

ПРЕДИСЛОВИЕ

За всю историю человечества произошло чрезвычайно много пожаров и огненных стихий. И, конечно, никакой статистики этих происшествий с начала возникновения жизни на Земле не существует. Причины возникновения огневых бедствий самые различные — природные явления, войны, преднамеренные поджоги, безответственность и т. д. Последствия всегда разрушительны.

Одна из легенд говорит, что до первого греха первых людей огня на Земле не было. После же грехопадения отворились адские врата, и пламя вырвалось оттуда и появилось на Земле, чтобы причинять людям вред пожарами, обманывать вспышками на местах кладов, смущать огневидным появлением на воздухе самих бесов в виде крылатых змеев и т. д.

Существует также античный миф о появлении огня на Земле, связанный с Прометеем, который «похитил» огонь с неба и принес его людям (за что и был наказан).

Поддержанию огня в доме в древние времена придавали множество значений. Так, умирающему давали в руки свечу, чтобы он с этим огнем шел на тот свет. С огнем он и отходил. А когда прекращалось дыхание, свечу задували, приговаривая: «Душа ушла» или «Душа отошла». При рождении же ребенка зажигали огонек и держали его до тех пор, пока спеленатое дитя не было уложено в колыбель. По горящей свече угадывали будущую жизнь ребенка. Если было много восковых «слез», жизнь будет наверняка трудной, если свеча горела ровно и гладко, значит, жизнь будет счастливой.

Древнейший способ добывания огня у индийцев, персов, греков, германцев и литовско-славянских племен был следующий: брали обрубок из мягкого дерева, делали в нем отверстие и, вставляя туда твердый сук, обвитый сухими травами, веревкою или паклею, вращали до тех пор, пока не появлялось пламя от трения. Таким образом из первобытного «хозяйства» (возможного лишь при наличии огня) постепенно выработалась мощь человечества, достигшая сегодня чрезвычайных высот цивилизации и развития науки и техники.

Тем не менее «незванный» огонь проявляет могучую и страшную силу, которая сметает с лица Земли все, что попадает ей на пути.

В течение многих десятилетий в мире ежегодно увеличивается угроза катастрофических лесных пожаров. Вся растительность Земли в год потребляет 550 млрд т углекислого газа и выделяет 400 млрд т кислорода. 99% кислорода атмосферы является продуктом фотосинтеза. Сохраняя леса планеты, мы сохраняем кислород и обеспечиваем поглощение углекислого газа, возникающего от деятельности человека на Земле.

По оценкам специалистов Института атомной энергетики имени И. В. Курчатова, ежегодно в мире на нефтеперерабатывающих предприятиях случается около 1500 аварий, 4% которых уносят от 150 до 200 человеческих жизней. Материальные потери от этих аварий в среднем выше 100 млн долларов в год. Аварийность промышленных предприятий имеет тенденцию к росту.

Вплоть до XV в. не существовало каких-либо организованных форм борьбы с пожарами. Только в 1434 г. издаются княжеские указы о введении противопожарных правил.

В конце XVII — начале XVIII вв. в России в результате петровских преобразований начинают создаваться первые пожарные команды (обозы).

К началу Великой Отечественной войны пожарная охрана СССР была полностью технически оснащена. Школ по подготовке кадров пожарной охраны было пять: в Москве, Ленинграде, Свердловске, Харькове и Ташкенте. Продолжал функционировать факультет инженеров противопожарной обороны, который перебазировался из Ленинграда вначале в Ессентуки, а затем (в 1943 г.) в Баку — при Азербайджанском индустриальном институте.

В 1980-х гг. русский инженер Н. П. Зимин изобрел пожарный гидрант и стендер московского образца, которые используются и в настоящее время для забора воды из водопроводной сети и подачи ее на пожар.

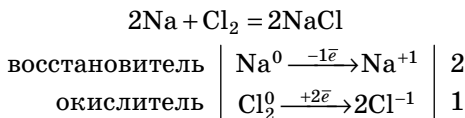
Из приведенных выше примеров возникновения пожаров непосредственно вытекает вывод, что пожарная безопасность представляет собой широкую систему меро-

приятий, направленных на сохранение жизни и здоровья трудящихся, совершенствование технологических процессов, оборудования, инструмента, повышение культуры производства и улучшение организации труда. Кроме того, с развитием научных разработок в нефтехимической отрасли появляется необходимость совершенствовать механизмы тушения пожаров, связанные с особенностями взаимодействия химических и физических процессов, характерных для ликвидации горения распыленной водой и обрывом цепей химической реакции при соударениях активных центров с конденсированной фазой.

