 48\,280 = 6\,566 \text{ кДж/кг}$.

Скорость детонации (2.79):

$$D = \sqrt{2Q \cdot (k^2 - 1)} = \sqrt{2 \cdot 6\,566 \cdot 10^3 \cdot (1,33^2 - 1)} = 3178 \text{ м/с.}$$

Удельный объем продуктов сгорания (2.73):

$$v_2 = v_1 \frac{k}{k+1} = 0,74 \cdot \frac{1,33}{1,33+1} = 0,42 \text{ м}^3/\text{кг.}$$

Давление продуктов взрыва (2.77):

$$p_2 = 2Q(k-1)\rho_1 = 2 \cdot 6\,566 \cdot 10^3 \cdot (1,33-1) \cdot 1,36 = 58,9 \cdot 10^5 = 58,9 \text{ бар.}$$

Скорость продуктов сгорания (2.85):

$$\begin{aligned} w_2 &= D - \frac{k}{k+1} \sqrt{2Q \cdot (k^2 - 1)} = \\ &= 3178 - \frac{1,33}{2,33} \sqrt{2 \cdot 6\,566 \cdot 10^3 (1,33^2 - 1)} = 1367 \text{ м/с.} \end{aligned}$$

Контрольные вопросы по теме «Детонационный режим распространения фронта пламени»

1. В чем отличие ударной волны от звуковой?
2. В чем различие между ударной и детонационной волной?
3. В чем отличие уравнения Гюгонио для инертной среды от химически реагирующей среды?
4. В чем отличие просто взрыва от взрыва в детонационном режиме?
5. В какой волне — ударной или детонационной — давление больше?

2.5. Горение гетерогенных сред. Явление взрыва

Рассмотрим закономерности горения в гетерогенных системах, содержащих окислитель в газообразной фазе, а горючее в жидком или твердом состояниях.

Горение жидких веществ

Горение жидких веществ наблюдается, например, при пожарах нефти и продуктах ее переработки. Чтобы жидкое вещество загорелось, необходимо образование горючей паровоздушной смеси над поверхностью жидкости. Если к поверхности жидкости поднести источник зажигания (например, горящую спичку), то произойдет воспламенение паровоздушной смеси. Температура, при которой происходит такое явление, называется *температурой воспламенения* данного горючего. Температура воспламенения — это такая температура, при которой около поверхности жидкости содержание паров соответствует границам зажигания смеси паров с кислородом воздуха. Для

низкокипящих горючих, например, бензина, температура воспламенения составляет порядка 20 °С, для керосина она лежит в пределах 21–65 °С, а для моторных масел находится в пределах 65–140 °С [12]. Температура воспламенения является характеристикой огнеопасности данного горючего.

Если посторонний источник зажигания не применять, а горючее вводить в нагретый воздух, например, впрыскивать в камеру сгорания поршневого двигателя, то в этом случае также имеется некоторая минимальная температура среды, начиная с которой вещество самовоспламеняется и горит без подвода теплоты извне. Температура самовоспламенения жидких веществ равна (примерно) температуре самовоспламенения их паров.

Механизм горения. Важнейшим обстоятельством механизма горения жидких веществ является то, что температура их кипения всегда ниже температуры самовоспламенения (табл. 2.5) [10].

Таблица 2.5

Температура кипения и самовоспламенения горючих жидкостей

Жидкость	Температура, °С	
	кипения	самовоспламенения
Ацетон	56,5	535
Бензол	80,1	560
Этиловый спирт	78,4	404

Например, согласно табл. 2.5, ацетон кипит при температуре 56,4 °С, а самовоспламеняется при 535 °С. Поэтому горение жидких веществ возможно только в парообразном состоянии. Горючая жидкость, например, в виде капли, попав в пространство, температура которого превышает температуру самовоспламенения данной жидкости, сначала частично испаряется, образовавшаяся около поверхности капли горючая паровоздушная смесь воспламеняется. Дальнейшее горение поддерживается непрерывным процессом испарения горючего с поверхности за счет теплоты, подводимой от пламени. Вследствие того,

что температура пламени всегда выше начальной температуры среды, после вспышки горючего скорость его испарения увеличивается, и раз возникшее пламя сохраняется уже до тех пор, пока вся жидкость не сгорит.

В установившемся состоянии сгорание горючей жидкости характеризуется двумя взаимосвязанными процессами — испарением горючего за счет теплоты, получаемой от пламени, и горением паровоздушной смеси вблизи от поверхности жидкости. Установившийся процесс горения характеризуется равенством скоростей испарения и сгорания образующихся паров. Если сгорание образующихся паров жидкого горючего происходит интенсивно, практически мгновенно после их образования и смешения с окружающим воздухом, то скорость горения, определяемая как скорость исчезновения жидкой фазы, практически определяется скоростью испарения вещества. Другой случай, когда скорость сгорания паров в объеме происходит медленно. В этом случае определяющим будет не процесс испарения, а гомогенное горение паровоздушной смеси в пространстве над поверхностью жидкости.

Таким образом, горение жидкого вещества есть процесс горения его паров, т. е. гомогенный химический процесс, скорость которого определяется скоростью испарения. Скорость испарения, в свою очередь, зависит от количества подводимой к жидкости теплоты, определяемой закономерностями теплообмена.

Выгорание со свободной поверхности. Механизм горения жидких горючих хорошо иллюстрируется примером выгорания со свободной поверхности (рис. 2.23) [12]. Если произвести зажигание горючей жидкости с ее открытой поверхности, то над зеркалом жидкости возникнет пламя, а уровень жидкости начнет опускаться. Поверхность жидкости остается при этом сравнительно холодной (спичка, плавающая на поверхности жидкости, не горит). Довольно быстро после возникновения горения устанавливается стационарный режим, характеризующийся постоянством скорости опускания уровня жидкости.

Область горения над открытой поверхностью жидкости можно разбить на несколько зон (рис. 2.21): зона догорания (1); факел пламени (2); смесь паров жидкости и воздуха (3); конвективные потоки воздуха (4); зона подогрева жидкости за счет теплоты, выделяемой при сгорании (5); горючая жидкость (6).

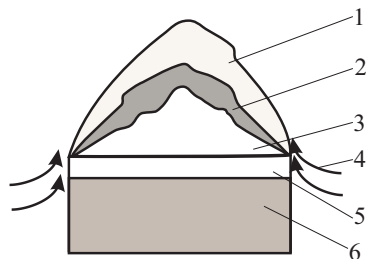


Рис. 2.23. Зоны горения жидкости на открытой поверхности

При установившейся скорости выгорания распределение температуры в жидкости не изменяется во времени. Опыты [12] показывают, что температура поверхности жидкости почти совпадает с табличной (табл. 2.5) величиной температуры кипения данной жидкости. Глубина проникновения тепловой волны (зона подогрева) не превышает 30–40 мм [12]. Ниже этого уровня температура жидкости такая же, как и до воспламенения. Неизменность размера зоны подогрева означает, что вся подводимая теплота идет на испарение жидкости с поверхности. Подвод теплоты к поверхности жидкости осуществляется главным образом посредством теплового излучения. Передача теплоты в зону подогрева жидкости происходит путем теплопроводности.

