

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова

ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

Методические указания к выполнению лабораторных работ
для студентов специальности 280102 – Безопасность
технологических процессов и производств

Белгород
2010

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова

Кафедра безопасности жизнедеятельности

Утверждено
научно-методическим советом
университета

ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

Методические указания к выполнению лабораторных работ
для студентов специальности 280102 – Безопасность
технологических процессов и производств

УДК 662(07)
ББК 24.54я7
Т 11

Составители: д-р техн. наук, проф. А.Н. Лопанов
канд. техн. наук, ст.преп. Ю.В. Хомченко

Рецензент канд. хим. наук, доц. Г.Н. Тарасова

Т 11 Теория горения и взрыва: методические указания к
выполнению лабораторных работ / сост.: А.Н. Лопанов, Ю.В.
Хомченко. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2010. – 46 с.

Методические указания включают указание к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Теория горения и взрыва». В издании рассмотрены методы расчета и моделирования основных процессов горения и взрыва.

Методические указания предназначены для студентов специальности 280102 – Безопасность технологических процессов и производств заочной формы обучения.

Издание публикуется в авторской редакции.

УДК 662(07)
ББК 24.54я7

© Белгородский государственный
технологический университет
(БГТУ) им. В.Г. Шухова, 2010

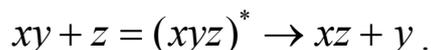
Лабораторная работа № 1

Молекулярное моделирование процессов распада веществ по теории переходного состояния

Цель работы. Ознакомление с работой специализированной программы ChemOffice. провести молекулярное моделирование процессов распада веществ по теории переходного состояния.

Минимальные системные требования для работы программы ChemOffice v.6: Pentium 166; 32 Mb RAM; Windows 95, 98, XP.

Теоретическая часть работы. В основе теории переходного состояния лежит представление о возникновении в процессе реакции промежуточного комплекса, который нельзя рассматривать как совокупность исходных веществ или продуктов реакции. Переходный комплекс - это промежуточное индивидуальное соединение, образующееся при химической реакции:



Расчеты показывают, что при сближении атома z с молекулой xy изменяется энергия атомов и молекул. Чтобы проследить за изменением потенциальной энергии системы из трех атомов в процессе реакции, построим диаграмму в декартовой системе координат, откладывая по оси абсцисс расстояние (r_{x-y}) между атомами x и y , а по оси ординат - расстояние (r_{y-z}) между атомами y и z , при условии, что валентный угол активного комплекса $x-y-z$ фиксирован и равен 180° .

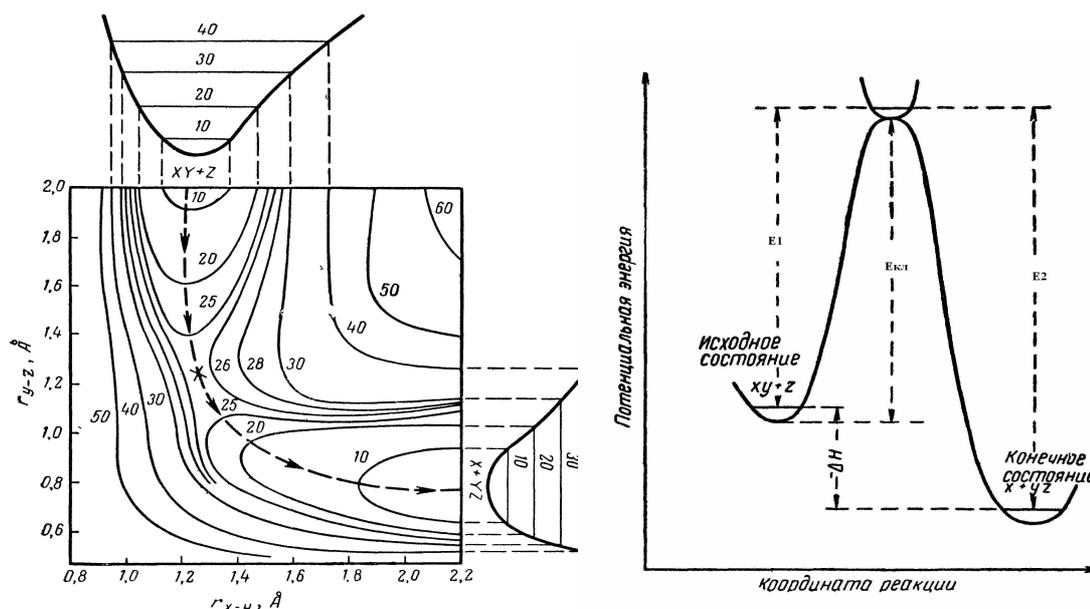
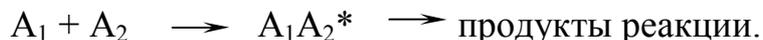


Рис. 1. Изменение потенциальной энергии системы и пути реакции $XY+Z=X+YZ$

Когда атом z находится далеко от молекулы xu , потенциальная энергия системы из трех атомов зависит от межатомного расстояния r_{x-y} . Зависимость может быть представлена кривой потенциальной энергии двухатомной молекулы xu , показанной в верхней части диаграммы, рис.1. По мере сближения атомов z и u начинает сказываться взаимодействие между ними, связь $x-u$ ослабевает, увеличивается расстояние $x-u$, начинает возникать новая связь $u-z$. Потенциальная энергия системы возрастает и в некоторой точке достигает максимума. В состоянии, соответствующем этой точке, молекулы xu или uz отдельно не существуют. В момент прохождения максимума потенциальной энергии система из трех атомов представляет собой новое соединение, по своим свойствам похожее на нестойкую трехатомную молекулу. Это состояние получило название активного комплекса или переходного состояния. При дальнейшем сближении атомов z и u связь $z-u$ усиливается, атом x отделяется от атома u , потенциальная энергия системы снижается. Система переходит в конечное состояние - образуется устойчивая молекула uz и атом x . Если обозначить энергию активации прямого процесса E_1 ; E_2 - энергия активации обратного процесса, то тепловой эффект реакции будет равен: $-\Delta H = E_2 - E_1$. $E_{\text{кл}}$ - классическая энергия активации в уравнении Аррениуса.

Запишем формальную схему образования промежуточного комплекса: вещество A_1 взаимодействует с A_2 , при этом образуется активный комплекс $A_1A_2^*$, который быстро разлагается:



Предполагается, что образование комплекса - относительно медленный, обратимый процесс, а его распад - быстрый и необратимый.

Скорость реакции u запишем через концентрации веществ A_1 , A_2 , $A_1A_2^*$:

$$u = k[A_1] \cdot [A_2]; \quad u = k_3[A_1A_2^*]; \quad \frac{k_1^*}{k_2^*} = K^* = \frac{[A_1A_2^*]}{[A_1] \cdot [A_2]},$$

где K^* - константа равновесия образования промежуточного комплекса.

Определим концентрацию активного комплекса:

$$[A_1A_2^*] = K^*[A_1] \cdot [A_2].$$

Так как скорость реакции не зависит от способа записи кинетического уравнения, получим следующие соотношения:

$$u = k_3 K^* \cdot C_{A_1} \cdot C_{A_2} = k \cdot C_{A_1} \cdot C_{A_2}; \quad k_3 K^* [A_1] \cdot [A_2] = k [A_1] \cdot [A_2].$$

Константа скорости химической реакции пропорциональна константе равновесия промежуточного комплекса:

$$k = K^* \cdot k_3,$$

где k_3 - коэффициент пропорциональности:

$$k_3 = \chi \frac{KT}{h},$$

χ - трансмиссионный коэффициент, равный 0 ... 1, K - постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-21}$ Дж/град; T - температура, К; h - постоянная Планка, равная $6,602 \cdot 10^{-34}$ Дж/с.

Как известно из термодинамики, константа равновесия связана со свободной энергией процесса. Эту связь можно использовать и для нахождения величины K^* , вводя понятие свободной энергии активации, характеризующей изменение свободной энергии при переходе системы из исходного состояния в переходное, учитывая все степени свободы, кроме координат реакции. Если вещества находятся в стандартном состоянии, то для процесса, протекающего при постоянном давлении, можно вывести следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \Delta G^* &= -RT \cdot \ln K^* ; \\ \Delta G^* &= \Delta H^* - T\Delta S^* ; \\ \Delta H^* &= -T\Delta S^* = -RT \cdot \ln K^* ; \\ K^* &= e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} . \end{aligned}$$

Получим основное уравнение теории переходного состояния для константы скорости процесса k :

$$k = \chi \frac{KT}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} .$$

Предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса по теории переходного состояния равен:

$$A = \chi \cdot \frac{KT}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}} .$$

В химических реакциях, в которых молекулы представляют собой соединения с большой молекулярной массой и сложным строением, основной фактор, влияющий на скорость химической реакции – это изменение энтропии образования активированного комплекса ΔS^* .

В химических реакциях, в которых участвуют вещества с низкой молекулярной массой и при высоких температурах основной фактор, влияющий на скорость химической реакции - это изменение энтальпии образования активированного комплекса ΔH^* .

Выполнение работы. Получить у преподавателя вариант выполнения работы. Запустить программу ChemDraw Ultra (последовательность операций меню – пуск, все программы, ChemOffice v.6.0, ChemDraw

Ultra 6.0). Пользуясь опциями в левой части окна программы, нарисовать структуру молекулы. Маркером выделить нарисованную часть молекулы. В верхней части выделить опцию «Edit» и в появившемся окне нажать опцию «Copy».

Следующий этап работы заключается в запуске программы Chem3D Ultra 6.0 и расчете энергии молекулы. Для этого необходимо выполнить последовательность операций - пуск, все программы, ChemOffice v.6.0, Chem3D Ultra 6.0. В меню программы нажать опции «Edit», «Paste». После того, как структурная формула молекулы будет внесена в окно программы, проводим расчет энергии основного состояния - «MM2», «Minimize energy», «Run». Машина выполнит расчет энергии основного состояния, который высвечивается в нижней строке окна. Необходимо обратить внимание, что расчет выполнен в величинах ккал/моль.

Процедуру расчета энергии выполнить для переходного комплекса.

Найти изменение энтальпии образования активированного комплекса ΔH^* по разнице энергий переходного комплекса и исходного вещества.

Используя основное уравнение теории переходного состояния, провести расчет константы скорости химической реакции:

$$k = \chi \frac{KT}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{\frac{-\Delta H^*}{RT}}$$

Принять трансмиссионный коэффициент, равным единице. Изменение энтропии образования переходного комплекса принять равным нулю.

Провести расчет константы скорости химической реакции для второго и последующих маршрутов химической реакции в соответствии с вариантом расчета.

По уравнению реакции провести расчет образовавшихся продуктов при распаде 1 кг вещества. При расчете учесть, что количество вещества, распадающегося по определенному маршруту, пропорционально константе скорости химической реакции.

Результаты расчетов представить в виде табл. 1.

Таблица 1

Расчет констант скоростей распада вещества по теории переходного состояния

Маршрут химической реакции	Наименование продуктов распада вещества	Энтальпия образования переходного комплекса, Дж/моль	Константа скорости химической реакции, с ⁻¹	Содержание продуктов распада, %
1	2	3	4	5

Варианты выполнения работы

№ п/п	Исходное вещество	Переходный комплекс	Продукты реакции	Температура разложения, К
1			$2\text{CO}+2\text{H}_2$	800
			CH_4+CO_2	800
2			CO_2+NH_3	600
			$\text{H}_2\text{O}+\text{HCNO}$	600
3			$2\text{CO}+\text{N}_2$	900
			$\text{CO}_2+\text{N}_2+\text{C}$	
			$2\text{C}+2\text{NO}$	
4			$2\text{CO}_2+\text{N}_2$	800
			$2\text{CO}+2\text{NO}$	
			$2\text{CO}+2\text{NO}$	

Вопросы для самоподготовки

1. Основные положения теории переходного состояния.
2. Моделирование процессов распада веществ,
3. Расчеты выбросов вредных веществ при горении топлива.
4. Прогноз качества природной среды (на примере выполнения лабораторной работы).

Литература: (1-4).

Лабораторная работа № 2**Моделирование цепных процессов**

Цель работы. Ознакомление с работой специализированной программы «SIGMA». Провести исследование цепных процессов. Выявить факторы, влияющие на скорость цепных процессов. Определить период индукции.