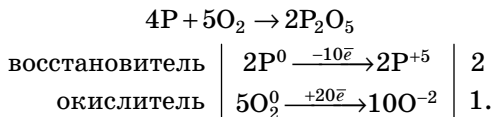
Глава 1

ГОРЕНИЕ И ВЗРЫВ. ВИДЫ ГОРЕНИЯ. ФАКТОРЫ, СПОСОБСТВУЮЩИЕ РАЗВИТИЮ ВЗРЫВА ГОРЮЧЕЙ СМЕСИ

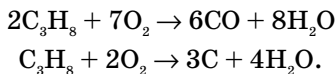
Процессы горения представляют собой окислительно-восстановительный процесс, причем восстановителем, как правило, является горючее вещество, которое окисляется. Например, горение металлического натрия в потоке хлора:



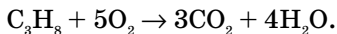
или горение фосфора в потоке кислорода:



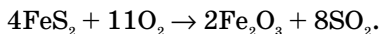
Процессы окисления разделяются на неполное и полное (горение). При неполном окислении образуются промежуточные продукты окисления. Например, при неполном сгорании пропана в зависимости от мольного соотношения горючего и кислорода продуктами реакции могут являться как оксид углерода (II), так и углерод (сажа):



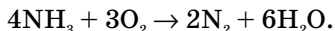
При полном окислении (горении) образуются оксиды элементов, из которых состоит сложное вещество. Так, при полном сгорании пропана образуются оксид углерода (IV) и вода:



а при сгорании пирита FeS_2 конечными продуктами реакции являются оксид железа (III) и оксид серы (IV):



При полном окислении могут образоваться также простые негорючие вещества, атомы которых входят в состав сложного сгораемого вещества. Примером может служить реакция горения аммиака



Горение — процесс экзотермический, причем скорость выделения тепла намного превышает скорость его распространения в пространстве.

Процесс горения интенсифицируется окислителем. Это видно на примере уравнений сгорания пропана, приведенных выше: чем больше стехиометрический коэффициент окислителя, тем интенсивнее и полнее протекает реакция.

При горении в потоке кислорода скорость горения выше, чем при горении в потоке воздуха, представляющего смесь 20,9% кислорода, 78,2% азота и остальное — благородные газы. Для удобства расчетов в курсе «Теория горения и взрыва» принимается состав воздуха: 21% кислорода и 79% азота.

Горение большинства веществ становится невозможным, когда содержание кислорода в воздухе понижается до 14–18%, и только некоторые горючие вещества (водород, этилен, ацетилен и др.) могут гореть при содержании кислорода в воздухе до 10% и менее. При дальнейшем уменьшении содержания кислорода горение большинства веществ прекращается.

По разным признакам и особенностям процессы горения можно разделить на следующие виды:

1) по агрегатному состоянию горючего вещества:

- горение газов;
- горение жидкостей и плавящихся твердых веществ;
- горение неплавящихся твердых пылевидных и компактных веществ;

2) по фазовому составу компонентов:

- гомогенное горение;
- гетерогенное горение;
- горение взрывчатых веществ;

3) по подготовленности горючей смеси:

- диффузионное горение (пожар);
- кинетическое горение (взрыв);

4) по динамике фронта пламени:

- стационарное;
- нестационарное;

5) по характеру движения газов:

- ламинарное;
- турбулентное;

6) по степени сгорания горючего вещества:

- полное;
- неполное;

7) по скорости распространения пламени:

- нормальное;
- дефлаграционное;
- детонационное.

В зависимости от агрегатного состояния горючего вещества различают горение газов, жидкостей, пылевидных и компактных твердых веществ.

Согласно ГОСТ 12.1.044-89:

1) *газы* — это вещества, критическая температура которых менее 50°C. Критическая температура — это минимальная температура нагрева 1 моля вещества в закрытом сосуде, при котором оно полностью превращается в пар;

2) *жидкости* — это вещества с температурой плавления (каплепадения) менее 50°C;

3) *твердые вещества* — это вещества с температурой плавления (каплепадения) более 50°C;

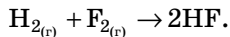
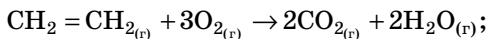
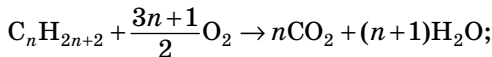
4) *пыли* — это измельченные твердые вещества с размером частиц менее 0,85 мм.

Зона, в которой происходит химическая реакция в горючей смеси, т. е. горение, называется *фронтом пламени*.