Скорость выгорания жидкости зависит от природы жидкости и количества подводимой к поверхности жидкости теплоты. Количество подводимой к жидкости теплоты должно быть равно или больше величины скрытой теплоты парообразования (r , Дж/кг), т. е. теплоты, которую необходимо подвести к 1 кг

данной жидкости, чтобы ее испарить. В табл. 2.6 приведены значения линейной и массовой скоростей выгорания некоторых жидкостей со свободной поверхности [12].

Таблица 2.6

Скорость выгорания горючих жидкостей со свободной поверхности

Горючая жидкость	Плотность жидкости, кг/м ³	Скорость выгорания:	
		линейная, мм/мин	массовая, кг/(м ² ·ч)
Автобензин	770	1,75	80,850
Керосин	845	0,93	49,330
Толуол	860	2,68	138,29
Ацетон	790	1,40	66,360
Бензол	875	3,15	165,37

Как следует из табл. 2.6, величина линейной скорости выгорания жидкостей со свободной поверхности не превышает 4 мм/мин.

Если горючее находится в емкости, то скорость выгорания зависит от диаметра емкости. По экспериментальным данным [10], с увеличением диаметра емкости от 0,1 м до 1,3 м скорость выгорания несколько увеличивается. При дальнейшем увеличении диаметра емкости свыше 1,3 м скорость выгорания практически не изменялась. Рост скорости выгорания с увеличением диаметра емкости объясняется переходом ламинарного режима горения при малых диаметрах емкости в турбулентный при больших диаметрах емкости. Турбулентность увеличивает объем факела и приток тепловой энергии к поверхности жидкости, ускоряя ее испарение.

Закономерность горения жидких веществ распространяется и на горение многих твердых углеводородных веществ, например, битумов, парафина, которые сгорают лишь в паровой фазе (хорошо известно горение свечи). Скорость горения в этих случаях также определяется скоростью парообразования. Большой класс взрывчатых веществ — как жидких, так и твердых — сгорает, проходя обязательную стадию предварительного испарения.

Горение твердых топлив

Рассмотрим горение твердых натуральных органических веществ, таких как каменный уголь, торф, дрова. Эти твердые горючие вещества называются *топливом*.

Две стадии процесса горения. Всякое твердое топливо в своей горючей части содержит составляющие, которые при нагреве разлагаются, образуя горючую парогазовую смесь. Принято называть эту часть топлива «летучей», а выделяющиеся газообразные и парообразные компоненты — «летучими». Появление горючей парогазовой смеси связано со сложным процессом термического разложения определенной части органического вещества. Количество и качество горючей парогазовой смеси тесно связано с режимом нагрева топлива. Остающаяся после выделения горючей парогазовой смеси часть топлива называется *коксовым* (от англ. *cose* — твердый остаток) *остатком топлива*. Коксовый остаток составляет для большинства топлив значительную долю горючей массы топлива и состоит практически лишь из твердого углерода и минеральных (зольных) составляющих.

Содержание углерода в коксовом остатке ряда топлив приведено в табл. 2.7 [12].

Таблица 2.7

Содержание углерода в коксовом остатке

Топливо	Низшая теплотворная способность, кДж/кг	Содержание углерода в коксовом остатке, %
Каменный уголь (антрацит)	33 390	96,5
Бурый уголь	26 418	55,0
Торф	22 008	30,0
Дрова	18 732	20,0

Каменный уголь (антрацит), содержащий в коксовом остатке 96,5 % углерода, выделяет много больше теплоты при своем сгорании, чем, например, дрова, содержащие всего 20 % углерода.

В связи с двойственной природой органического топлива имеют место две характерные стадии процесса горения. Эти стадии нетрудно обнаружить, если кусочек топлива внести в нагретое пространство (топку) и последовательно проследить развитие явления. Сначала некоторое время кусочек будет темным. В этот период топливо сушится. Далее происходит разложение топлива на составляющие. Сначала выделяется горючая парогазовая смесь, которая является как бы генератором газа. Если температура топки превышает температуру самовоспламенения парогазовой смеси, то, спустя некоторое время после попадания кусочка в топку, парогазовая смесь воспламеняется, и кусочек топлива окутывается ярко светящимся пламенем. Сам кусочек продолжает при этом оставаться темным. Пламя существует лишь некоторое время, а затем постепенно исчезает. Это значит, что кусочек весь прогрелся до температуры, когда выход основной массы парогазовой смеси закончился, и оставшийся кусочек представляет собой практически коксовый остаток топлива. Эта картина характерна для больших кусочков топлива. При горении топлива в пылевидном состоянии выход парогазовой смеси затягивается почти на весь период горения. Это объясняется тем, что нагрев мелких частиц происходит быстро, разложение летучих не успевает следовать за прогревом, и их выделение происходит в процессе горения частицы.

Момент окончания выхода парогазовой смеси характеризует конец первой стадии процесса горения, называемой *стадией* или *периодом подготовки топлива к горению*. Продолжительность первой стадии зависит от интенсивности теплообмена между кусочком и окружающей средой, размера кусочка и количества подводимой теплоты для его нагрева.

Вторая стадия процесса горения является стадией горения кокса (твердого углерода). Эта стадия начинается после окончания выхода и горения парогазовой смеси и характеризуется быстрым накаливанием оставшейся массы кусочка до температуры, превышающей температуру топки. Эта температура остается

затем до конца процесса горения почти неизменной и поддерживается за счет интенсивного выделения теплоты вследствие химической реакции. Горение в этой стадии происходит почти беспламенным образом и занимает наибольшую долю общего времени сгорания твердого топлива. Скорость протекания процесса горения определяется тем, как быстро кислород из окружающего пространства подводится к горящему коксу.

Таким образом, первая стадия процесса горения твердого топлива не может идти самостоятельно, требуется организовывать подвод теплоты. В стадии горения кокса процесс, раз возникнув, может идти затем самостоятельно до конца, до полного выгорания углерода, содержащегося в коксе, после чего от кусочка топлива остается или сыпучая зола, или сплавленная масса — шлак.

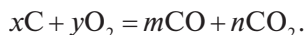
Температура воспламенения твердого топлива. Основной стадией процесса горения твердого топлива является стадия горения кокса. Устойчивое горение кокса после того, как первая стадия закончена, возможно лишь в определенных условиях. Воспламенение горючей парогазовой смеси не всегда является началом горения кокса. Для начала устойчивого горения кокса необходима определенная температура топки (окружающей среды). При температуре ниже этой химическая реакция протекает медленно. По мере повышения температуры реакция окисления топлива усиливается, при этом увеличивается количество выделяемой теплоты. Температура частицы возрастает, но тепловое равновесие между выделяемой в результате реакции теплотой и отводимой в окружающую среду сохраняется. Повышая температуру топки, можно достичь такого момента, когда скорость реакции станет настолько большой, что теплота не будет успевать отводиться в окружающую среду, и частица начнет самопроизвольно разогреваться, без дальнейшего повышения температуры топки. Разогрев носит прогрессивный характер, в результате чего частица быстро, почти скачкообразно, из темной становится ярко накаленной и с этого момента начинает устойчиво и сравнительно быстро сгорать.

Это явление, связанное с нарушением теплового равновесия, подобно уже известному явлению теплового самовоспламенения газов (тепловой взрыв), получило название *воспламенения твердого топлива*. Температура частицы, при которой происходит самопроизвольное и быстрое ускорение химического процесса окисления, называется *температурой воспламенения твердого топлива (температурой зажигания кокса)*.