Минимальные системные требования для работы программы «SIGMA»: Pentium 166; 32 Mb RAM; Windows 95, 98, XP.

Теоретическая часть работы.

1. Формальная кинетика процессов горения и распада. Взрывные процессы, горение топлива - это многообразные явления, связанные с распадом и окислением вещества. Окисление, распад взрывчатых веществ и образование продуктов реакции может происходить по цепному механизму с различной скоростью в виде горения, взрыва и детонации.

Горение – это химическая реакция между горючим и окислителем, которая начинается при достижении температуры воспламенения; эта реакция является экзотермической. Процесс горения поддерживается преимущественно с помощью теплопроводности и диффузии.

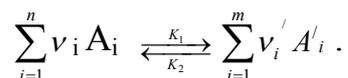
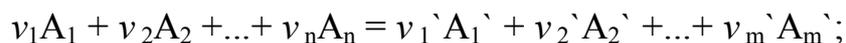
Отличие взрыва от горения связано с условиями распада вещества: выделение тепла и продуктов реакции при взрыве происходит в форме критического процесса. В критических процессах выделение энергии в начальный момент времени происходит в области заряда. Формируется ударная волна, движущаяся по объёму вещества.

Моделирование указанных процессов проводят, используя основные закономерности формальной кинетики. Формальная кинетика – наука о закономерностях протекания процессов или химических реакций во времени. Закономерности в формальной кинетике получены на основе систематизации большого числа экспериментальных явлений и отражают свойства материи, находящейся в определенных условиях.

Кинетические параметры вещества зависят от многих факторов, таких как температура, давление, агрегатного состояния. Как правило, скорость процесса можно определить через количество реагирующих частиц во времени или скоростью химической реакции. Скоростью

химической реакции называют процесс, в котором количество молекул данного сорта реагируют в единицу времени в единице объема. Так, зная скорость химической или ядерной реакции, определяют количество энергии, выделяющейся в результате процесса, определяют параметры взрыва, такие как время его течения, мощность, количество газообразных и твердых веществ и многие другие.

Для определения скорости процесса необходимо записать его формальную схему в общем виде:



Найдем скорость реакции по компонентам A_1, A_2, \dots, A_n , учитывая стехиометрию течения процессов:

$$\nu_{A_1} = -\frac{dC_{A_1}}{dt}; \quad \nu_{A_2} = -\frac{dC_{A_2}}{dt}; \quad \nu_{A_n} = -\frac{dC_{A_n}}{dt};$$

$$-\frac{1}{\nu_1} \frac{dC_{A_1}}{dt} = -\frac{1}{\nu_2} \frac{dC_{A_2}}{dt} = \dots = -\frac{1}{\nu_n} \frac{dC_{A_n}}{dt} = \frac{1}{\nu_1'} \frac{dC_{A_1'}}{dt} = \dots = \frac{1}{\nu_m'} \frac{dC_{A_m'}}{dt}.$$

Экспериментально установлено: **скорость химических реакций пропорциональна концентрациям реагирующих веществ, возведенным в некоторую степень.** Полученная общая закономерность о скоростях процессов получила название **основного постулата химической кинетики.** Математически основной постулат можно записать в следующем виде:

$$-\frac{dC_{A_1}}{dt} = k \cdot C_{A_1}^{\nu_1} \cdot C_{A_2}^{\nu_2} \dots C_{A_n}^{\nu_n},$$

где $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n$ – порядки химической реакции по каждому компоненту: $\nu_0 = \nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_n$, ν_0 – общий порядок химической реакции.

Порядок процесса или химической реакции может быть произвольным числом, в том числе и дробным. Как правило, порядки химических реакций – это небольшие числа 0, 1, 2, 3. Если реакция протекает обратимо, бесконечно медленно, порядок процесса равен стехиометрическим коэффициентам уравнения химической реакции, процесса. Так как взрывные процессы протекают в неравновесных условиях, порядок химической реакции определяют путем экспериментальных исследований кинетики или рассчитывают теоретически из механизма реакции.

Кинетическое уравнение – это дифференциальное уравнение, связывающее скорость химической реакции, константу скорости, концентрации реагирующих веществ и порядок реакции:

$$-\frac{dC_{A_1}}{dt} = k_1 C_{A_1}^{v_1} \cdot C_{A_2}^{v_2} \dots \cdot C_{A_n}^{v_n} - k_2 C_{A_1'}^{v_1'} \cdot C_{A_2'}^{v_2'} \dots \cdot C_{A_m'}^{v_m'}.$$

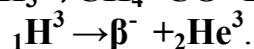
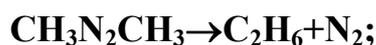
Используя кинетическое уравнение, дадим следующее определение порядку химической реакции: порядок реакции – показатель степени концентрации в кинетическом уравнении.

Основная задача химической кинетики состоит в нахождении константы скорости процесса. Зная константу скорости, можно найти скорость. Для этого нужно решить кинетическое уравнение. В сложных системах с параллельными или последовательными реакциями дополнительно к основному постулату химической кинетики применяют принцип независимости течения химического процесса. Согласно этому принципу все реакции протекают независимо друг от друга. Этот принцип применяют в определенных условиях, что позволяет упростить получение кинетического уравнения.

Коэффициент пропорциональности в кинетическом уравнении называют константой скорости химической реакции. Физический смысл константы скорости: константа скорости численно равна скорости химической реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице.

Молекулярность химической реакции – это число молекул, участвующих в элементарном акте химической реакции. Молекулярность может быть только целым числом.

Формальная кинетика необратимых реакций первого порядка характерна для многих процессов. Разложение азометана, диметилового эфира, радиоактивный распад – необратимые реакции первого порядка:



Для нахождения константы скорости химической реакции существует следующий алгоритм:

- составляют формальную схему химической реакции, предполагая, что стехиометрические коэффициенты равны порядку химической реакции;
- записывают кинетическое уравнение для данной формальной схемы, используя постулат химической кинетики;
- решают кинетическое уравнение и находят константу скорости.

Многие взрывные процессы, в том числе, ядерные, протекают по цепному механизму. Химические цепные реакции окисления органических веществ протекают с участием активных частиц – радикалов. Радикалы участвуют в цепных процессах – химических реакциях, в которых осуществляется превращение исходных веществ к

конечным продуктам с сохранением свободных валентностей. Особенность радикалов – наличие неспаренных электронов.

Широкая распространенность цепных химических процессов обусловлена относительно низкой энергией активации.

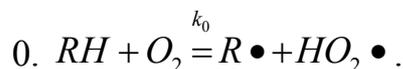
Цепные процессы характеризуют длиной цепи. Разветвленные цепные процессы характеризуют длиной ветви. Длина цепи – это число реакций или циклов, возникших после первичного вступления в реакцию одной молекулы промежуточного продукта. Так как вступление одной молекулы промежуточного продукта в реакцию дает ω радикалов, то длина цепи **I** будет равна:

$$I = 1 + \omega + \omega^2 + \dots = 1 / (1 - \omega).$$

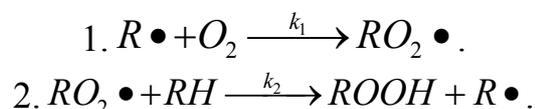
Так, вступление в реакцию одной активной частицы приводит к генерации одной частицы – процесс протекает стационарно, а длина цепи равна бесконечности.

Когда одна активная частица дает больше одного радикала, то длина цепи будет равна длине ветви – процесс протекает как разветвленный. Длина ветви – это число первичных элементарных реакций, происходящих до момента разветвления. Длина цепи и длина ветви – основные характеристики цепных процессов.

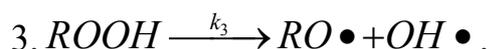
Рассмотрим формальную схему цепных процессов окисления вещества, обозначая неспаренный электрон точкой. Зарождение цепи – процесс, приводящий к возникновению свободных радикалов:



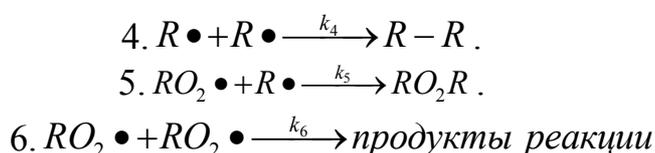
Продолжение цепи – элементарная стадия цепного процесса, идущая с сохранением свободных валентностей, приводящая к расходованию исходного вещества и образованию продуктов реакции:

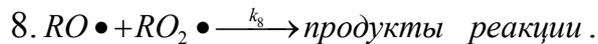


Вырожденное разветвление цепи – образование свободных радикалов из продуктов реакции:



Обрыв цепи – стадия цепного процесса, приводящая к исчезновению радикала:





Зная формальную схему, применяя основной постулат химической кинетики к формальной схеме процесса, можно записать кинетическое уравнение и определить скорость химической реакции. Для этого выберем лимитирующие стадии.

Для реакции в кинетической области, где нет диффузионных затруднений, скорость цепного процесса W равна:

$$W = k_2 \cdot [RO_2\bullet][RH].$$

Концентрацию свободных радикалов для большинства процессов вычислить трудно, но в системе всегда имеется инициатор, который генерирует свободные радикалы, и в реакции устанавливается равновесие. В условиях равновесия скорость образования свободных новых радикалов равна скорости гибели радикалов:

$$W_i = k_6 \cdot [RO_2\bullet]^2 .$$

Здесь w_i – скорость иницирования цепного процесса.

Скорость окисления вещества будет равна:

$$W = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} \sqrt{W_i} [RH].$$

Отношение $\frac{k_2}{\sqrt{k_6}}$ служит мерой окисляемости вещества.

Если реакция протекает в диффузионной области, то лимитирующая стадия расходования углеводорода – стадия с константой скорости k_1 .

В соответствии с основным постулатом химической кинетики запишем уравнение скорости окисления вещества:

$$W = k_0 [R\bullet] [O_2].$$

Если в системе присутствует достаточное количество радикалов, то скорость иницирования равна скорости гибели радикалов. Этот процесс цепной реакции называют квазистационарным. При таком течении цепного процесса скорость химической реакции определяют по формуле:

$$W_i = k_4 [R\bullet]^2;$$

$$W = \frac{k_1}{\sqrt{k_4}} [O_2] \sqrt{W_i} .$$

Независимо от того, протекает реакция в диффузионной или кинетической области, скорость окисления вещества пропорциональна корню квадратному из скорости иницирования.

1.2. Разветвленные цепные реакции. В цепных реакциях происходит разветвление цепей и если число новых цепей больше числа обрывающихся цепей, то скорость реакции быстро увеличивается и может произойти взрыв. Переход реакции во взрывной режим возможен только при вполне определенных давлениях (или концентрациях) и температурах реагирующей смеси. При данной температуре существуют пределы давлений, в области которых возможен взрыв или самовоспламенение.

Реакции, в процессе которых при определенных давлениях происходит самовоспламенение, были известны в 18 – 19 веках. Фуркруа в 1788 г. обнаружил, что чистый кислород при обычной температуре и нормальном давлении не взаимодействует с фосфором, но энергично окисляется воздухом. Лабиладьер (1877 г.) определил, что при атмосферном давлении фосфористый водород не воспламеняется при соприкосновении с воздухом, а после понижения давления происходит взрыв. Подобные явления были обнаружены Жубером (1874 г.), изучавшим окисление мышьяка и серы, Фриделем и Ладенбургом (1871 г.), рассматривавшими окисление кремнистого водорода. Н. Н. Семенов рассматривал процессы такого типа как реакции с разветвленными цепями и показал, какую важную роль играет дезактивация (гибель) активных частиц на стенках и в объеме, вследствие чего скорость реакции оказывается зависящей от размеров сосуда. Два предела взрывных процессов установлены для смесей с кислородом таких соединений, как фосфористый водород, сера, сероводород, сероуглерод.

Интенсивное горение паров фосфора в кислороде полностью прекращается при понижении парциального давления кислорода ниже предельного значения, равного $\sim 0,05$ мм. рт. ст. (нижнее критическое давление самовоспламенения). Достаточно повысить давление на $0,01$ мм. рт. ст., чтобы снова произошла вспышка. При давлении на $0,01$ мм рт. ст. ниже критического смесь могла существовать сколь угодно долго. Критическое парциальное давление кислорода зависит от давления паров фосфора, от диаметра сосуда и от присутствия инертного газа. Так, показано, что разбавление реакционной смеси инертным газом снижает критическое давление.