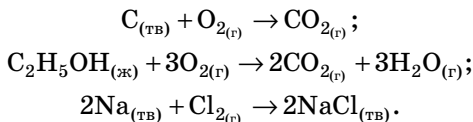
Рассмотрим процессы горения в воздушной среде на примерах.

Гомогенное горение

Примером гомогенного горения можно рассмотреть горение углеводородов в газовой фазе:

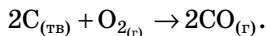


Гетерогенное горение:



Конденсированные системы представляют собой механические смеси твердых или жидко-вязких горючих и окислителей.

При полном сгорании вещества продуктами горения являются высшие оксиды элементов (за исключением элементов, образующих простые негорючие вещества), из которых состоит сложное вещество. Например, при горении углерода образуется оксид углерода (IV). При неполном горении образуются промежуточные продукты реакции:



Понятиями «турбулентность» и «ламинарность», характеризующимися числом Рейнольдса, определяется интенсивность поступления в горючую среду восстановителя и/или окислителя. Чем больше число Рейнольдса, тем интенсивнее процесс горения (турбулентность).

Если горючее и окислитель поступают в зону реакции с противоположных сторон, например при горении свечи, фитиля, имеет место диффузионное горение.

Если горючее и окислитель заранее перемешаны, наблюдается кинетическое горение.

Образование устойчивого пламени, когда все точки плоского волнового фронта перемещаются с одинаковой скоростью, постоянной во времени, называется стационарным горением. При гидродинамической неустойчивости устанавливается нестационарное горение.

Если распространение пламени происходит при отсутствии внешних возмущений (турбулентности или изменения давления газов), горение называется нормальным.

При распространении пламени с дозвуковой скоростью наблюдается дефлаграционное горение.

При детонации, как и при дефлаграционном горении, реакция протекает в узкой зоне, перемещающейся по веществу, но механизм ее распространения принципиально

другой. Причиной инициализации экзотермических реакций при детонационном горении является скачкообразное изменение параметров состояния вещества (давления, температуры, плотности и др.), называемое детонационной волной.

Таким образом, выше рассмотрены виды горения. Процесс возникновения горения также подразделяется на несколько видов.

Различают следующие виды горения: самовоспламенение, самовозгорание, вспышка, воспламенение, взрыв. Каждый из названных видов возникновения горения является визуально воспринимаемым следствием окислительно-восстановительных процессов, протекающих в определенных условиях.

Когда горение становится неконтролируемым, возникает пожар, наносящий материальный ущерб человеку и окружающей его среде, а также объектам народного хозяйства.

Для начала горения необходим стартовый энергетический импульс, чаще всего нагревание. Различают два способа воспламенения: самовоспламенение и вынужденное воспламенение или зажигание источником пламени.

Самовоспламенение — это процесс горения, не провоцируемый источником зажигания и в критических условиях возникающий в результате превышения тепловыделения над теплопотерей.

Самовозгорание — это процесс окисления, ускоряющийся образовавшимся теплом внутри твердого тела и переходящий в горение открытым огнем.

Вспышка — это кратковременное сгорание смеси паров окислителя и восстановителя при локальном повышении температуры, инициатором которого может быть любой источник зажигания. При вспышке локальная экзотермичность недостаточна для образования новой смеси горючих паров над поверхностью раздела фаз «окислитель-восстановитель». Поэтому пламя быстро гаснет.

Температура, при которой происходит вспышка, называется температурой вспышки.

Воспламенение — это стойкое возгорание смеси паров окислителя и восстановителя при локальном повышении

температуры вызванного прикосновением источника зажигания. В отличие от вспышки экзотермичность процесса окисления настолько велика, что над поверхностью раздела фаз «окислитель-восстановитель» постоянным притоком образуются смеси горючих паров, теплоты сгорания которых достаточны для поддержания горения.

Взрыв — явление, схожее со вспышкой, но в отличие от последнего вследствие мгновенного расширения газа и резкого повышения давления он сопровождается дополнительно сильным звуком и оказывает разрушительное действие в окружающей среде за счет взрывной волны.

Факторами, способствующими развитию взрыва горючей смеси, являются:

- 1) наличие горючего пара или газа;
- 2) наличие источника зажигания;
- 3) концентрация паров горючей смеси может быть меньше нижнего предела распространения пламени;
- 4) важное условие — большое количество пара, уровень концентрации которого находится между верхним и нижним пределами распространения пламени;
- 5) в отличие от легких газов, таких как водород, метан и аммиак, тяжелые газы и пары более склонны к образованию устойчивых горючих облаков;
- 6) наличие препятствий или ограничения пространства.