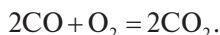
Таким образом, в случае горения твердого топлива следует различать два процесса и две температуры воспламенения: процесс воспламенения горючей парогазовой смеси и ее температуру воспламенения; процесс зажигания кокса и температуру зажигания. Обе температуры зависят от условий теплообмена, но только температура зажигания кокса зависит непосредственно от реакционных свойств кокса, вида кинетического уравнения гетерогенной реакции и численного значения кинетических характеристик. Эта температура и является определяющей для начала устойчивого горения твердого топлива.

Роль диффузии в процессе горения топлива. Скорость горения твердого топлива зависит как от чисто химических (реакционных) характеристик, так и от интенсивности процесса подвода кислорода к поверхности топлива. Этот подвод совершается путем диффузии. Интенсивность диффузии зависит от характера и скорости движения газовой среды вблизи кусочка топлива. Интенсивность реакции определяется температурой. Гетерогенные реакции, так же как и гомогенные, хорошо подчиняются закону Аррениуса, т. е. скорость реакции возрастает с увеличением температуры. Если температура кусочка невелика, скорость реакции мала, поэтому у поверхности кусочка концентрация кислорода практически такая же, как вдали. Если температура кусочка велика, реакция может идти быстро, концентрация кислорода у поверхности кусочка будет быстро уменьшаться, и поддержание скорости реакции будет зависеть только от интенсивности диффузии кислорода к поверхности горения.

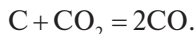
Детальный механизм реакций при горении углерода является сложным и до конца еще не изучен. Считается, что взаимодействие углерода с кислородом протекает с участием промежуточных образований. Атомы кислорода, находящиеся вблизи углеродной поверхности, адсорбируются на поверхности и удерживаются на ней за счет химических сил. Этот химический процесс называется *первичным*, происходит с образованием одновременно двух окислов углерода: углекислого газа CO_2 и окиси углерода CO . Реакция выглядит так [12]:



Значения m и n окончательно не установлены ввиду действия сопутствующих реакций, называемых *вторичными*. Первой из вторичных реакций является гомогенная реакция горения окиси углерода:



Эта реакция может протекать как у поверхности, так и в порах и трещинах коксовой массы, если имеется свободный кислород. Другая вторичная реакция является гетерогенной реакцией между накалившимся углеродом и углекислым газом:



Эта реакция идет там, где свободного кислорода нет, но имеется высокая температура углерода. Эта реакция ведет к повышению окиси углерода в продуктах горения.

Явление взрыва

Первым взрывчатым веществом (ВВ) был черный (дымный) порох, представляющий собой смесь калиевой селитры и древесного угля [8]. В Китае и Византии в VII в. эту смесь исполь-

зовали для фейерверков. В Европе черный порох стал известен в XIII в. В России порох начали применять в горном деле начиная с XVI в. До середины XIX столетия черный порох оставался единственным применяемым ВВ. 1847 г. итальянским химиком Собrero был синтезирован нитроглицерин — мощное взрывчатое вещество, которое стало заменой черного пороха. Российский ученый Петрушевский в 60-х гг. XIX в. изобрел динамит, состоящий из нитроглицерина и углекислого магния. После открытия явления детонации были синтезированы новые ВВ: тротил, тетрил, азид свинца, тэн, гексоген и др.

Взрыв в широком смысле этого слова представляет собой процесс быстрого физического или химического превращения системы, сопровождающийся переходом ее потенциальной энергии в механическую работу. Работа, совершаемая при взрыве, обусловлена быстрым расширением газов или паров, независимо от того, существовали ли они до или образовались во время взрыва. Самым существенным признаком взрыва является резкий скачок давления в среде, окружающей место взрыва. Это служит непосредственной причиной разрушительного действия взрыва.

В жидкостях и твердых телах взрыв может развиваться по тепловому или цепному механизму. Механизм возникновения цепного и теплового взрывов различен. В случае теплового воспламенения до наступления взрыва реакция идет хотя и с большой, но измеримой скоростью, а выделяющаяся в результате реакции теплота ускоряет реакцию. В случае цепного механизма воспламенения при участии активных центров, роль которых играют атомы Н, О и ОН, реакция развивается практически мгновенно. Однако и в этом случае выделяющаяся теплота способствует ускорению реакции.

Взрыв может быть инициирован различными физическими или химическими причинами: нагреванием взрывчатого вещества; ударом; облучением светом или ионизирующим излучением. Когда твердое или жидкое взрывчатое вещество подвер-

гается удару или трению, механическая энергия превращается в тепловую, и взрыв, который при этом может произойти, имеет тепловую природу. Существует ряд твердых веществ, которые взрываются при облучении их светом или ионизирующим излучением, например, при облучении альфа-частицами. Однако и в этих случаях определяющую роль в возникновении взрывчатого превращения играет выделяющаяся теплота.

Физические взрывы. Физический взрыв обусловлен высвобождением внутренней энергии сжатого газа. Сила таких взрывов зависит от внутреннего давления, а разрушения окружающих место взрыва объектов вызываются ударной волной от расширяющегося газа или осколками разорвавшегося сосуда. Примером физического взрыва может быть взрыв баллона, заполненного газом, в результате его нагрева. При нагреве давление газа в баллоне повышается. Материал, из которого выполнены стенки баллона, обладает определенной прочностью. Взрыв возникает вследствие преодоления сопротивления стенок баллона, а сила взрыва зависит от давления, при котором произошло разрушение стенок баллона.

Давление физического взрыва можно оценить, воспользовавшись уравнением Ван-дер-Ваальса (1.8). Из этого уравнения следует, что

$$p_{\text{в}} = \frac{N\bar{R}T_{\text{в}}}{V - a} = \frac{f}{V - a}, \quad (2.87)$$

где произведение $N\bar{R}T_{\text{в}} = f$ называют *силой взрыва*. Физический взрыв может произойти и при смешивании горячей и холодной жидкостей, когда температура одной из них значительно превышает температуру кипения другой (например, вливание расплавленного металла в воду). Процесс сопровождается возникновением ударной волны с избыточным давлением в жидкой фазе, достигающим в некоторых случаях тысяч бар.

Химические взрывы (взрывы взрывчатых веществ). Четкого и однозначного определения химического взрыва (в отличие

от физического) нет. Обычно под химическим взрывом понимают быстро протекающий химический процесс. В данном случае под химическим взрывом будем понимать взрыв, обусловленный высокоскоростной химической реакцией.

Взрывчатые вещества (ВВ) представляют собой относительно неустойчивые в термодинамическом смысле системы, способные под влиянием внешних воздействий к весьма быстрым экзотермическим превращениям, сопровождающимся образованием сильно нагретых газов или паров [16]. Взрывчатыми веществами могут быть вещества любого агрегатного состояния: твердые, жидкие, газообразные, вещества в виде эмульсий и коллоидных растворов, взвеси твердых или жидких веществ в газах. Наибольшее применение в промышленности и военном деле находят ВВ в твердом (например, тротил, гексоген, тэн) и жидком (например, нитроглицерин, нитрометан) агрегатных состояниях, так называемые конденсированные ВВ [8]. Нитроглицерин — это маслянистая бесцветная жидкость, получаемая путем обработки глицерина. Максимальная плотность — $1\,600\text{ кг/м}^3$. Нитроглицерин является наиболее мощным ВВ. Тротил — это кристаллический гранулированный порошок, получаемый в процессе обработки толуола смесью азотной и серной кислот. Максимальная плотность — $1\,660\text{ кг/м}^3$. Тротил входит в состав многих аммиачно-селитренных смесей.