Наличие различных пределов взрывов объяснено после разработки теории разветвленных цепных реакций. Качественно наблюдаемое явление можно объяснить следующим образом. При низких давлениях, меньших нижнего критического давления, среднее число актов обрыва цепей превышает число актов разветвления цепей, и горение становится невозможным. При давлениях выше нижнего предела вероятность обрыва цепей уменьшается, так как из-за столкновений частиц уменьшается вероятность достижения активными частицами стенок сосуда. Добавление инертного газа и увеличение диаметра сосуда затрудняют диффузию активных центров к стенкам. В результате

уменьшается скорость реакций обрыва, что приводит к понижению критического парциального давления кислорода.

При повышении давления наблюдается второе критическое давление, выше которого воспламенение становится невозможным. Среднее число актов обрыва цепей превышает число актов разветвления цепей, но обрыв цепей происходит уже не на стенках, а в объеме в результате тройных столкновений.

Если построить зависимость давления, при котором происходит взрыв, от температуры, то во многих случаях кривая выглядит так, как показано на рис. 2.

Вся область, расположенная слева от кривой соответствует условиям, при которых взрыв невозможен. Процесс самовоспламенения газовой смеси возможен только внутри области кривой. При некоторой заданной температуре T , как видно из рисунка, существует нижний предел давления P_1 ниже которого взрывное течение процесса невозможно, и верхний предел давления P_2 , выше которого взрыв также невозможен.

Давление P убывает с повышением температуры по закону экспоненты. Значение давления зависит от обработки материала сосуда, диаметра сосуда, состава смеси. Величина энергии активации E имеет, в случае малого выхода, порядок 10 кДж/моль. Положение точки, так называемого мыса полуострова самовоспламенения, зависит от этих же параметров, и она может смещаться в зависимости от температуры. Значение E_2 для реакции окисления водорода равно 80 кДж/моль. Величина P_2 очень мало зависит от величины поверхности, диаметра и формы сосуда.

Важной характеристикой цепных процессов является *период индукции* t_0 , который, характеризует время, в течение которого концентрация промежуточного продукта (активных центров реакции) увеличивается в e раз. Вследствие лавинообразного нарастания скорости процесс вначале развивается медленно, а через определенный промежуток времени начинает идти с большой и все возрастающей скоростью – происходит взрыв.

Основные черты разветвленных цепных реакций рассмотрим на примере реакции окисления водорода кислородом. Механизм реакции окисления водорода при не очень высоких давлениях (до нескольких десятков мм. рт. ст.) включает следующие элементарные стадии:

0. $H_2 + O_2 = H\cdot + HO_2\cdot$ – (зарождение цепи, константа скорости k_0),
1. $OH\cdot + H_2 = H_2O + H\cdot$ – (продолжение цепи, константа скорости k_1),
2. $H\cdot + O_2 = HO\cdot + \cdot O\cdot$ – (разветвление цепи, константа скорости k_2),
3. $H_2 + \cdot O\cdot = H\cdot + HO\cdot$ – (продолжение цепи, константа скорости k_3),
4. $H\cdot + \text{стенка} = 0,5H_2$ – (обрыв цепи на стенке, константа k_4),
5. $H\cdot + O_2 + M = HO_2\cdot + M$ – (обрыв цепи в объеме, константа k_5).

Образование свободного радикала $HO_2\cdot$ при тройном соударении рассматривается как реакция обрыва цепи, так как этот свободный радикал малоактивен и не может продолжать цепь. Обрывом цепей в

результате гибели на стенке свободных радикалов $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}\cdot$ можно пренебречь, так как их концентрация мала по сравнению с концентрацией радикалов $\cdot\text{H}$.

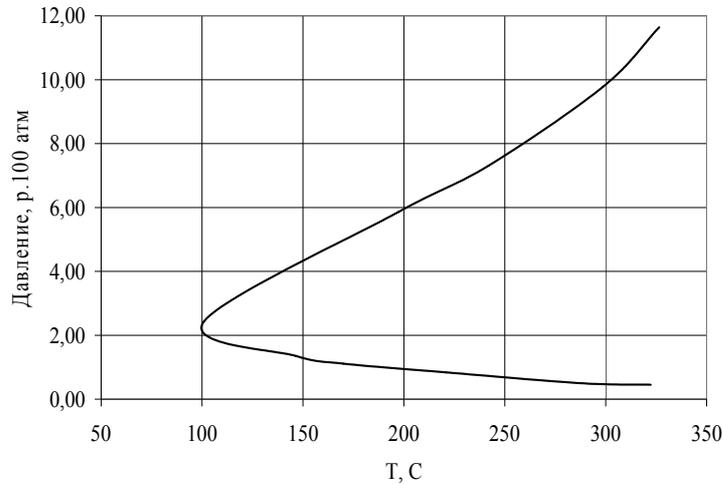


Рис. 2. Пределы воспламенения и взрыва смеси водорода и кислорода

Система дифференциальных уравнений для концентраций свободных радикалов $\text{H}\cdot$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}\cdot$ запишется в виде:

$$\begin{aligned} v_1 &= d[\text{H}\cdot] / dt = W_i - k_2[\text{H}\cdot][\text{O}_2] + k_3[\cdot\text{O}\cdot][\text{H}_2] + k_1[\text{H}_2][\cdot\text{OH}] - k_4[\text{H}\cdot] - \\ &- k_5[\text{H}\cdot][\text{O}_2]; \quad v_2 = d[\cdot\text{OH}] / dt = k_2[\text{H}\cdot][\text{O}_2] + k_3[\cdot\text{O}\cdot][\text{H}_2] - k_1[\text{H}_2][\cdot\text{OH}]; \\ v_3 &= d[\cdot\text{O}\cdot] / dt = k_2[\text{H}\cdot][\text{O}_2] + k_3[\cdot\text{O}\cdot][\text{H}_2]. \end{aligned}$$

Здесь v_1 , v_2 , v_3 – скорости образования соответствующих радикалов W_i – скорость инициирования в процессе зарождения цепи.

Если обозначить через N суммарную концентрацию активных радикалов, а также учесть, что $[\cdot\text{OH}]$, $[\cdot\text{O}\cdot]$ много меньше концентрации радикалов водорода $[\cdot\text{H}]$, получим следующее выражение:

$$dN / dt = W_i + (2k_2[\text{O}_2] - k_4 - k_5[\text{O}_2])N; \quad 2k_2[\text{O}_2] - k_4 - k_5[\text{O}_2] = \varphi.$$

После преобразования кинетическое уравнение запишем в компактной форме:

$$dN / dt = W_i + \varphi N.$$

Слагаемое φN представляет собой разность скоростей разветвления и обрыва цепей; φ носит название **фактора автоускорения**. В рассматриваемом случае оба эти процесса первого порядка по концентрации свободных радикалов и скорости их могут быть записаны в виде fN и gN :

$$dN / dt = W_i - (g - f)N.$$

Уравнение передает важнейшие черты цепных разветвленных реакций и может рассматриваться как модельное уравнение для цепных разветвленных реакций вообще, а не только для реакции окисления водорода.

При условии $g > f$ в системе устанавливается стационарная концентрация свободных радикалов:

$$N = W_i / (g - f).$$

Наличие реакции разветвления приводит к увеличению этой стационарной концентрации по сравнению со случаем $f = 0$ и эквивалентно уменьшению скорости обрыва. Стационарная цепная реакция, по своим кинетическим закономерностям не отличается от цепных неразветвленных реакций.

При условии $f > g$ концентрацию частиц в системе можно определить по уравнению:

$$N = W_i (e^{\phi t} - 1) / \phi.$$

Анализ уравнения предсказывает нарастание концентрации свободных радикалов и скорости цепной реакции. Через каждые $1 / \phi$ секунд концентрация свободных радикалов, скорость цепной реакции возрастают в 2,718... раз. За нескольких интервалов, равных $1 / \phi$, низкая скорость реакции сменяется взрывным протеканием процесса.

После периода индукции происходит воспламенение смеси. Такое воспламенение, вызванное ускорением реакции в результате нарастания концентрации свободных радикалов при постоянной температуре, называется **цепным, воспламенением**. Цепное воспламенение не следует смешивать с тепловым воспламенением, возникающим в экзотермической реакции в результате разогрева реакционной смеси при недостаточно интенсивном теплообмене. Цепное воспламенение (взрывное протекание процесса) является общим свойством всех цепных разветвленных реакций.

При рассмотрении кинетики цепного воспламенения нельзя полагать концентрацию свободных радикалов стационарной. Строгое решение системы дифференциальных уравнений для начального периода реакции, когда концентрации исходных веществ можно считать практически постоянными, оказывается сложным. Для упрощения математических выкладок применяют **метод квазистационарных концентраций**, состоящий в том, что принимают постоянными концентрации всех свободных радикалов, кроме одного, присутствующего в наибольшей концентрации. Метод приводит к получению кинетического уравнения цепного процесса:

$$dN / dt = W_i + (2k_2[O_2] - k_4 - k_5[O_2])N.$$

Характерной особенностью разветвленных цепных реакций является наличие двух различающихся режимов протекания процесса. Если скорость обрыва больше скорости разветвления цепей, то имеет место стационарный режим процесса. Как правило, в большинстве изученных случаев скорость процесса неизмеримо мала. Если скорость обрыва меньше скорости разветвления, то развивается нестационарный автоускоряющийся процесс, заканчивающийся цепным воспламенением смеси. Переход от условия $g > f$ к условию $f > g$ может произойти при незначительном изменении одного из параметров, определяющих скорости обрыва или разветвления цепей: давления, температуры, состава смеси, размера реакционного сосуда, состояния стенок сосуда. Таким образом, незначительное изменение одного из параметров может вызвать переход от неизмеримо медленной стационарной реакции к быстрому взрывному процессу или наоборот. Такие явления в химической кинетике получили название предельных, или критических, явлений. Значение параметра, при котором происходит переход от одного режима к другому, носит название предела воспламенения.

В большинстве случаев распространение пламени является тепловым процессом – горящий слой передает тепло близлежащим холодным слоям и нагревает их до температуры воспламенения. В смесях сероуглерода CS_2 с воздухом воспламенение оказывается возможным при столь низких содержаниях CS_2 (0,03 %), что даже полное сгорание смеси в адиабатических условиях (при отсутствии отведения тепла) не может существенно повысить температуру смеси – тепловое распространение пламени в таких смесях невозможно.

Если поместить смесь сероуглерода с воздухом, находящуюся вне области цепного самовоспламенения, в длинную трубку и нагреть один конец трубки до температуры цепного воспламенения, то по трубке распространяется пламя. Область значений давления и температуры p, T , при которых пламя может распространяться в смесях CS_2 – воздух (область распространения пламени), шире области самовоспламенения той же смеси. Тепловое распространение пламени в условиях этих опытов исключено. Воспламенение происходит за счет диффузии свободных радикалов из области, в которой произошло воспламенение, в ближайшие слои.

Вывод: увеличение концентрации свободных радикалов и увеличение скорости зарождения в смеси, находящейся вне области самовоспламенения, не может привести к воспламенению, если не происходит взаимодействия цепей.

В качестве примера можно рассмотреть модель цепного процесса, основанную на формальных законах кинетики.

Для построения модели составим формальную схему процесса и применим к ней основной постулат формальной кинетики. Схема развития цепного процесса представлена на рис. 3.

Предполагаем, что реакция протекает необратимо, частицы не покидают зону реакции.

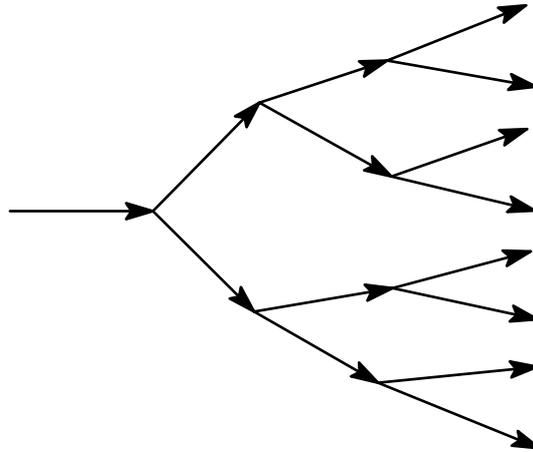


Рис.3. Схема развития цепного процесса

По указанной формальной схеме происходит деление ядер урана:



Число частиц быстро увеличивается и по истечении трех циклов деления вместо 1 нейтрона в реакции участвуют 8 нейтронов и т.д.