Фактор 6 вступает в силу только тогда, когда имеют место все предыдущие, но даже и в этом случае взрыв парового облака может не произойти.

Фактор 4 определяется наличием нижнего и верхнего концентрационного предела распространения пламени.

1.1. НИЖНИЙ И ВЕРХНИЙ КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ПРЕДЕЛЫ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

Нижний (НКПР) и верхний (ВКПР) концентрационные пределы воспламенения (взрываемости) являются важнейшими показателями пожаровзрывоопасности горючих газов и пыли.

Нижний (верхний) концентрационный предел распространения пламени (НКПРП и ВКПРП) — минимальная

(максимальная) концентрация горючего вещества в однородной смеси с окислителем, при котором возможно распространение пламени по смеси на любое расстояние от источника зажигания.

Область значений графика зависимости концентрационных пределов распространения пламени в системе «горючий газ — окислитель», соответствующая способности смеси к самовоспламенению, образует область самовоспламенения.

Нижний предел самовоспламенения — это концентрация, выше которой начинается самовоспламенение.

Верхний предел самовоспламенения — это общая концентрация всех частиц (давление), ниже которой происходит самовоспламенение.

Выраженная в процентах минимальная концентрация пара, газов или пыли в воздухе, которая способна воспламениться и дать взрыв, называется *нижним пределом взрыва*.

Выраженная в процентах максимальная концентрация пара, газа или пыли, выше которой смесь перестает быть взрывчатой, называется *верхним пределом взрыва*.

Промежуточные концентрации, лежащие между нижним и верхним пределами взрыва, являются взрывчатыми, определяют диапазон взрыва того или иного вещества и характеризуют пожарную опасность газов, паров, пылей, жидкостей.

Пределы взрыва не являются неизменными и находятся в большой зависимости от следующих факторов:

- свойства реагирующих веществ;
- давление;
- температура;
- негорючие добавки — флегматизаторы.

Повышение в горючей смеси окислителя (например, кислорода) приводит к расширению области воспламенения, особенно со стороны ВКПР.

Обычно с повышением давления наблюдается тенденция к росту значения ВКПР (может сильно возрасти). При этом НКПР, как правило, не изменяется. С понижением давления (ниже атмосферного) область воспламенения сужается вплоть до достижения предела по давлению.

Для разреженных смесей характерным является зависимость пределов от состава смеси, источника зажигания, объема сосуда и состояния его стенок.

Сильное влияние на область воспламенения взрывоопасных смесей оказывает температура. С повышением температуры, согласно правилу Вант-Гоффа, увеличивается скорость реакции в 2–4 раза за счет увеличения энергии активации атомов реагирующих веществ, и область воспламенения расширяется.

На область воспламенения взрывоопасных смесей оказывает влияние содержание инертного газа (флегматизаторов).

Флегматизаторы — это вещества, снижающие пожаро-, взрывоопасность горючих смесей. Внесение в смесь флегматизатора понижает значение ВКПР практически пропорционально его концентрации вплоть до точки флегматизации, где верхний и нижний пределы совпадают. НКПР при этом повышается незначительно. Таким образом, флегматизаторы понижают концентрацию горючего вещества в горючей смеси, и горючесть смеси при этом в своем пределе стремится к нулю.

В дисциплине «Теория горения и взрыва» в качестве окислителя в основном рассматривается воздух, составной частью которого является кислород, вступающий в реакции химического взаимодействия с восстановителем (горючим веществом). Поэтому в дальнейшем под словом «окислитель» в процессе горения будет подразумеваться молекулярный кислород. Для расчета количества воздуха, необходимого для горения веществ, а также для расчета объема и состава продуктов горения необходимо овладеть принципами составления материальных и тепловых балансов процессов горения.

Глава 2

ПРИНЦИПЫ СОСТАВЛЕНИЯ МАТЕРИАЛЬНОГО И ТЕПЛОВОГО БАЛАНСОВ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ

2.1. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ И СМЕСЕЙ

Расчеты в химических превращениях основаны на законах сохранения массы, постоянства состава и кратных отношений, а также на основе действия масс, если реакция обратима и известно значение константы равновесия.

Часто при проведении стехиометрических расчетов возникает необходимость вычислений объемов, давлений плотности или влажности газов, принимающих участие в химической реакции. В итоге единицы измерения как реагентов, так и продуктов реакции выражаются определенными концентрациями.

Существует много способов выражения концентрации компонентов в смеси. Чаще всего приходится встречаться с выражением концентрации смеси или растворов в процентах и молях. Любая смесь может быть представлена как раствор. Поэтому в дальнейшем под словом «раствор» будет предполагаться и смесь.