Взрывчатые и взрывоопасные вещества. Вещества, горение которых происходит только при взаимодействии с внешним окислителем, называются *взрывоопасными*. Вещества, горение которых происходит при отсутствии внешнего окислителя, называются *взрывчатыми*. Взрывчатые вещества, находящиеся в конденсированной фазе, содержат все компоненты, участвующие в горении. Это, как правило, нитросоединения: тринитротолуол ($\text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)_3$); гексоген ($\text{C}_3\text{H}_6(\text{N}_3\text{O}_3)_2$) и др. Молекулы нитросоединений содержат слабосвязанный кислород в виде нитрогруппы NO_2 . Таким образом, в одной молекуле содержатся и горючее, и окислитель. Имеется большая группа взрыва-

тых веществ, молекулы которых не содержат окислителя (азид свинца, азид серебра и др.). У этих взрывчатых веществ источником энергии является не окисление, а распад.

Факторы взрыва. Способность химических систем к взрывчатым превращениям определяется следующими тремя факторами:

- экзотермичностью процесса;
- большой скоростью его распространения;
- наличием газообразных (парообразных) продуктов реакции.

Только совокупность этих свойств придает явлению характер взрыва.

Экзотермичность реакции. Выделение теплоты является первым необходимым условием, без которого возникновение взрывного процесса вообще невозможно. Если бы реакция не сопровождалась выделением теплоты, то самопроизвольное развитие ее, а следовательно, и самораспространение взрыва были бы исключены. За счет тепловой энергии реакции происходит разогрев газообразных продуктов до температуры в несколько тысяч градусов и последующее их расширение. Чем больше теплота реакции и скорость ее распространения, тем более разрушительное действие взрыва. Для современных взрывчатых веществ, использующихся в технике, теплота взрывчатого превращения лежит в пределах 4000—8000 кДж/кг.

Большая скорость процесса. Будет ли реакция идти в режиме взрыва, зависит еще и от ее скорости. Например, несмотря на высокую экзотермичность, реакция парафина свечи с кислородом не приводит к взрыву из-за низкой скорости. Наиболее характерным признаком взрыва, резко отличающим его от обычных химических реакций, является большая скорость процесса. Переход к конечным продуктам взрыва происходит за сотысячные или даже миллионные доли секунды. Большая скорость выделения энергии определяет преимущества взрывчатых веществ по сравнению с углеводородным горю-

чим. По общему запасу энергии, отнесенной к равным массовым количествам, даже наиболее богатые энергией взрывчатые вещества не превосходят обычные горючие системы (табл. форма ниже) [16].

Сравнение энергии (Дж/кг), выделяющейся при взрыве взрывчатых веществ и сгорании углеводородов

Теплота взрывчатого превращения взрывчатых веществ (ВВ)		Теплота сгорания смеси горючих с газообразным кислородом	
ВВ	теплота взрыва, Дж/кг	горючее вещество	теплота сгорания, Дж/кг
Тротил	$3,570 \cdot 10^6$	Углерод	$8,9660 \cdot 10^6$
Пироксилин	$3,980 \cdot 10^6$	Бензол	$9,7620 \cdot 10^6$
Нитроглицерин	$6,220 \cdot 10^6$	Водород	$13,533 \cdot 10^6$

Как следует из табл. формы, общее количество теплоты, выделяющейся при взрыве ВВ, в несколько раз меньше теплоты сгорания такого же количества смеси обычных горючих веществ с кислородом.

Другая картина получается при сравнении тех же величин, отнесенных не к единице массы, а к единице объема (табл. форма ниже).

Сравнение энергии (Дж/л), выделяющейся при взрыве взрывчатых веществ и сгорании углеводородов

Теплота взрывчатого превращения взрывчатых веществ (ВВ)		Теплота сгорания смеси горючих с газообразным кислородом	
ВВ	теплота взрыва, Дж/л	горючее вещество	теплота сгорания, Дж/л
Тротил	$6,1170 \cdot 10^6$	Углерод	$17,6 \cdot 10^3$
Пироксилин	$4,3280 \cdot 10^6$	Бензол	$18,4 \cdot 10^3$
Нитроглицерин	$10,056 \cdot 10^6$	Водород	$7,90 \cdot 10^3$

Из приведенных в табл. форме данных следует, что объемная плотность энергии, выделяемая при взрыве взрывчатых ве-

ществ, превосходит объемную плотность, выделяемую при горении углеводородов, в тысячи раз. Связано это со скоростью протекания процессов.

Горение органических веществ протекает сравнительно медленно (время определяется минутами), что приводит к значительному расширению продуктов реакции в ходе процесса и существенному рассеиванию энергии путем теплопроводности и излучения. По этим причинам в данном случае достигается относительно низкая объемная плотность энергии в продуктах горения углеводородов.

Горение взрывчатых веществ протекает очень быстро (время определяется десятитысячными долями секунды), поэтому можно считать, что практически вся энергия успевает выделиться в объеме, занятом самим взрывчатым веществом. Это приводит к такой высокой концентрации энергии, которая недостижима в условиях обычного горения.

Газообразование. Высокое давление, возникающее при взрыве, не могло бы быть достигнутым, если бы химическая реакция не сопровождалась образованием большого количества газообразных продуктов (табл. 2.8) [16].

Таблица 2.8

Объем газообразных продуктов взрыва (приведенный к нормальным физическим условиям) некоторых взрывчатых веществ

Взрывчатое вещество	Объем газообразных продуктов взрыва в литрах	
	на 1 кг взрывчатого вещества	на 1 л взрывчатого вещества
Пироксилин	765	995
Тротил	740	1 180
Нитроглицерин	690	1 105

Из табл. 2.8 следует, что при взрыве 1 л конденсированных взрывчатых веществ образуется порядка 1 000 л газообразных продуктов, которые находятся в момент взрыва под очень высоким давлением (сотни тысяч бар). Эти продукты, находящиеся

в момент взрыва в очень сжатом состоянии, расширяясь, способствуют быстрому переходу потенциальной энергии взрывчатых веществ в механическую работу или кинетическую энергию движущихся газов.

Таким образом, только сочетание трех основных факторов — экзотермичность реакции, большая скорость процесса и наличие значительного газообразования (в тысячи раз превышающего объем ВВ) — обеспечивает явлению те совокупные свойства, которые придают ему характер взрыва.

В табл. 2.9 приведены величины взрывчатых свойств наиболее широко применяемых взрывчатых веществ при их максимальной плотности [8].