В соответствии с формальной схемой кинетическое уравнение для скорости реакции ν имеет вид:

$$\nu = -dN / dt = k a_U \cdot a_n.$$

Здесь a_U , a_n – активности ядер урана-235 и нейтронов соответственно; N – количество распавшихся ядер урана-235. Заменим активности концентрациями, учитывая цепной характер процесса, кинетическое уравнение принимает следующий вид:

$$-dN / dt \sim k(N_0 - (\nu_0 / 2) 2^{t/t_0}) \nu_0 2^{t/t_0}.$$

Здесь N_0 – начальная концентрация ядер урана, атом/м³; k – константа скорости взрыва, 1 / (атом·с); ν_0 – начальное количество нейтронов в объеме заряда, нейтрон/м³; t – время от начала взрыва, с; t_0 – время жизни нейтрона, равное $5 \cdot 10^{-9}$ с; 2 – число нейтронов в формальной схеме цепного процесса.

Начальная концентрация ядер урана-235 равна:

$$N_0 = (19,04 \cdot 10^6 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}) / 235 = 4,88 \cdot 10^{28} \text{ атомов/м}^3,$$

где 19,04 – плотность урана, г/см³; $6,022 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро; 10^6 – пересчетный коэффициент; 235 – атомная масса урана.

Начальное количество нейтронов ν_0 определим из уравнения для расчета активности распада ядер урана. Для этого проведем расчет количества распадов ядер урана за 1 секунду в 1 м^3 (A), учитывая, что радиоактивный распад – необратимая реакция первого порядка:

$$A = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot m \cdot \ln 2 / (235 \cdot t_{0,5});$$

$$A = (19,04 \cdot 10^6 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}) \cdot \ln 2 / (235 \cdot 2,22 \cdot 10^{16}) = 1,524 \cdot 10^{12} \text{ распадов/с};$$

где m – масса урана, $t_{0,5}$ – период полураспада, равный $7,04 \cdot 10^8$ лет ($2,22 \cdot 10^{16}$ с).

Учитывая время жизни и количество образующихся нейтронов при распаде одного ядра (2 нейтрона), определим концентрацию нейтронов ν_0 в объеме заряда до начала цепной реакции:

$$\nu_0 = 2 \cdot 1,524 \cdot 10^{12} \cdot 5 \cdot 10^{-9} = 1,524 \cdot 10^4 \text{ нейтронов/м}^3.$$

Константу скорости определим из начальных условий. Так, в момент времени $t = 0$ $N_0 \gg \nu_0$, а скорость процесса равна величине, обратной времени жизни нейтрона, умноженной на их количество. Решая уравнение для скорости цепного процесса, получим константу скорости: $2 \cdot 10^8 \cdot 1,524 \cdot 10^4 = k \cdot 1,524 \cdot 10^4 \cdot 4,88 \cdot 10^{28}$, $k = 4,098 \cdot 10^{-21} \text{ 1/(с} \cdot \text{атом)}$.

Кинетическое уравнение ядерного взрыва по предложенной модели имеет следующий вид:

$$-dN / dt \sim 4,098 \cdot 10^{-21} \cdot (4,88 \cdot 10^{28} - 7621 \cdot 10^4 \cdot 2^{t/t_0}) \cdot 1,524 \cdot 10^4 \cdot 2^{t/t_0}.$$

$$-dN / dt \sim 6,245 \cdot 10^{-17} \cdot (4,88 \cdot 10^{28} - 7621 \cdot 10^4 \cdot 2^{t/t_0}) \cdot 2^{t/t_0}.$$

$$t / t_0 = 200000000 \cdot t.$$

На основе кинетического уравнения можно приближенно выполнить оценки цепного процесса.

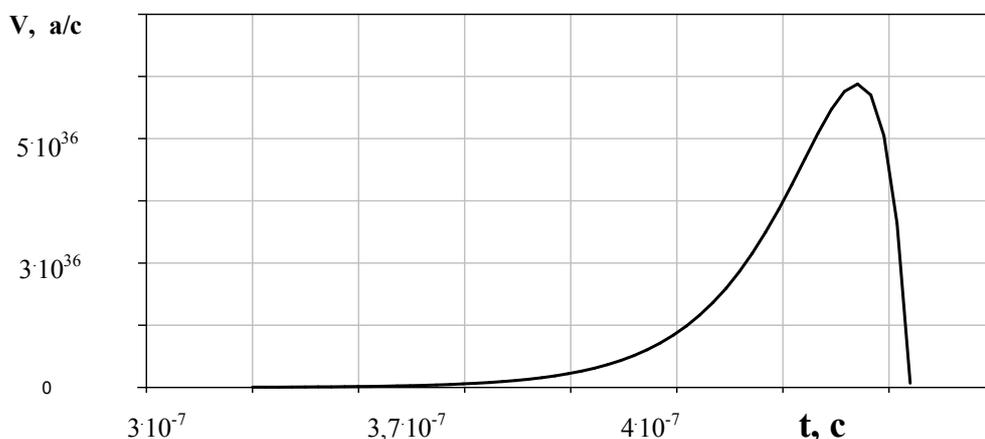


Рис. 4. Зависимость скорости цепного процесса от времени

Время течения взрыва до полного израсходования урана-235 определим из условия $-dN/dt=0$. Согласно кинетическому уравнению, время процесса зависит от концентрации атомов урана, начальной концентрации нейтронов в объеме, времени жизни нейтрона.

2. Выполнение работы.

1. Получить вариант выполнения работы в соответствии с табл.3.
2. Составить формальную схему цепного процесса:



3. Составить кинетическое уравнение цепной реакции:

$$\nu = -dN / dt = k a_A \cdot a_n, \quad -dN / dt = k(N_0 - (\nu_0 / \nu) 2^{t/t_0}) \nu_0 \nu^{t/t_0}.$$

Здесь N_0 – начальная концентрация вещества, кмоль/м³; k – константа скорости цепной реакции, 1/(кмоль·с); ν_0 – начальное количество активных частиц, вызывающих цепную реакцию, кмоль/м³; t – время от начала процесса, с; t_0 – время жизни активной частицы, с; ν – стехиометрический коэффициент активных частиц в формальной схеме цепного процесса, ν – скорость цепного процесса, кмоль/с, a_A , a_n – активности реагирующих частиц.

4. Определить время течения процесса (интервалы расчета) из условия:

$$-dN / dt = 0$$

5. С помощью специализированной программы «SIGMA» определить скорость цепного процесса в различные периоды времени.

5.1. Для определения скорости процесса необходимо запустить программу «SIGMA», выполняя следующие операции в меню: «Пуск», «Все программы», «SigmaPlot 8.0. Demo». В верхней панели программы левой кнопкой курсора выделяем опции «Graf», «Plot Equation». В окно программы для расчета скорости цепного процесса вносим параметры: кинетическое уравнение, интервалы расчета (см. пункт 4). Запустить программу, выделяя курсором опцию «Plot».

6. После проведения расчета перенести результаты в табличной и графической форме в отчет по проведению работы. Определить период индукции цепного процесса. На графике отметить время максимальной скорости цепного процесса.

Варианты выполнения работы

Вариант	Начальная концентрация вещества, N_0 , кмоль/м ³	Число частиц после разветвления реакции, ν	Начальная концентрация активных частиц, ν_0 , кмоль/м ³	Время жизни активной частицы, t_0 , с	Константа скорости процесса k , с ⁻¹
1	1	2	0,1	0,1	1
2	2	3	0,2	0,2	2
3	3	4	0,3	0,3	3
4	4	2	0,4	0,1	4
5	5	3	0,5	0,2	5
6	6	4	0,1	0,3	6
7	7	2	0,2	0,1	7
8	8	3	0,3	0,2	8
9	9	4	0,4	0,3	1
10	10	2	0,5	0,1	2
11	11	3	0,1	0,2	3
12	12	4	0,2	0,3	4
13	13	2	0,3	0,1	5
14	14	3	0,4	0,2	6
15	15	4	0,5	0,3	8
16	16	2	0,1	0,1	4
17	17	3	0,2	0,2	7
18	18	4	0,3	0,3	9
19	19	2	0,4	0,01	4

Вопросы для самоподготовки

1. Основные положения формальной кинетики процессов горения и распада веществ.
2. Основные стадии цепных процессов.
3. Формальная кинетика цепных процессов. Основные факторы, влияющие на скорость химических цепных процессов.
4. Виды процессов горения и взрывов. Причины перехода процессов горения во взрыв.

Литература: (1-5)

Лабораторная работа № 3

Определение КПД нагревателя и скорости выгорания топлива

Цель работы: овладеть методикой определения КПД нагревателя и скорости выгорания различных видов жидкого топлива, изучить особенности горения жидких видов топлив.

Основные понятия и определения

Горение – сложное, быстро протекающее химическое превращение, сопровождающееся выделением значительного количества тепла и ярким свечением. В большинстве случаев горение происходит в результате экзотермического окисления вещества, способного к горению (горючего), - окислителем (кислородом воздуха, хлором, закисью азота и др.). К горению относят и другие процессы, связанные с быстрым превращением и тепловым или цепным их ускорением; разложение взрывчатых веществ, озона; взаимодействие оксидов натрия и бария с диоксидом углерода; распад ацетилена и т. д.

Горючие вещества – вещества (или смеси), способные к распространению горения.

Горение представляет собой комплекс взаимосвязанных химических и физических процессов. Важнейшие процессы при горении – тепло- и массоперенос.

Наиболее общим свойством горения является способность возникшего очага пламени перемещаться по всей горючей смеси путем передачи тепла или диффузии активных частиц из зоны горения в свежую смесь. В первом случае реализуется тепловой, а во втором – диффузионный механизм распространения пламени. Как правило, горение протекает по комбинированному тепловому диффузионному механизму.

Для процессов горения характерно наличие критических условий (по составу смеси, давлению, температуре, геометрическим размерам системы) возникновения и распространения пламени.

Во всех случаях для горения характерны три типичные стадии: возникновение, распространение и погасание пламени.

В зависимости от агрегатного состояния горючего и окислителя различают три вида горения: гомогенное горение газов и парообразных горючих веществ в среде газообразного окислителя; гетерогенное горение жидких и твердых горючих веществ в среде газообразного окислителя (разновидность гетерогенного горения — горение жидких горючих в жидких окислителях); горение взрывчатых веществ и порохов.

По скорости распространения пламени горение подразделяют на дефлаграционное, протекающее с дозвуковыми скоростями, и детонацию, распространяющуюся со сверхзвуковыми скоростями. Дозвуковое горение подразделяется на ламинарное и турбулентное. Скорость

ламинарного горения зависит от состава смеси, начальных давления и температуры, а также от кинетики химических превращений в пламени. Скорость распространения турбулентного пламени помимо перечисленных факторов зависит от скорости потока, степени и масштаба турбулентности.

Структура пламени. Горение жидкостей представляет собой сложный физико-химический процесс, протекающий при взаимном влиянии кинетических, тепловых и гидродинамических явлений. Горение жидкостей происходит в газовой фазе. В результате испарения над поверхностью жидкости образуется паровая струя, смешение и химическое взаимодействие которой с кислородом воздуха обеспечивает формирование зоны горения. Упрощенная схема диффузионного пламени показана на рис. 6.

Зоной горения является тонкий светящийся слой газов, в который с поверхности жидкости поступают горючие пары, а из воздуха диффундирует кислород. Образующаяся стехиометрическая смесь сгорает в доли секунды. На рис. 6 показана качественная картина распределения газов и паров в диффузионном пламени. Кривая 1 — характеризует распределение кислорода, кривая 2 — продуктов горения, кривая 3 — азота, кривая 4 — паров горючего. Поскольку скорость химического превращения в зоне горения в рассматриваемом случае зависит от скорости поступления реагирующих компонентов к поверхности пламени путем молекулярной или конвективной диффузии, процесс горения жидкостей называют диффузионным горением.