Процентная концентрация раствора есть число, показывающее, сколько граммов чистого вещества содержится в 100 г раствора:

$$C_{\%} = \frac{m(\text{вещества})}{m(\text{смеси})} \cdot 100\% \quad (\%). \quad (2.1)$$

Молярная концентрация раствора есть число, показывающее, сколько моль чистого вещества содержится в 1 литре раствора:

$$C_M = \frac{m(\text{вещества}) \cdot 1000}{V(\text{раствора}) \cdot M(\text{вещества})} \quad (\text{моль/л}), \quad (2.2)$$

где $m(\text{вещества})$ — масса вещества, г; $m(\text{раствора})$ — масса раствора, г; V — объем раствора, мл; M — молярная масса растворенного вещества, г/моль.

При пересчете процентной концентрации в молярную необходимо знать молярные массы компонентов раствора. Формула пересчета:

$$C_M = \frac{m}{100 \cdot M} \cdot 1000 \cdot \rho = \frac{10 \cdot m \cdot \rho}{M} \text{ (моль/л)}, \quad (2.3)$$

где ρ — плотность раствора.

Пример 1. Определить процентную концентрацию хлорида натрия, если 80 г его раствора содержит 4 г NaCl.

Решение. Используя формулу (2.1), получим

$$C_{\%} = \frac{4 \text{ г}}{80 \text{ г}} \cdot 100\% = 5\%.$$

Ответ: 5%-ный раствор.

Пример 2. Определить молярную концентрацию раствора, содержащего 5,0 г безводного сульфата натрия в 150 мл раствора.

Решение. Используя формулу (2.2), получим

$$C_M = \frac{5 \text{ г} \cdot 1000}{150 \cdot 142} = 0,24 \text{ моль/л}.$$

Ответ: $C_M = 0,24$ моль/л.

Пример 3. Определить молярную концентрацию 62%-ного раствора серной кислоты. Плотность раствора равна 1,520 г/мл.

Решение. Используя формулу (2.3), получим

$$C_M = \frac{10 \cdot 62 \cdot 1,520}{98} = 9,6 \text{ моль/л}.$$

Ответ: $C_M = 9,6$ моль/л.

2.2. УРАВНЕНИЕ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ

Материальный баланс процесса горения основан на законе сохранения массы веществ: количество сгорающих веществ должно равняться количеству продуктов, полу-продуктов, отходов процесса горения.

Для составления материального баланса записывается уравнение реакции горения и по стехиометрическим отношениям устанавливается теоретическое количество продуктов горения:

$$n_r \Gamma + n_o O = \sum_{i=1}^n m_i \Pi \Gamma + Q, \quad (2.4)$$

где n_r , n_o , m_i — стехиометрические коэффициенты в уравнении горения; Γ — химическая формула горючего вещества; O — химическая формула окислителя (в процессах горения — молекулярная формула кислорода O_2); Q — тепловой эффект реакции горения.

Материальные расчеты выполняются либо на расчет количества воздуха, необходимого для горения веществ, либо на расчет объема и состава продуктов горения.

В процессе горения обычно поставщиком окислительного агента — кислорода — является воздух, поэтому уравнение (2.4) должно быть представлено в следующем виде:

$$n_r \Gamma + n_{O_2} O_2 + (3,76 \cdot n_{O_2}) N_2 = \sum_{i=1}^n m_i \Pi \Gamma + (3,76 \cdot n_{O_2}) N_2 + Q, \quad (2.5)$$

где 3,76 — коэффициент, показывающий, во сколько раз в воздухе объемное количество азота превышает объемное количество кислорода.

Для удобства расчетов теоретического количества воздуха горючие вещества классифицируют на три группы:

1) индивидуальные химические вещества, имеющие постоянный элементарный состав, т. е. имеющие определенную химическую формулу, например метан CH_4 , этанол C_2H_6O (CH_3-CH_2-OH), диметиловый эфир C_2H_6O (CH_3-O-CH_3) и др.;

2) смесь газов;

3) сложные вещества, молекулярный состав которых непостоянен; состав таких веществ обычно задается массовым процентным содержанием элементов, входящих в состав сложного вещества, например древесина, бензин и др.

2.3. РАСЧЕТ КОЛИЧЕСТВА ВОЗДУХА, НЕОБХОДИМОГО ДЛЯ ГОРЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

Одному кубическому метру (1 м^3) воздуха соответствует 0,21 м^3 кислорода, т. е. 1 м^3 кислорода соответствует 4,76 м^3 воздуха.

Конец ознакомительного фрагмента.

Приобрести книгу можно

в интернет-магазине

«Электронный универс»

e-Univers.ru