Таблица 2.9

Взрывчатые свойства некоторых ВВ

Вещество	Формула	Молекулярная масса, кг/кмоль	Теплота взрыва, кДж/кг	Максимальные	
				скорость детонации, м/с	давление детонации, бар
Тротил	$C_7H_5N_3O_6$	227	4 330	7 000	210 000
Гексоген	$C_3H_6N_6O_6$	222	5 420	8 800	354 000
Нитроглицерин	$C_3H_5N_3O_9$	227	6 220	7 700	216 000
Тэн (тетранитропентаэритрит)	$C_5H_8N_4O_{12}$	316	5 650	8 600	246 000

Как следует из табл. 2.9, при взрыве взрывчатых веществ, происходящем в форме детонации, детонационная волна в начальный момент взрыва за одну секунду распространяется на расстояние 7—8 км, а давление в начальный момент взрыва в детонационной волне достигает 200 000 бар и более.

Теплота взрыва ВВ зависит от их плотности и химического состава. Для расчета теплоты взрыва используется закон Гесса, согласно которому теплота взрыва определяется как разность между теплотой образования продуктов взрыва и теплотой образования взрывчатого вещества. Поскольку при расширении

продуктов сгорания изменяются параметры их состояния, то каждому мгновенному их состоянию отвечает свой тепловой эффект. Поэтому при определении теплоты взрыва выбирают два значения, отвечающие двум характерным точкам состояний продуктов сгорания: в начальный момент взрыва, т. е. в самой детонационной волне (точка Чепмена — Жуге, рис. 2.20), и в конечный момент, т. е. при расширении газов до давления окружающей среды. В табл. 2.9 приведены величины максимальной теплоты взрыва ВВ, определяющиеся только химическим составом ВВ и независящие от начальных и конечных параметров продуктов взрыва.

Взрывчатые смеси. По назначению все взрывчатые вещества (ВВ) условно подразделяются на три класса: метательные или пороха, бризантные и пиротехнические [8].

К порохам относятся ВВ (например, бездымный порох), способные к нормальному горению и применяемые в качестве метательных средств в огнестрельном оружии.

К бризантным относятся ВВ (например, тротил, тринитробензол, нитроглицерин, тэн), способные к устойчивой детонации и местному дробящему воздействию на среду, в которой происходит взрыв. Используются во взрывной технике как средства дробления, разрушения сооружений.

К пиротехническим составам относят большую и разнообразную по химическому составу группу смесей, содержащих окислитель и горючее и применяемых в пиротехнических изделиях различного назначения. Пиротехнические составы в условиях применения срабатывают в режиме взрывчатого горения.

Приведенное деление ВВ по назначению на три группы является условным, т. к. одно и то же ВВ одного и того же химического состава может использоваться и как метательное, и как бризантное в зависимости от способа инициирования взрыва, т. е. приобретает свойства взрывчатого вещества того или иного класса.

Взрывчатые вещества могут применяться либо самостоятельно, либо в качестве компонентов взрывчатых смесей.

Взрывчатые смеси — это системы, состоящие как минимум из двух химически не связанных между собой компонентов. Обычно один из них представляет собой вещество, относительно богатое кислородом, а второй компонент — горючее вещество, совсем не содержащее кислорода или содержащее его в количестве, недостаточном для развития реакции.

Взрывчатые смеси могут быть газообразными, жидкими, твердыми или гетерогенными [8]. Горючим компонентом жидких взрывчатых смесей обычно являются вещества с большим тепловым эффектом, например, бензол, толуол. В качестве окислителя часто используется дымящая азотная кислота. Твердые взрывчатые смеси весьма многочисленны и находят применение в гражданской и военной технике. В зависимости от химической природы окислителя, входящего в их состав, эти смеси подразделяются на соответствующие подгруппы, из которых наиболее важными являются смеси на основе аммиачной селитры. Основным компонентом этих составов является аммиачная селитра (NH_4NO_3), содержание которой в различных составах колеблется от 40 до 95 %. Во взрывчатых смесях аммиачная селитра выполняет функцию окислителя. В качестве горючего компонента применяются различные нитроароматические взрывчатые соединения (тротил, ксилит, тринитробензол и др.), содержащие недостаточное количество кислорода для получения продуктов полного сгорания. Аммиачная селитра находит применение в гражданской технике. Например, аммиачная селитра (нитрат аммония) является сельскохозяйственным удобрением. Она склонна к взрыву в присутствии органических веществ, таких как бумажные пакеты, упаковочные мешки, примеси масла. Ее загорание возможно от открытого огня или искры. При загорании селитры плавится. Опасность возникновения взрыва расплавленной селитры намного выше, чем кристаллической. При очень крупных и интенсивных очагах горения тепловой взрыв может перейти в детонацию. Детонационный режим разложения

приводит к особенно сильным разрушениям промышленных сооружений и других строений.

К взрывчатым смесям также относятся динамиты, пороха и взрывчатые сплавы. Основным взрывчатым компонентом динамитов является нитроглицерин. Бездымные пороха представляют собой смеси, взрывчатыми компонентами которых являются нитраты целлюлозы $C_{24}H_{29}O_9(ON_2)_{11}$.

ВВ используются в военном деле и в промышленности, например, в горном деле для дробления больших кусков твердой породы или с целью получения глубоких скважин. ВВ используются для обработки металлов взрывом [8]. Например, сварку деталей можно производить взрывом, при этом скорость детонации ВВ не должна превышать скорости звука в свариваемых металлах. Заряд ВВ обеспечивает систему из свариваемых металлов необходимым количеством энергии, достаточным для создания в области соударения давления, необходимого для развития пластической деформации. Для сварки взрывом применяют ВВ, состоящие из аммиачной селитры, тротила и хлористого натрия. Скорость детонации этой смеси составляет порядка 2000 м/с. Под воздействием взрывных нагрузок происходит изменение физических свойств металлов: возрастает твердость, повышается прочность при растяжении, изменяются пределы текучести и характеристики пластичности [8].

Характеристики взрыва

Взрыв характеризуется энергоемкостью (работоспособностью) источника взрыва (A , Дж/м²), избыточным давлением в ударной волне (Δp), величиной импульса избыточного давления (I). Эти характеристики рассчитываются по формулам [8]:

- энергоемкость (работоспособность) на единицу площади поверхности ударной волны:

$$A = a \frac{M_{\text{ВВ}}}{L}; \quad (2.88)$$

- избыточное давление в ударной волне:

$$\Delta p = a_1 \frac{M_{\text{ВВ}}^{1/3}}{L}; \quad (2.89)$$

- импульс избыточного давления:

$$I = a_2 \frac{M_{\text{ВВ}}^{2/3}}{L}. \quad (2.90)$$

Как следует из формул (2.88–2.90), все эти параметры взрыва прямо пропорционально зависят от массы ($M_{\text{ВВ}}$) заряда и обратно пропорционально от расстояния (L), измеряемого от центра заряда до места его воздействия. Коэффициенты a , a_1 , a_2 , входящие в формулы, размерные и являются индивидуальными характеристиками каждого ВВ. Численно они равны соответствующему параметру ударной волны, измеренному при взрыве 1 кг ВВ на расстоянии 1 м от центра заряда.

Энергоемкость, или работоспособность, источника взрыва определяется величиной энергии, выделенной в очаге взрыва. С увеличением массы энергия (работоспособность) взрыва возрастает, увеличивается и расстояние, на котором взрывная волна достигает определенной интенсивности.