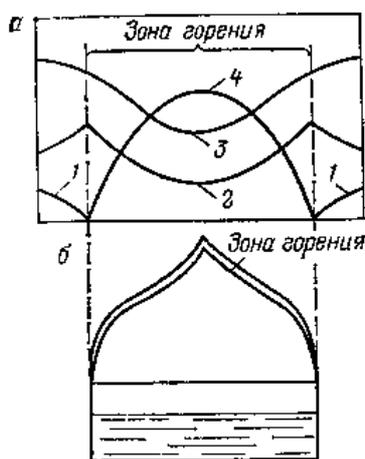


Рис. 5. Схема диффузионного пламени: а — распределение концентраций паров и газов в пламени; б — диффузионное пламя

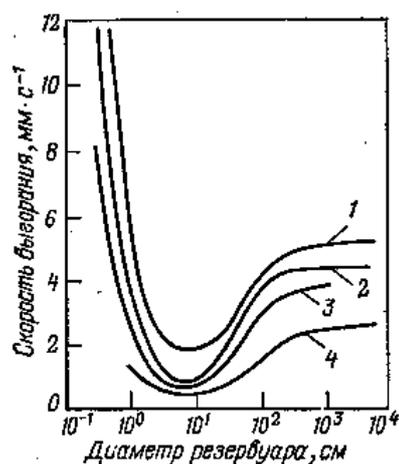


Рис. 6. Зависимость скорости выгорания от диаметра резервуара: 1 — бензин; 2 — керосин; 3 — дизельное топливо; 4 — нефть

Форма и размеры пламени жидкостей существенно зависят от диаметра резервуара, в котором происходит горение. Высота пламени растет с увеличением диаметра резервуара. Пламя жидкостей в горелках

с малым диаметром является ламинарным, в резервуарах – турбулентным.

Воспламенение жидкостей. Пламя над поверхностью горючей жидкости устойчиво, если к нему с определенной скоростью подводятся пары горючего и кислорода. Скорость поступления горючего зависит от давления его паров над поверхностью жидкости, а следовательно, и от ее температуры. T_v – наименьшая температура жидкости, при которой возникшее пламя не погаснет, называется температурой воспламенения.

В. И. Блинов установил, что температура воспламенения определяется зависимостью:

$$\rho_B = A / (D_0 \beta T_B)$$

где ρ_B — давление насыщенных паров жидкости при температуре воспламенения; A — постоянная прибора; D_0 — коэффициент диффузии пара в воздух; β — стехиометрический коэффициент кислорода.

Процесс выгорания жидкостей характеризуется **скоростью выгорания**. Скорость выгорания не является физико-химической константой; она зависит от свойств горючей жидкости, диаметра резервуара и условий тепло- и массообмена в зоне пожара.

Для всех жидкостей зависимость скорости выгорания от диаметра резервуара имеет общий характер (рис. 5). При горении жидкости в горелках разных диаметров реализуются три режима с характерными для каждого из них условиями тепло- и массопереноса: ламинарный (при диаметрах горелок до 10 см), переходный (при диаметрах от 10 до 100 см) и турбулентный (при диаметрах более 100 см).

Порядок выполнения работы

Установка для определения КПД горения топлива изображена на рис. 7.

Лабораторная работа проводится под вытяжной установкой.

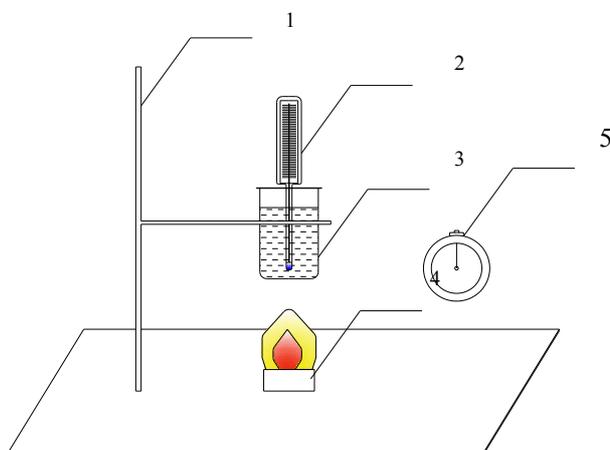


Рис. 7. Установка для определения КПД нагревателя и скорости выгорания топлива: 1 – штатив, 2 – термометр, 3 – сосуд для воды, 4 – горелка, 5 – секундомер

После полного выгорания топлива в горелке секундомер останавливают и полученное время горения топлива ($\tau_{гор}$) заносят в отчет (табл. 5). Также по окончании горения фиксируют температуру воды в сосуде (T_2).

Скорость выгорания топлива (v_2 , г/см²·сек) рассчитывают по формуле:

$$v_2 = \frac{V_{топл} \cdot \rho_{топл}}{S_{гор} \cdot \tau_{гор}},$$

где $V_{топл}$ - объем топлива (мл), $\rho_{топл}$ - плотность топлива (г/мл); $S_{гор}$ - площадь сечения горелки (см²), $\tau_{гор}$ - продолжительность выгорания топлива (сек).

$KПД_n$ нагревателя вычисляется по формуле:

$$KПД_n = \frac{Q_{вод}}{Q_{топл}} \cdot 100\%,$$

где $Q_{топл}$ - теплота сгорания топлива (кДж); $Q_{вод}$ - тепло, приобретенное водой от нагревателя (кДж).

$$Q_{топл} = V_{топл} \cdot \rho_{топл} \cdot \Delta q_m,$$

где Δq_m - теплота сгорания топлива (кДж/кг); $V_{топл}$ - объем топлива (мл), $\rho_{топл}$ - плотность топлива (г/мл) по табл. 1.

$$Q_{вод} = m_e c (T_2 - T_1),$$

где m_e - масса воды в сосуде (г); c - теплоемкость воды ($4,2 \cdot 10^{-3}$ кДж/(г·К)); T_1, T_2 - температура воды до нагревания и после (°С).

Таблица 4

Свойства жидких видов топлив

№ п/п	Название топлива	Удельная теплота сгорания Δq_m , кДж/г	Плотность топлива $\rho_{топл}$, г/см ³
1	Бензин	47	0,702
2	Керосин	46	0,780
3	Ацетон	31	0,791
4	Этиловый спирт	29	0,789

Исходные данные и полученные результаты заносятся в отчет в таблицу 5. Опыт повторяется для каждого вида топлива.

Таблица 5

Исходные, экспериментальные и расчетные данные

№ п/п	Топливо			Вода			Расчетные данные	
	Название	$V_{топл}$, мл	$\tau_{гор}$, сек	$m_{в}$, г	T_1 , ° К	T_2 , °К	U_2 , г/см ² ·сек	$KПД_n$

По расчетам $KПД_n$ нагревателя и скорости выгорания различных топлив делают вывод об эффективности применения того или иного жидкого топлива.

Контрольные вопросы

1. Определение адиабатической температуры горения топлива.
2. Что такое горение? Горение газообразного топлива.
3. Что такое горючее вещество? Горение жидкого топлива.
4. Горение твердого топлива.
5. Назовите основные факторы, влияющие на скорость выгорания топлива. Режимы горения топлива.
6. Структура пламени. Параметры, влияющие на структуру пламени и скорость выгорания топлива.

Литература: (2, 4, 6, 7).

Лабораторная работа № 4**Определение температур вспышки и воспламенения жидкого топлива**

Цель работы: освоить методику определения температуры вспышки и воспламенения жидкого топлива.

Пожаро- и взрывоопасность веществ и материалов определяется *показателями (свойствами)*, характеризующими предельные условия возникновения процесса горения. Если горючее вещество является газом, то его основные показатели следующие:

- 1) концентрационные пределы распространения пламени (КП) или пределы воспламенения;
- 2) скорость распространения пламени U_n ;
- 3) минимальное взрывоопасное содержание кислорода (МВСК);
- 4) температура самовоспламенения T_c ;
- 5) давление взрыва P_{max} ;
- 6) скорость его нарастания dP/dt ;
- 7) минимальная энергия зажигания (МЭЗ).

Применяют также показатели: нижний концентрационный предел распространения пламени (НКП) и верхний концентрационный предел распространения пламени (ВКП). При оценке пожароопасности жидкостей перечисленные выше показатели дополняются следующими: температура вспышки $T_{всп}$; температура воспламенения $T_в$; температурные пределы распространения пламени (ТП); нижний предел (НТП) и верхний предел (ВТП) – это температуры жидкости, при которых давление насыщенных паров создает над жидкостью концентрации, соответствующие концентрационным пределам распространения пламени.

Пожарная опасность твердых веществ и материалов характеризуется их склонностью к возгоранию и самовозгоранию.

Различают следующие *виды горения*:

а) *вспышка* – быстрое сгорание горючей смеси без образования повышенного давления газов;

б) *возгорание* – возникновение горения от источника зажигания;

в) *воспламенение* – возгорание, сопровождающееся появлением пламени;

г) *самовозгорание* – горение, возникающее при отсутствии внешнего источника зажигания;

д) *самовоспламенение* – самовозгорание, сопровождающееся появлением пламени;

е) *взрыв* – чрезвычайно быстрое горение, при котором происходит выделение энергии и образование сжатых газов, способных производить механические разрушения.

Температурой вспышки называется самая низкая температура горючего вещества, при которой над его поверхностью образуются пары и газы, способные давать вспышку в воздухе от источника зажигания, но скорость образования паров и газов недостаточна для устойчивого горения. Значения температуры вспышки применяют при классификации жидкостей по степени пожароопасности, при определении категории производств по взрывной, взрывопожарной и пожарной опасности в соответствии с требованиями СНиП; классов взрывоопасных и пожароопасных зон в соответствии с требованиями Правил устройства электроустановок (ПУЭ), а также при разработке мероприятий для обеспечения пожарной безопасности и взрывобезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.004–85 и ГОСТ 12.1.010–76.

По температуре вспышки горючие вещества делятся на два класса:

1) Легковоспламеняющиеся жидкости (ЛВЖ). К ним относятся жидкости с температурой вспышки, не превышающей 61°C (или 66°C в открытом тигле) – бензин, этиловый спирт, ацетон, нитроэмали и др.

2) Горючие жидкости (ГЖ). Жидкости, имеющие температуру вспышки выше 61°C (или 66°C в открытом тигле), относятся к классу ГЖ (масла, мазут, формалин и др.).

Температура воспламенения – наименьшая температура горючего вещества, при которой оно выделяет горючие пары и газы с такой

скоростью, что при поднесении источника зажигания возникает устойчивое горение.

Температурой самовоспламенения называют самую низкую температуру вещества, при которой оно загорается в процессе нагревания без непосредственного контакта с огнем.

Самовоспламенение возможно только при определенных соотношениях горючего вещества и окислителей. Существуют понятия: нижний и верхний концентрационные пределы воспламенения. Интервал между ними называется *диапазоном или областью воспламенения*. Различают и температурные пределы воспламенения.

Процессы самовозгорания в зависимости от внутреннего импульса бывают:

1. *Химические*. Химическое самовозгорание возникает от воздействия на вещество кислорода, воздуха, воды или от взаимодействия веществ (самовозгорание промасленных тряпок, спецодежды, ваты и даже металлических стружек).

2. *Микробиологические*. Микробиологическое самовозгорание происходит при соответствующих влажности и температуре в растительных продуктах (от грибка).

3. *Тепловые*. Тепловое самовозгорание происходит в результате продолжительного действия незначительного источника тепла, при этом вещества разлагаются, адсорбируются и в результате действия окислительных процессов самонагреваются (опилки, ДВП, паркет при температуре 100 °С).

К повышению температуры вспышки приводит и повышение давления. Зависимость между температурой вспышки при нормальном давлении t_{760} и температурой вспышки t_p при ином барометрическом давлении ρ (мм рт. ст.) выражается эмпирической формулой

$$(1) \quad t_{760} = t_p + 0,00012(760 - \rho)(273 + t_p).$$

Температуру вспышки определяют по стандартным методикам в открытых и закрытых тиглях. Различие между температурой вспышки, определяемой в открытом и закрытом тиглях, составляет 20...60 °С. В закрытых тиглях пары, образующиеся при нагревании жидкого топлива, не удаляются в окружающее пространство. Концентрация паров топлива в смеси с воздухом, при котором происходит вспышка, достигается при нагреве более низкой температуры, чем в открытых тиглях. При низкой температуре вспышки жидкого топлива ее определяют обычно в закрытых, а при высокой – в открытых тиглях. Температура вспышки мазута различных марок должна быть не ниже 80...140 °С.

Описание установки

Температуру вспышки и воспламенения определяют в открытом приборе. Прибор открытого типа состоит из металлического тигля диаметром 64 ± 1 мм, высотой 47 ± 1 мм, помещенного в металлическую песчаную баню 2 с электроподогревом (рис. 8).