Фронт ударной волны представляет собой мгновенный скачок давления от атмосферного до максимального (рис. 2.24). Длительность (время) фазы сжатия определяется выражением

$$\tau = a_3 \frac{M_{\text{ВВ}}^{1/6}}{L^{-1/2}}.$$

Достигнув максимума, давление в волне сразу же начинает уменьшаться и через промежуток времени τ уменьшается до атмосферного (положительная фаза с избыточным давлением). Далее, в сферической волне давление становится меньше атмосферного, и волна сжатия сменяется волной разряжения (отрицательная фаза). Алгебраическая сумма интегралов

двух фаз равна нулю. Поскольку абсолютная величина разряжения значительно меньше величины положительного давления, то продолжительность отрицательной фазы всегда больше ($\tau_1 > \tau$). Время τ невелико и исчисляется миллисекундами. Степень затухания давления ударной волны уменьшается по мере удаления от очага взрыва.



Рис. 2.24. Изменение давления в ударной волне

Интерес для практики представляет случай встречи волн с преградой, размер которой мал по сравнению с глубиной слоя воздуха, охваченного ударной волной. Воздух, сжатый волной у преграды, стремится расшириться в свободное пространство и обтечь преграду. Процесс обтекания устанавливается не сразу и распространяется со скоростью звука в сжатом у преграды воздухе. Время обтекания зависит от формы и размеров преграды. В результате процесса обтекания сила давления на преграду уменьшается.

Давление, как известно, характеризуется отношением силы давления к площади поверхности, на которую сила давления действует. Казалось бы, взрывостойкость малых преград (с меньшей площадью поверхности) по сравнению с большими объектами при равной их механической прочности должна быть меньше. Но это не так. Объясняется это тем, что время действия давления ударной волны на преграду оказывается мень-

ше времени, в течение которого конструкция преграды способна приобрести максимальное отклонение (максимальную деформацию) от положения равновесия. Поэтому конструкция за время действия ударной волны практически не успевает изменить свое положение, но приобретает скорость, пропорциональную действовавшему импульсу (запасает кинетическую энергию). Эта энергия уже после прекращения действия ударной волны вызовет отклонение или деформацию конструкции.

Тротиловый эквивалент

Оценка повреждения (степень разрушения), вызванного ударной волной при взрывах, производится с помощью тротилового эквивалента. Выделяющаяся при взрыве теплота преобразуется в механическую работу, которую совершают продукты взрыва в процессе своего расширения.

Мерой идеальной работоспособности ВВ может служить максимальная работа, которую совершают продукты взрыва при своем адиабатическом расширении до давления окружающей среды. Максимальная работоспособность ВВ оценивается тротиловым эквивалентом. Тротиловый эквивалент — это величина, выражающая работоспособность данного ВВ через показатель работоспособности тротила. За эталон принимается тротил плотностью 1500 кг/м^3 и теплотой взрыва 4186 кДж/кг [8]. Другая формулировка по физическому смыслу: тротиловый эквивалент — это отношение массы тротила к массе данного ВВ, обладающих равной работоспособностью. Если мерой работоспособности служит величина энергии, генерируемой в воздухе ударной волной, то тротиловый эквивалент может быть охарактеризован как отношение массы тротила и массы исследуемого ВВ, генерирующих ударные волны равной интенсивности.

Максимальный тротиловый эквивалент рассчитывается по формуле

$$m_{\text{ТНТ}} = \frac{Q_{\text{ВВ}} M_{\text{ВВ}}}{Q_{\text{ТНТ}}}, \quad (2.91)$$

где $Q_{\text{ВВ}}$ — теплота, выделяемая при сгорании 1 кг взрывчатого вещества, Дж/кг; $M_{\text{ВВ}}$ — масса взорвавшегося (сгоревшего) вещества, кг; $Q_{\text{ТНТ}}$ — теплота, выделяемая при взрыве 1 кг тринитротолуола (ТНТ), Дж/кг.

При взрыве 1 кг тринитротолуола выделяется 4 186 000 Дж/кг теплоты. Учитывая это, формула для расчета тритилового эквивалента имеет вид:

$$m_{\text{ТНТ}} = \frac{Q_{\text{ВВ}} M_{\text{ВВ}}}{4186 \cdot 10^3}, \text{ кг}. \quad (2.92)$$

Экспериментальным путем тритиловый эквивалент чаще всего находится путем измерения параметров ударной волны в воздухе. Находят такие массы тритила, которые генерируют ударные волны такой же интенсивности, как единицы масс исследуемых ВВ. Выбор этого метода объясняется тем, что процесс формирования ударных волн в воздухе в наибольшей мере приближается к идеальному адиабатическому расширению продуктов взрыва.

Установлено, что коэффициенты a , входящие в формулы (2.88–2.90), для приповерхностного взрыва из-за взаимодействия ударной волны с поверхностью земли больше, чем для взрыва в воздухе. При наземном взрыве зарядов тритила коэффициент a_1 в формуле (3.89) при расчете импульса избыточного давления (при размерности массы в килограммах, а расстояния в метрах) принимается равным 20, а для взрыва в воздухе — 14 [8].

Таким образом, величина импульса избыточного давления при взрыве ВВ на поверхности в 1,43 раза больше, чем при взрыве в воздухе. Следовательно, наземные взрывы мощнее взрывов таких же зарядов в воздухе, а это значит, что величина тро-

тилового эквивалента при взрыве ВВ на поверхности больше, чем при взрыве в воздухе.

Особенности взрывов в воде и в грунте. Ударная волна образуется и при взрыве в воде. Поскольку плотность воды примерно в 770 раз больше плотности воздуха, и вода является практически несжимаемой жидкостью, то уже на сравнительно малых расстояниях от очага взрыва скорость распространения взрывной волны становится равной нормальной скорости звука в воде (1485 м/с).

Вследствие малой сжимаемости воды направленность действия взрыва в воде проявляется слабо. Давление во взрывной волне при ее перемещении в воде уменьшается во времени значительно медленнее, чем в воздухе. На равных расстояниях при взрыве в воде и в воздухе давление в воде в десятки раз больше, чем в воздухе.

В отличие от воздуха и воды, в которых возможны только продольные волны сжатия и разряжения, в грунте, наряду с продольными волнами, всегда образуются и поперечные волны сдвига. Неоднородность грунта по плотности и упругим свойствам приводит к появлению многочисленных отражений и преломлений взрывной волны, а наличие поверхности раздела сред (земля — воздух) порождает волны, аналогичные волнам на поверхности воды. Продолжительность колебаний грунта, выведенного из состояния равновесия взрывом, в тысячи раз превосходит время действия самого взрыва.

Примеры решения задач по теме «Горение гетерогенных сред. Явление взрыва»

Пример 1. Баллон объемом $0,2 \text{ м}^3$, заполненный сжатым до давления 5 бар азотом, находился в помещении, температура в котором была 25°C . Во время пожара температура азота в баллоне достигла 227°C , и произошел физический взрыв. Определить давление и силу взрыва [5, с. 62].

Решение. Давление физического взрыва рассчитаем, используя формулу (2.87):

$$p_B = \frac{N\bar{R}T_B}{V-a} = \frac{f}{V-a},$$

где $N\bar{R}T_B = f$ сила взрыва.

Определим количество молей азота: $N = M/\mu$. Молекулярная масса азота равна 0,028 кг/моль. Массу азота найдем по формуле (1.6):

$$M = \frac{p \cdot V \cdot \mu}{RT} = \frac{5 \cdot 10^5 \cdot 0,2 \cdot 0,028}{8,314 \cdot 298} = 1,13 \text{ кг.}$$

Тогда количество молей:

$$N = \frac{M}{\mu} = \frac{1,13}{0,028} = 40,36 \text{ моль.}$$

Оценим собственный объем молекул (коволлюм). Для этого запишем уравнение состояния (1.6) для нормальных физических условий: $p_0 V_0 = NRT_0$ и выразим объем азота, приведенный к нормальным физическим условиям V_0 :

$$V_0 = \frac{NRT_0}{p_0} = \frac{40,36 \cdot 8,314 \cdot 273}{1,013 \cdot 10^5} = 0,9 \text{ м}^3.$$

Тогда собственный объем молекул (коволлюм):

$$a = 0,001 \cdot V_0 = 0,9 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

Давление взрыва:

$$p_B = \frac{N \cdot R \cdot T_B}{V-a} = \frac{40,36 \cdot 8,314 \cdot 500}{0,2 - 0,9 \cdot 10^{-3}} = 8,4 \cdot 10^5 = 8,4 \text{ бар.}$$

Сила взрыва:

$$f = NRT_B = 40,36 \cdot 8,314 \cdot 500 = 167\,776,52 \text{ Дж.}$$

Пример 2. В квартире жилого дома при давлении 1 бар и температуре 20 °С произошла утечка газа (метана CH_4). Площадь квартиры 52 м², высота потолков 2,5 м. Метан смешался с воздухом. Мольная доля метана в смеси с воздухом составила 10 %. В результате проскакивания искры при включении выключателя света произошло самовоспламенение (взрыв) смеси и распространение пламени в детонационном режиме. Определить силу взрыва, скорость детонации, давление, скорость и удельный объем продуктов взрыва. Рассчитать тротильный эквивалент взрыва. Показатель адиабаты для продуктов сгорания: $\kappa = 1,33$.

Решение. Прежде всего определим массу воздуха в помещении, массу метана и его массовую долю. Массу воздуха в помещении объемом $V_B = 52 \cdot 2,5 = 130 \text{ м}^3$ определим из уравнения состояния идеального газа (1.6):

$$M_B = \frac{p_B V_B \mu_B}{RT_B} = \frac{0,98 \cdot 10^5 \cdot 130 \cdot 0,029}{8,314 \cdot 293} = 151,7 \text{ кг.}$$

Определим массовую долю метана в смеси с воздухом. Для этого воспользуемся формулой (1.10):

$$m_{\text{CH}_4} = \frac{r_{\text{CH}_4} \cdot \mu_{\text{CH}_4}}{\mu_{\text{см}}},$$

в которую входит молекулярная масса смеси ($\mu_{\text{см}}$). Кажущуюся молекулярную массу смеси найдем по формуле (1.11):

$$\begin{aligned} \mu_{\text{см}} &= r_{\text{CH}_4} \mu_{\text{CH}_4} + r_B \mu_B = \\ &= 0,1 \cdot 0,016 + 0,9 \cdot 0,029 = 0,0277 \text{ кг/моль.} \end{aligned}$$

Тогда

$$m_{\text{CH}_4} = \frac{r_{\text{CH}_4} \cdot \mu_{\text{CH}_4}}{\mu_{\text{см}}} = \frac{0,1 \cdot 0,016}{0,0277} = 0,058.$$

Масса метана определится из формулы

$$m_{\text{CH}_4} = \frac{M_{\text{CH}_4}}{M_{\text{CH}_4} + M_B} \rightarrow M_{\text{CH}_4} = \frac{M_B \cdot m_{\text{CH}_4}}{1 - m_{\text{CH}_4}} = \frac{151,7 \cdot 0,058}{1 - 0,058} = 9,34 \text{ кг.}$$

Масса смеси метана и воздуха:

$$M_{\text{см}} = 151,7 + 9,34 = 161,04 \text{ кг.}$$

Плотность исходной смеси:

$$\rho_1 = \frac{M_{\text{см}}}{V} = \frac{161,04}{130} = 1,24 \text{ кг/м}^3.$$

Удельный объем исходной смеси:

$$\nu_1 = 1/1,24 = 0,8 \text{ м}^3/\text{кг.}$$

Силу взрыва определим, воспользовавшись формулой:

$$f = N\bar{R}T_{\text{в}}.$$

Количество молей метана:

$$N = \frac{M_{\text{CH}_4}}{\mu_{\text{CH}_4}} = \frac{9,34}{0,016} = 584 \text{ моль.}$$

Температуру взрыва определим из формулы температуры продуктов сгорания (2.82):

$$T_2 = \frac{2k}{(k+1)} \cdot T_{\text{в}} \rightarrow T_{\text{в}} = \frac{T_2(k+1)}{2k}.$$

Для оценки температуры продуктов сгорания (T_2) воспользуемся формулой (2.80):

$$T_2 = \frac{2kQ \mu_{\text{см}}(k-1)}{\bar{R}(k+1)}.$$

Из табл. 1.1 выпишем величину низшей теплоты сгорания метана:

$$Q^{\text{н}} = 50\,029 \text{ кДж/кг} = 50\,029\,000 \text{ Дж/кг.}$$

Теплота, выделившаяся при взрыве метана, массовая доля которого в 1 кг смеси составляет 0,058, равна

$$Q = Q^H \cdot m_{\text{CH}_4} = 50\,029\,000 \cdot 0,058 = 2\,901\,682 \text{ Дж/кг.}$$

Температура продуктов сгорания:

$$T_2 = \frac{2kQ \mu_{\text{см}}(k-1)}{\bar{R}(k+1)} = \frac{2 \cdot 1,33 \cdot 2\,901\,682 \cdot 0,0277 \cdot (1,33-1)}{8,314(1,33+1)} = 3\,629 \text{ К.}$$

Температура взрыва:

$$T_{\text{в}} = \frac{T_2(k+1)}{2k} = \frac{3\,629 \cdot (1,33+1)}{2 \cdot 1,33} = 3\,179 \text{ К.}$$

Сила взрыва:

$$f = N \bar{R} T_{\text{в}} = 584 \cdot 8,314 \cdot 3\,179 = 15\,435\,240 \text{ Дж} \approx 15,4 \text{ МДж.}$$

Расчет скорости детонации произведем по формуле (2.79):

$$D = \sqrt{2Q(k^2 - 1)},$$

давления продуктов сгорания по (2.77):

$$p_2 = 2Q(k-1)\rho_1,$$

удельный объем продуктов взрыва по (2.73):

$$v_2 = v_1 \frac{k}{k+1},$$

а скорость продуктов сгорания по формуле (2.85).