Для измерения температуры жидкого топлива служит термометр 3, верхний конец которого закрепляют на штативе при помощи передвижной лапки 4. Нижний конец термометра погружают в жидкое топливо. Подогрев песчаной бани 2 осуществляется вмонтированным электронагревателем, включение которого производится двумя кнопками на панели прибора. Мощность электронагрева подбирается включением соответствующей кнопки – 150 или 250 Вт.

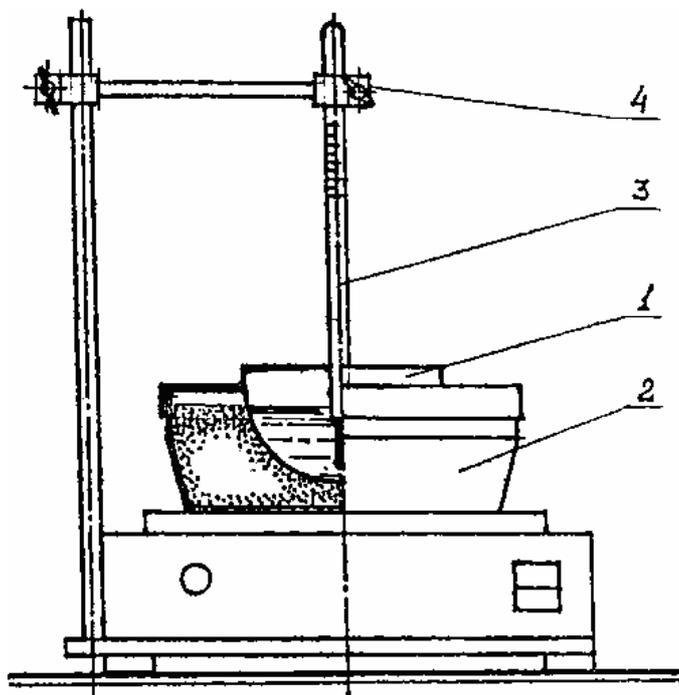


Рис. 8. Установка для определения температуры вспышки и воспламенения жидкого топлива: 1 – металлический тигель; 2 – металлическая песчаная баня с электроподогревом; 3 – термометр; 4 – передвижная лапка

Порядок выполнения работы

Предварительно промытый бензином и подогретый тигель 1 помещают в песчаную баню 2 так, чтобы уровень песка был на одной высоте с уровнем топлива в тигле. Затем укрепляют лапку 4 штатива с термометром 3 на такой высоте, чтобы ртутный шарик термометра помещался посередине между дном тигля и уровнем жидкости. При испытании жидкого топлива вспышки до $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ уровень жидкости должен находиться на расстоянии 12 мм от края тигля.

Включают электроподогрев песчаной бани. Вначале скорость повышения температуры продукта составляет 10 град/мин, а затем за 40

°С до ожидаемой температуры вспышки – 4 град/мин. За 10°С до ожидаемой температура вспышки начинают через каждые 2 с испытания на вспышку, проводя по краю тигля параллельно поверхности топлива пламенем зажигательного устройства. При этом делают два оборота: один по часовой стрелке, другой – против. Длительность испытания должна быть не более 2–3 с. Моментом вспышки считается появление над жидким топливом синего пламени, сопровождаемое обычно легким взрывом, при котором отмечается появление перебегающего и быстро исчезающего синего пламени. За температуру вспышки принимают показание термометра в момент вспышки. Допускаемое расхождение между двумя параллельными определениями для жидкого топлива с температурой вспышки выше 150 °С находится в пределах 6 °С.

Температуру воспламенения жидкого топлива определяют после установления температуры вспышки. Для этого продолжают нагревать жидкое топливо со скоростью 4 град/мин. Через каждые 2 °С повышения температуры пламенем зажигательного устройства проводят горизонтально над поверхностью тигля. Температура, при которой жидкое топливо воспламенилось и продолжает гореть не менее 5 с, является температурой воспламенения. После воспламенения топлива ослабляют лапку штатива и вынимают из тигля термометр. Тигель накрывают крышкой для прекращения доступа воздуха.

Допускаемое расхождение между двумя определениями температуры воспламенения равно 6°С. После определения температуры воспламенения прекращают обогрев песчаной бани.

Обработка результатов

Температуру вспышки и воспламенения жидкого топлива определяют с точностью 1°С при помощи термометра. По барометру измеряют давление воздуха в условиях опыта.

Рассчитывают температуру вспышки при нормальном давлении t_{760} по эмпирической формуле (1). Данные заносятся в таблицу (табл. 6).

Таблица 6

Экспериментальные значения температуры вспышки и воспламенения

Температура, °С	Опыт	Отклонение характеристики
Вспышки		
Вспышки при нормальных условиях		
Воспламенения		

Определяют расхождения между полученными характеристиками жидкого топлива.

Вопросы для самоподготовки

1. Самовоспламенение и горение твердого топлива.
2. Виды горения топлив.
3. Особенности воспламенения жидкости. Условия перехода горения во взрыв.
4. Тепловая теория самовоспламенения.

Литература: (4, 6, 7).

Лабораторная работа №5

Расчет выбросов вредных веществ при помощи сертифицированного программного комплекса PRIZMA

Цель работы: Овладеть навыками работы с программным комплексом PRIZMA для расчета загрязнения атмосферы продуктами горения.

Классификация вредных веществ

1.1. По степени воздействия на организм вредные вещества подразделяются на четыре класса опасности:

- 1-й - вещества чрезвычайно опасные;
- 2-й - вещества высокоопасные;
- 3-й - вещества умеренно опасные;
- 4-й - вещества малоопасные.

1.2. Класс опасности вредных веществ устанавливают в зависимости от норм и показателей, указанных в табл. 7.

Таблица 7

Наименование показателя	Норма для класса опасности			
	1-го	2-го	3-го	4-го
Предельно допустимая концентрация (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны, мг/куб.м	Менее 0,1	0,1-1,0	1,1-10,0	Более 10,0
Средняя смертельная доза при введении в желудок, мг/кг	Менее 15	15-150	151-5000	Более 5000
Средняя смертельная доза при нанесении на кожу, мг/кг	Менее 100	100-500	501-2500	Более 2500
Средняя смертельная концентрация в воздухе, мг/куб.м	Менее 500	500-5000	5001-50000	Более 50000

Окончание табл.7.

Наименование показателя	Норма для класса опасности			
	1-го	2-го	3-го	4-го
Коэффициент возможности ингаляционного отравления (КВИО)	Более 300	300-30	29-3	Менее 3
Зона острого действия	Менее 6,0	6,0-18,0	18,1-54,0	Более 54,0
Зона хронического действия	Более 10,0	10,0-5,0	4,9-2,5	Менее 2,5

1.3. Отнесение вредного вещества к классу опасности производят по показателю, значение которого соответствует наиболее высокому классу опасности.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) — утверждённый в законодательном порядке санитарно-гигиенический норматив. Под ПДК понимается такая концентрация химических элементов и их соединений в окружающей среде, которая при повседневном влиянии в течение длительного времени на организм человека не вызывает патологических изменений или заболеваний, устанавливаемых современными методами исследований в любые сроки жизни настоящего и последующего поколений.

Виды ПДК

Уровни ПДК одного и того же вещества различны для разных объектов внешней среды:

ПДК_{сс} — среднесуточное,

ПДК_{ж.з.} — жилой зоны,

ПДК_{р.з.} — в рабочей зоне,

ПДК_{мр} — максимально-разовое значение в воздухе,

ПДК_{почв} — в почве.

Максимально-разовое значение ПДК устанавливается для предотвращения рефлекторных реакций человека при кратковременном действии примесей. Среднесуточное значение ПДК устанавливается для предупреждения общетоксического, канцерогенного, мутагенного и sensibilizing действия вещества на организм человека.

Понятие об эффекте суммации и фоновой концентрации.

Если в воздухе присутствует одно загрязняющее вещество, то должно соблюдаться условие: $C_i < ПДК_i$ где C_i и $ПДК_i$ соответственно — концентрация и предельно допустимая концентрация загрязняющего вещества.

Эффект суммации – это однонаправленное неблагоприятное влияние на организм нескольких разных веществ.

Однонаправленное в том смысле, что вызывает одни и те же заболевания. В таком случае говорят, что вещества входят в одну группу суммации. Существует несколько десятков групп суммации, в одну из которых, например, входит фенол и ацетон, а в другую аммиак, диоксид азота и диоксид серы. В том случае, когда в воздухе присутствуют несколько веществ, входящих в одну группу суммации, неравенство преобразуется к виду :

$$\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{ПДК_i} \leq 1$$

где n – количество веществ в группе суммации.

Фоновая концентрация (СФ) – это концентрация загрязняющего вещества, без учёта вклада исследуемого источника или группы источников загрязнения.

С учётом фоновой концентрации неравенство преобразуется к виду:

$$\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{ПДК_i - C_{\phi i}} \leq 1$$

В том случае, если мы имеем несколько источников выброса, которые загрязняют атмосферу одним и тем же веществом, то на территории предприятия должно соблюдаться следующее соотношение:

$$\sum_{i=1}^n C_i \leq 0,3 ПДК_{pz} - C_{\phi}$$

где N – количество источников выброса, С_i – концентрация выброса i-го источника.

Неравенство для населённого пункта имеет вид:

$$\sum_{i=1}^n C_{\max i} \leq ПДК_{MP} - C_{\phi}$$

где С_{maxi} – максимальная концентрация i-го источника.

Логика работы с программой

Основными действиями пользователя при работе с программой являются:

- выбор необходимого пункта меню;
- ответ на запрос программы;
- ввод данных.

Практически везде доступна клавиша F1, по которой вызывается HELP-система программы, причем текст HELP соответствует режиму, в котором в данный момент находится программа. Несмотря на то, что в нижней строке экрана перечислены доступные в этом месте программы клавиши, в тексте HELP, как правило, приведено подробное описание назначения каждой клавиши в данном режиме.

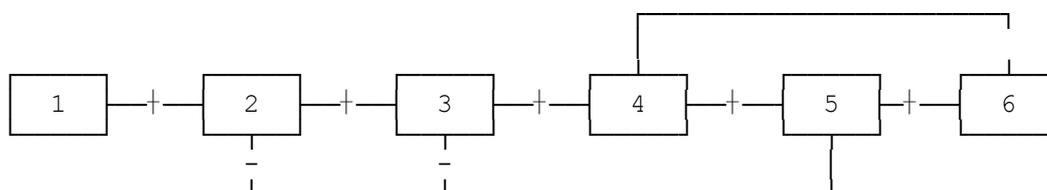
Если в нижнем правом углу рамки HELP написано PgDn, то это означает, что текст HELP продолжается на следующем экране и его можно листать нажимая клавишу PgDn.

Нажатие клавиши F1 два раза выводит Вас в оглавление HELP-системы, где помимо всего прочего есть пункт меню "Разделы HELP в алфавитном порядке".

В большинстве случаев клавиша Enter ("Ввод") служит для подтверждения ввода данных или выбора необходимого пункта меню, клавиша Esc -для возврата программы в предыдущее состояние ("шаг назад").

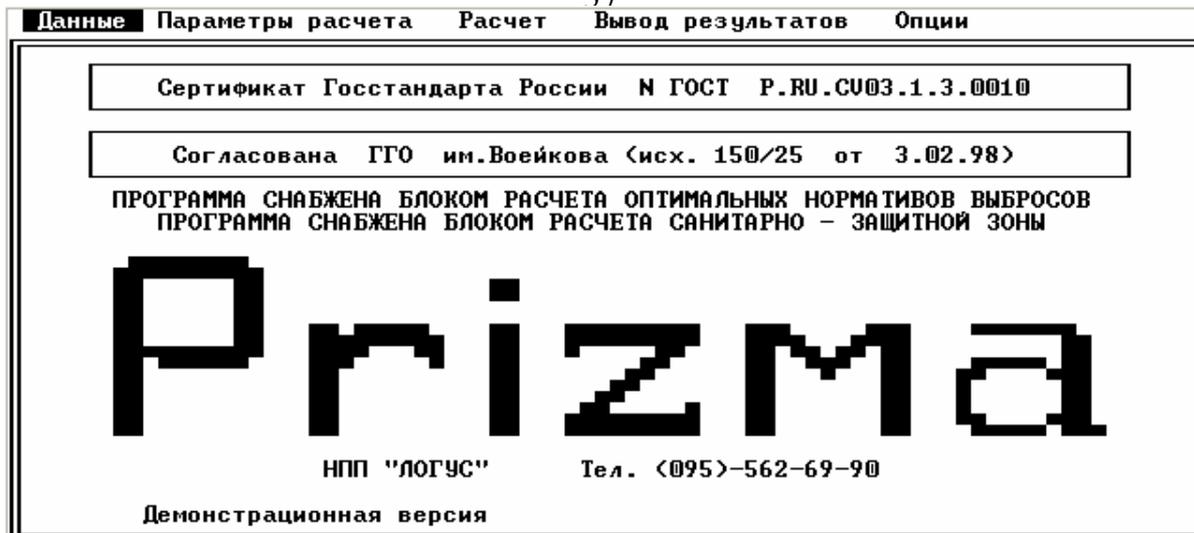
В ситуациях, где требуется отметить информацию, как правило используется клавиша Space ("Пробел").