Скорость детонации:

$$D = \sqrt{2Q(k^2 - 1)} = \sqrt{2 \cdot 2\,901\,682 \cdot (1,33^2 - 1)} = 2\,112 \text{ м/с.}$$

Давление продуктов сгорания:

$$\begin{aligned} p_2 &= 2Q(k-1)\rho_1 = \\ &= 2 \cdot 2\,901\,682 \cdot (1,33-1) \cdot 1,24 = 2\,374\,736,55 \text{ Па} = 23,7 \text{ бар.} \end{aligned}$$

Скорость продуктов сгорания:

$$w_2 = D - \frac{k}{k+1} \sqrt{2Q \cdot (k^2 - 1)} =$$

$$= 2112 - \frac{1,33}{2,33} \sqrt{2 \cdot 2901682(1,33^2 - 1)} = 905 \text{ м/с.}$$

Удельный объем продуктов сгорания:

$$v_2 = v_1 \frac{k}{k+1} = \frac{1}{\rho_1} \cdot \frac{k}{k+1} = \frac{1}{1,24} \cdot \frac{1,33}{1,33+1} = 0,46 \text{ м}^3/\text{кг.}$$

Троитловый эквивалент взрыва рассчитаем по (2.92):

$$m_{\text{ТНТ}} = \frac{Q^H M_{\text{ВВ}}}{4186 \cdot 10^3} = \frac{50\,029\,000 \cdot 9,34}{4186 \cdot 10^3} = 111,6 \text{ кг.}$$

Контрольные вопросы по теме

«Горение гетерогенных сред. Явление взрыва»

1. Опишите механизм горения жидкостей.
2. Опишите механизм горения твердых топлив.
3. Совокупность каких факторов придает явлению характер взрыва?
4. В чем заключается различие между физическим и химическим взрывом?
5. Чем отличаются взрывчатые вещества от взрывоопасных?
6. Что оценивается с помощью тротилового эквивалента?

Контрольные вопросы по курсу «Основы теории горения и взрыва»

1. Что понимают под процессами горения и взрыва?
2. Что такое фронт пламени?
3. Что понимают под гомогенным и гетерогенным горением?
4. Какие газовые системы называются химически однородными, а какие химически неоднородными?
5. Совокупность наличия каких факторов свидетельствует об устойчивом горении?
6. В чем заключается главный эффект тушения пламени водой?
7. В каком направлении перемещается фронт пламени?
8. Как классифицируются процессы горения по характеру и скорости распространения?
9. Как определяется теплота сгорания горючего вещества?
10. Что понимают под высшей и низшей теплотворной способностью вещества?
11. Что понимают под массовой и мольной долей компонента вещества?
12. Напишите формулу соотношения между массовыми и мольными долями?
13. Что понимают под концентрацией вещества?
14. Как связаны между собой мольные теплоемкости при постоянном объеме и при постоянном давлении?
15. Как определяется тепловой эффект изобарно-изотермической и изохорно-изотермической реакций?

16. Как связаны между собой тепловые эффекты Q_p и Q_v ?
17. Что понимают под теплотой образования вещества?
18. Что понимают под адиабатной температурой горения и взрыва?
19. Что понимают под скоростью реакции?
20. Зависит ли скорость реакции от температуры? Если да, то как?
21. Зависит ли скорость реакции от давления? Если да, то как?
22. Зависит ли энергия активации от температуры? Если зависит, то как?
23. Каким выражением характеризуется общее условие воспламенения?
24. Может ли ускоряться реакция при протекании в изотермических условиях?
25. Каким выражением определяется граница перехода реакции от взрывного к невзрывному характеру?
26. Какие два способа воспламенения существуют?
27. Сформулируйте общее условие процесса самовоспламенения.
28. Чем отличается постановка задачи по самовоспламенению Франк-Каменецкого от Семенова?
29. В сосуде какой геометрической формы (цилиндрической или сферической) безопаснее хранить горючую смесь?
30. Каким выражением характеризуется критическое условие при вынужденном зажигании?
31. Что понимают под концентрационными границами зажигания?
32. Как влияют инертные и активные примеси на концентрационные границы зажигания?
33. Как определяются концентрационные границы зажигания в газовых смесях сложного состава?
34. Какие режимы движения фронта пламени могут иметь место?

35. В чем отличие кинетического факела от диффузионного?
36. Что понимают под смешанным принципом горения?
37. Какими скоростями определяется процесс горения?
38. Что понимают под нормальным и детонационным режимами горения?
39. Отличается ли процесс взрыва от процесса детонации?
40. Чем отличается ударная волна от звуковой волны?
41. Чем отличается ударная волна от детонационной волны?
42. Какие уравнения лежат в основе расчета параметров при детонационном режиме движения фронта пламени?
43. В чем отличие уравнения Гюгонио для инертной среды от химически реагирующей среды?
44. Каков механизм горения жидкостей?
45. Каковы стадии горения твердых топлив?
46. Каков механизм горения твердого топлива?
47. В чем заключается различие между физическим и химическим взрывом?
48. Какие факторы определяют возможность химического взрыва?
49. Чем отличаются взрывчатые вещества от взрывоопасных?
50. Что характеризует тротиловый эквивалент?

Список библиографических ссылок

1. Королев В. Н., Лун-Фу А. В. Теория горения и взрыва : учебное пособие. Екатеринбург : УГТУ — УПИ, 2010. 124 с.
2. ГОСТ 3169–2008 (ИСО 6976:1995). Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава. М. : Стандартиформ, 2009. 55 с.
3. Тепловой расчет котлов (нормативный метод). 3-е изд., перераб. и доп. СПб. : НПО ЦКТИ, 1998. 256 с.
4. Мунц В. А., Королев В. Н. Горение и конверсия органических топлив : учебное пособие. Екатеринбург : УрФУ, 2016. 244 с.
5. Королев В. Н. Теория горения и взрыва : учебное пособие. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2021. 76 с.
6. Королев В. Н., Толмачев Е. М. Техническая термодинамика : учебное пособие. Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2001. 180 с.
7. Физико-химические основы развития и тушения пожаров : учебное пособие для курсантов, студентов и слушателей образовательных учреждений МЧС России / В. Ф. Марков, Л. Н. Маскаева, М. П. Миронов, С. Н. Пазникова. Екатеринбург : УрО РАН, 2011. 272 с.
8. Дубнов Л. В., Бахареви́ч Н. С., Романов А. И. Промышленные взрывчатые вещества. М. : Недра, 1988. 358 с.

9. Фристром Р. М., Вестенберг А. А. Структура пламени. М. : Металлургия, 1969. 363 с.
10. Корольченко А. Я. Процессы горения и взрыва. М. : Пожнаука, 2007. 266 с.
11. Бартльме Ф. Газодинамика горения. М. : Энергоиздат, 1981. 275 с.
12. Хитрин А. Н. Физика горения и взрыва. М. : МГУ, 1957. 442 с.
13. Основы практической теории горения : учебное пособие для вузов / В. В. Померанцев [и др.] ; под ред. В. В. Померанцева. 2-е изд., перераб. и доп. Л. : Энергоатомиздат: Ленинградское отделение, 1986. 312 с.
14. Математическая теория горения и взрыва / Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе. М. : Наука, 1980. 476 с.
15. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М. : Наука, 1967. 491 с.
16. Баум Ф. А., Орленко Л. П., Станюкевич К. П. Физика взрыва. М. : Наука, 1975. 704 с.

Учебное издание

Королев Владимир Николаевич
Островская Анна Валентиновна
Нейская Светлана Анатольевна

ОСНОВЫ ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

Редактор *Н. Ф. Тофан*
Верстка *О. П. Игнатьевой*

Подписано в печать 20.03.2025. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ.л. 10,9.
Уч.-изд. л. 9,4. Тираж 30 экз. Заказ 38.

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ ЦСД
620062, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5
Тел.: 8 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ ЦСД
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: 8 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
<http://print.urfu.ru>