Стандартная схема работы выглядит примерно так:



1. Ввод справочных данных (Последовательность выбора пунктов меню: "Данные", "Справочная информация", ...).
2. Создание нового или выбор существующего варианта расчета ("Данные", "Выбор варианта расчета").
3. Заполнение варианта расчета параметрами расчета ("Параметры расчета", ""Новая" основа").
4. Расчет с возможностью предварительного просмотра и коррекции исходных данных ("Расчет").
5. Просмотр и анализ результатов расчета на экране дисплея ("Вывод результатов", "Дисплей", "Результаты расчета", ...).
6. Формирование данных печати (обычного текстового файла) с большими возможностями выбора состава и формата выводимой информации ("Вывод результатов", "Принтер", ...).

Естественно, что те или иные пункты приведенной схемы могут отсутствовать. Если пользователь ранее уже ввел справочную информацию, то работа начинается сразу со второго пункта. Можно выводить информацию на печать без предварительного просмотра. И так далее...



Порядок выполнения работы

1. По табл. 8 по заданию преподавателя выбирается вариант расчета вредных выбросов.
2. На персональном компьютере запускают программу PRIZMA, которая находится на жестком диске по адресу C:/Prizma/Prizma.exe
3. Производят ввод данных и расчет концентраций вредных веществ по следующей схеме:
 1. Создание проекта расчета
 2. Ввод и редактирование данных расчета
 3. Вывод полученной информации на дисплей.

Таблица 8

Исходные данные

№ п/п	Вредное вещество	Мощность выбросов, г/сек	Высота трубы, м	Диаметр трубы, м	Расход ГВС, м ³ /с	Расчетный прямоугольник, м	Координаты предприятия, м	Точка замера, м
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Оксид азота	100	100	2	0,4	500, 500	500, 500	600, 800
2	Диоксид азота	50	120	3	0,5	500, 500 Размер 1000 x1000 м	700, 500	600, 500
3	Цементная пыль	100	120	2	0,4	600, 700 Размер 1000 x1000 м	500, 800	600, 300

Окончание табл.8

1	2	3	4	5	6	7	8	9
4	Диоксид углерода	50	150	4	1	400, 500 Размер 1000 x1000 м	700, 700	400, 800
5	Оксид углерода	50	20	2	0,8	500, 500 Размер 1000 x1000 м	600, 500	600, 600
1	Оксид азота	200	110	4	0,6	500, 500 Размер 1000 x1000 м	500, 500	600, 800
2	Диоксида азота	100	100	5	0,5	500, 500 Размер 1000 x1000 м	700, 500	600, 500
3	Цементная пыль	150	110	4	1	600, 700 Размер 1000 x1000 м	500, 800	600, 300
4	Диоксида углерод	100	100	3	0,5	400, 500 Размер 1000 x1000 м	700, 700	400, 800
5	Оксид углерода	150	80	3	0,8	500, 500 Размер 1000 x1000 м	600, 500	600, 600

Создание проекта расчета

1. После запуска программного комплекса PRIZMA в меню программы при помощи указательных клавиш клавиатуры выбирают пункт <Данные>, <Выбор варианта расчета>.

Данные	Параметры расчета	Расчет	Вывод результатов	Опции
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <p>Справочная информация Выбор варианта расчета Выбор карты-схемы Документация Информация</p> </div>				
<p>Вариант расчета: Не выбран</p>				

2. В появившемся меню создают новый вариант расчета нажатием клавиши F2, задают название варианта расчета, после чего выбирают его, нажатием клавиши Enter

Вариант	Файл	Клавиши управления:
14	KKK14	Tab - переключение окон
11	LO1	Esc - выход без выбора
prom	LOP	Enter - выбор варианта
11	PRI00000	F1 - помощь
12	PRI00001	F2 - создать
Xop	PRI00002	F3 - информация
Anna	PRI00003	F4 - переименовать
Anna	PRI00004	F5 - скопировать
new1	PRI00005	F8, Del - удалить
yura	PRI00006	

C:\DOCUMENTS\ADMIN\РАБОЧИ\1\PRIZMA\PRIZMA
Каталог

Диск

В:
С:
D:
E:

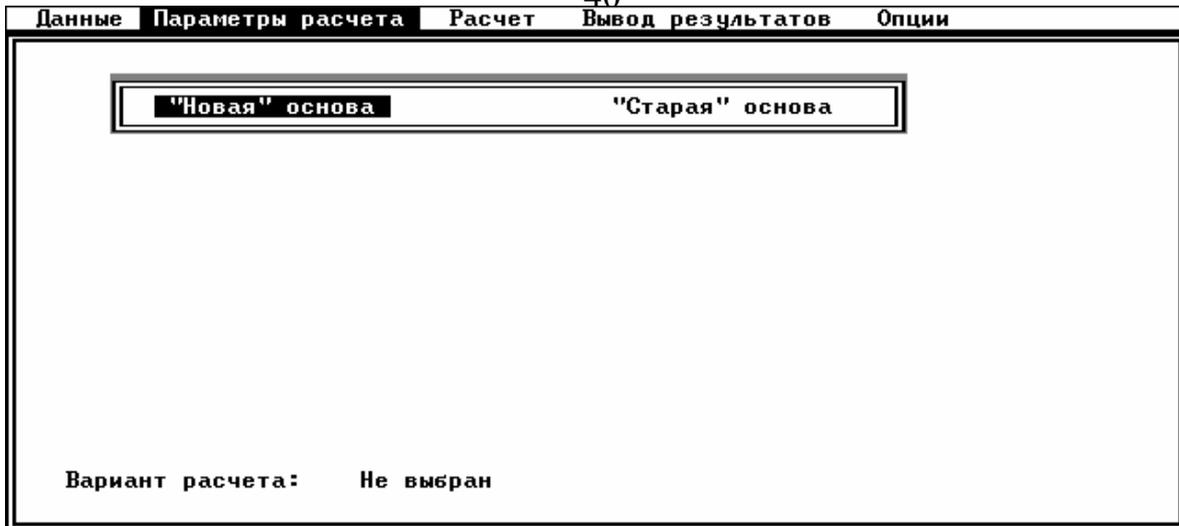
3. Выбирают пункт <Выбор карты схемы>

Название карты-схемы	Наименование файла PCX
10r1	C:\PRIZMA\SZZ.PCX

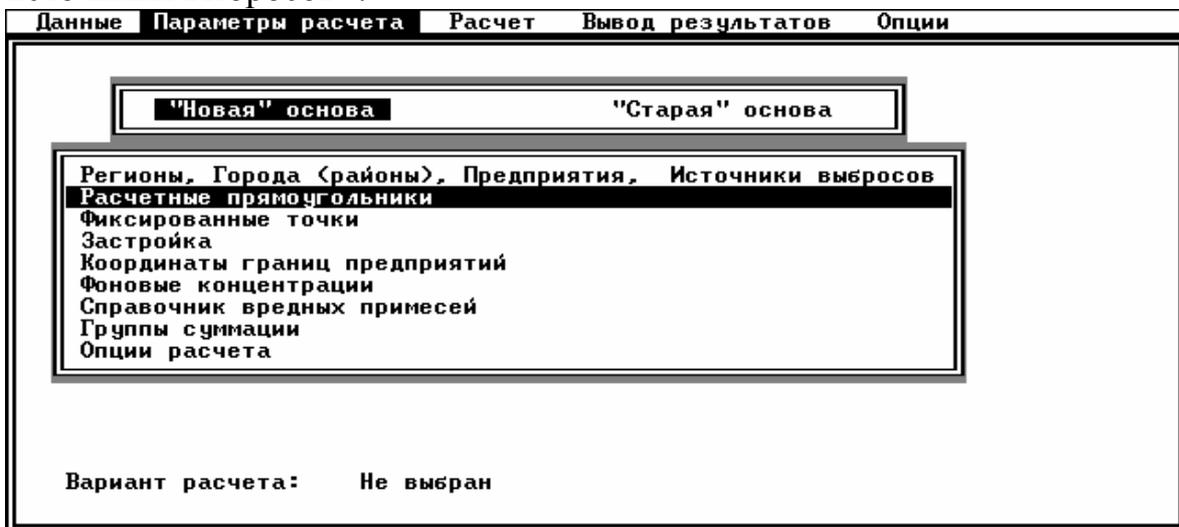
Количество записей: 1

В появившемся меню выбирают имеющийся вариант карты схемы нажатием клавиши Enter.

4. Входим в следующий пункт меню <Параметры расчета> и выбираем пункт <Новая схема>.



Далее выбирают пункт <Районы, города (районы), предприятия, источники выбросов>.



- В появившемся меню выбираем “Белгород” нажатием клавиши Space (Пробел), ждем Enter, выбираем Белгород клавишей Space, после чего ждем снова Enter, выбираем имеющееся предприятие нажатием клавиши Space и выходим из меню нажатием клавиши F10.

- В пункте <Расчетные прямоугольники> выбираем “Белгород” нажатием клавиши Enter, далее выбираем пункт “Белгород” нажатием клавиши, выбираем прямоугольник “1” нажатием клавиши Space и выходим (клавишей F10).

- В пункте <Фиксированные точки> выбираем “Белгород” клавишей Enter, далее выбираем снова “Белгород”, далее клавишей Space выбираем расчетную точку “1” и ждем F10.

- В пункте <Справочник вредных примесей> находим вредные вещества по варианту задания и отмечаем их клавишей Space, после чего выходим нажатием клавиши F10.

Выходим из пункта меню <Параметры расчета> нажатием клавиши Esc.

На вопрос системы: “Формировать файл входной информации?” выбираем ответ “Да” и ждем Enter.

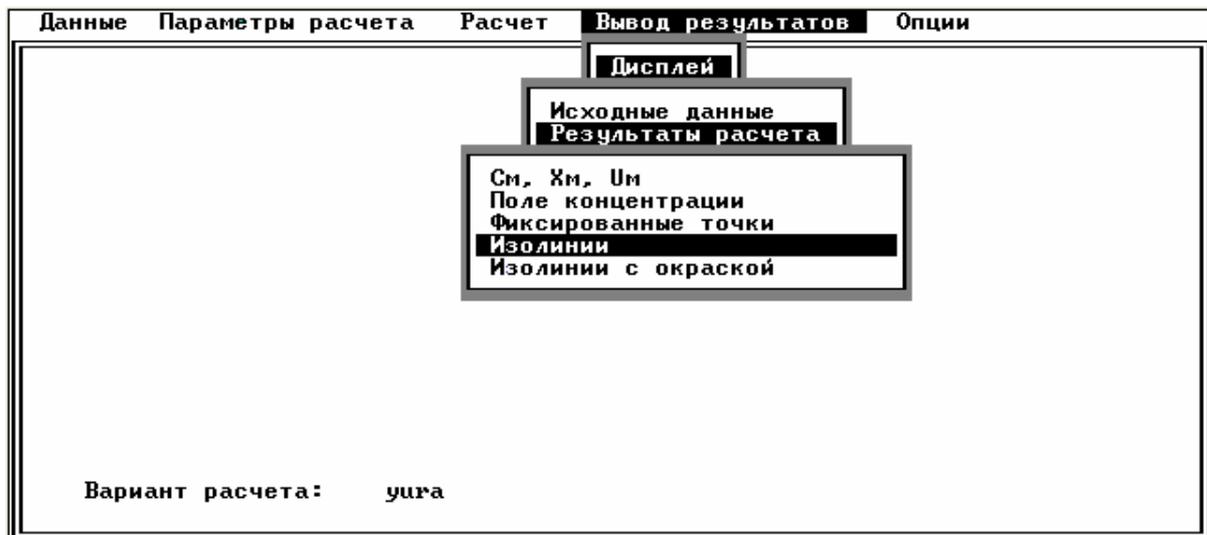
1. Войти в пункт основного меню <Расчет> и нажать клавишу F4 для редактирования данных проекта.

- В пунктах меню, аналогичных разделах раздела параметров расчета <Районы, города (районы), предприятия, источники выбросов>, <Расчетные прямоугольники>, <Фиксированные точки> нажатием клавиши F4 редактируем данные в соответствии с вариантом задания и вносим величины выбросов вредных веществ, параметры расчетного прямоугольника и контрольной точки, переименовываем предприятие в “Опытное”.

- По завершению всех операций редактирования для выхода из подразделов меню жмем также клавишу F10. После окончания ввода данных жмем клавишу F6 и в отчет переписываем данные с экрана монитора “Параметры расчета” и “Опции расчета”. Жмем клавишу Enter, чтобы программа просчитала введенный вариант расчетов.

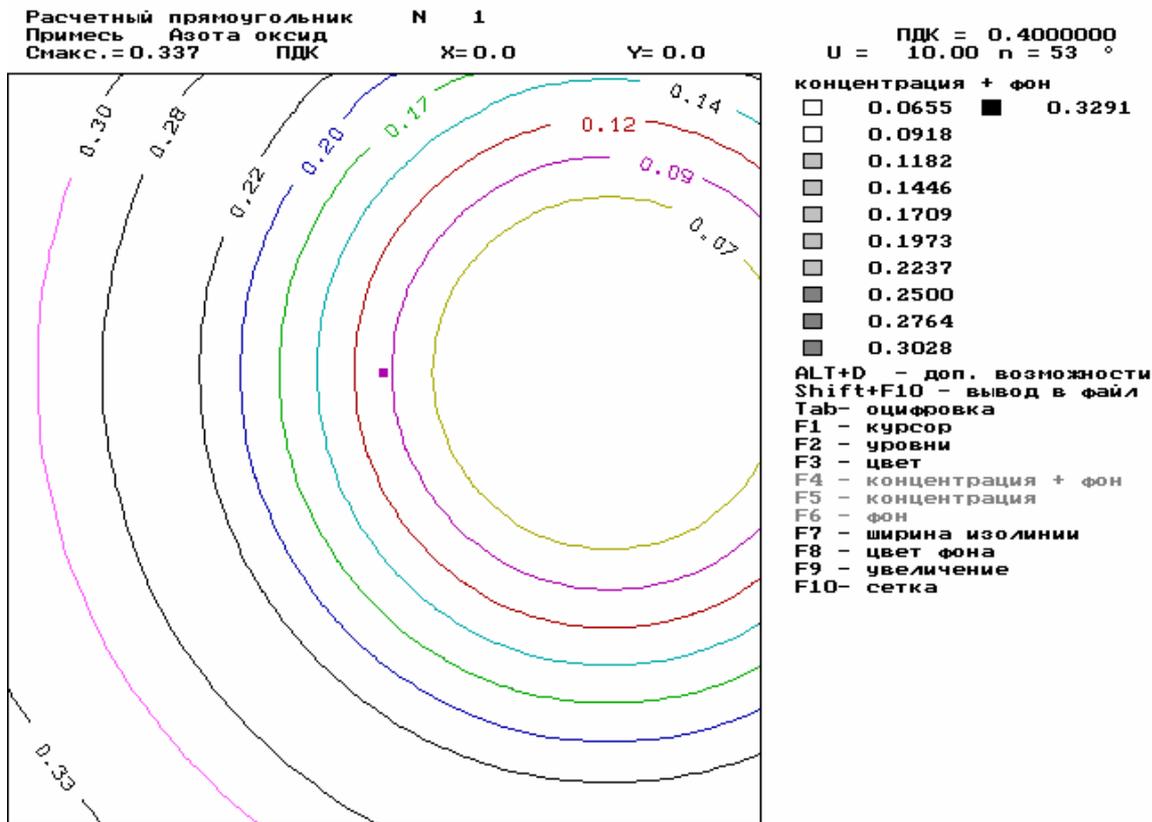
Вывод полученной информации на дисплей

1. В пункте основного меню <Вывод результатов> выбираем пункты <Дисплей>, далее <Результаты отчета>.



2. Выбираем пункт <Фиксированные точки> и выписываем с монитора величину вредных выбросов для соответствующих вредных веществ в данной точке.

3. Выходим в предыдущий пункт меню нажатием клавиши Esc и выбираем пункт <Изолинии>, выбираем вещество, для которого будет производиться расчет концентраций, и ждем, пока программа изобразит на экране монитора изолинии концентраций выбросов вредного вещества.



4. Нажатием клавиши F10 наносим на изображение сетку для удобства перенесения в тетрадь и перерисовываем в отчет эскиз распределения вредных веществ с указанием концентраций на изолиниях и указанием контрольной точки и концентрации вредного вещества в ней.

По полученным данным делают вывод, соответствует ли концентрация вредного вещества в расчетной точке ПДК.

Контрольные вопросы

1. Вредные вещества, выделяющиеся при горении твердого, жидкого и газообразного топлива.
2. Что такое ПДК вредного вещества? Виды ПДК.
3. Классификация вредных веществ.
4. Какими нормативными документами регламентируется ПДК вредных веществ на предприятиях?
5. Что такое группы суммации вредных веществ?

Лабораторная работа № 6

Моделирование зон ЧС при взрыве газозвудушных, топливовоздушных (ГВС, ТВС) смесей в открытом пространстве

Цель работы: Изучение процессов взрыва различных видов взрывчатых веществ с использованием программы оценки ЧС при взрывах Modeling Explosions.

Теоретическая часть работы:

Взрыв – это разновидность горения и характеризуется чрезвычайно быстрыми процессами физико- химических превращений горючих веществ с образованием огромных количеств тепловой энергии, практически, без рассеивания тепла в окружающую среду.

Различают два концентрационных предела взрываемости веществ. Минимальная концентрация газа, пара или пыли в смеси с воздухом, способная к воспламенению или взрыву называется **нижним пределом воспламенения (НП)**.

Наибольшая концентрация газов или паров в воздухе, при которой ещё возможно воспламенение или взрыв (в дальнейшем с повышением концентрации воспламенение или взрыв считаются невозможными) называется **верхним пределом воспламенения (ВП)**. Все концентрации смеси газа с воздухом, в пределах нижней и верхней границы взрыва, взрывоопасны.

Характерными особенностями взрывов ГВС, ТВС являются:

1. Возникновение разных типов взрывов: детонационного, дефлаграционного или комбинированного. Комбинированный взрыв наиболее распространен.

2. При взрывах образуется пять зон поражения: бризантная (детонационная), действия продуктов взрыва (огненного шара), действия ударной волны, теплового поражения и токсического задымления.

3. Зависимость мощности взрыва от параметров среды, в которой происходит взрыв (температура, скорость ветра, плотность застройки, рельеф местности).

4. Для реализации комбинированного или детонационного взрыва для ГВС и ТВС обязательным условием является создание концентрации продукта в воздухе в пределах нижнего и верхнего концентрационного предела (НКП, ВКП).

Примечание. Дефлаграция - взрывное горение с дозвуковой скоростью. Детонация - процесс взрывчатого превращения вещества со сверхзвуковой скоростью. При взрыве выделяют зоны полных, сильных, средних и слабых разрушений, которые соответствуют величине избыточного давления ударной волны 50, 30, 20 и 10 кПа соответственно (рис.9).

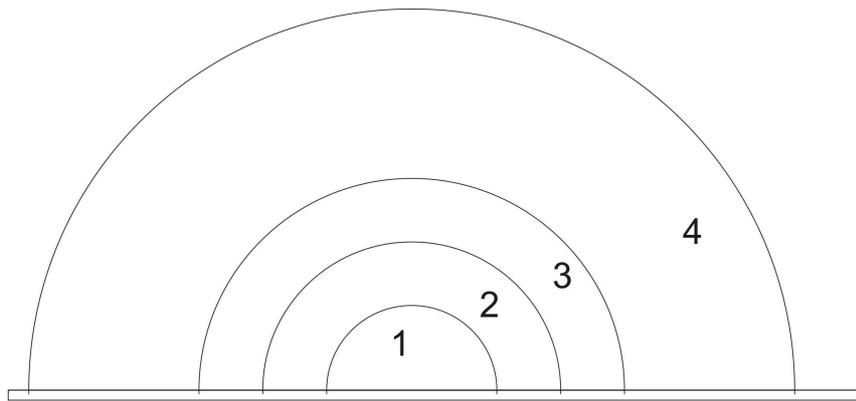


Рис. 9. Схема взрыва: 1 – зона полных разрушений; 2 – зона сильных разрушений; 3 – зона средних разрушений; 4 – зона слабых разрушений

Для обеспечения пожаровзрывобезопасности производств в 1985 г. ГОСТ 12.1.004-91 был введён новый критерий – ПДВК (предельно допустимая взрывобезопасная концентрация), обеспечивающий на каждом рабочем месте безопасность 10^{-6} .

$$ПДВК = \frac{C_{н.t}}{K''_{б.э}}$$

где $K''_{б.э}$ – коэффициент безопасности к нижнему концентрационному пределу воспламенения.

$$C_{н.t} = C_n(1,020 - 0,000799t)$$

где C_n - нижний концентрационный предел воспламенения газа или пара в воздухе при атмосферном давлении и температуре 25°C , % об;
 t – температура пара или газа, $^{\circ}\text{C}$.

Взрыв от горения отличается ещё большей скоростью распространения огня. Так, скорость распространения пламени во взрывчатой смеси, находящейся в закрытой трубе, 2000 – 3000 м/с. Сгорание смеси с такой скоростью называется детонацией. Возникновение детонации объясняется сжатием, нагревом и движением несгоревшей смеси перед фронтом пламени, что приводит к ускорению распространения пламени и возникновению в смеси ударной волны. Образующиеся при взрыве газовойздушной смеси воздушные ударные волны обладают большим запасом энергии и распространяются на значительные расстояния. Оценка опасности воздушных ударных волн для людей и различных сооружений производится по двум основным параметрам – давлению во фронте ударной волны ΔP и сжатию τ . Под фазой сжатия понимается время действия избыточного давления в волне. При $\tau \leq 11$ мс безопасным для людей считается давление 0,9-113 Па. Расчёты безопасных расстояний для людей при потенциальной угрозе взрыва ведутся только по давлению во фронте ударной волны, так как при взрывах всегда τ во много раз больше 11 мс.

При ведении взрывных работ колебания грунта могут быть опасными для зданий и сооружений, а взрывная волна – опасной для

человека и оконного остекления зданий. Разрушение остекления происходит тогда, когда на фронте ударной волны импульс давления достигает критических величин с учётом того, что время положительной фазы $\tau \leq 0,25$ мс. Критический импульс, при действии которого отмечались начальные повреждения, - $2,9 \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$ для стёкол, толщиной 2; 3 мм, закреплённых без замазки. Для стёкол толщиной 2; 3 мм, закреплённых замазкой, критический импульс $4,5 \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$. В Единых правилах безопасности при взрывных работах даны расчёты по определению безопасных расстояний при взрывах с учётом колебания грунта для зданий обычного типа с кирпичными и подобными несущими стенами малой этажности, находящимися в удовлетворительном техническом состоянии. При наличии повреждений в зданиях (например, трещин в стенах), а также при проведении многократных взрывов около одних и тех же зданий рассчитанные расстояния должны быть увеличены не менее чем в два раза.

Выполнение работы.

Получить у преподавателя вариант расчета ЧС при взрыве. Исходные данные для расчетов приведены в табл. 9.

Таблица 9

Варианты задания для расчета ЧС при взрыве

№ п/п	Вид вещества	Масса вещества, кг	Способ хранения	Расстояние до ОЭ, м
1	Бензин	100	Групповой	100
2	Керосин	100	Групповой	100
3	Спирт	100	Групповой	100
4	Бензин	200	Групповой	100
5	Керосин	200	Групповой	150
6	Спирт	200	Групповой	150
7	Бензин	300	Групповой	150
8	Керосин	300	Групповой	150
9	Спирт	300	Групповой	200
10	Бензин	250	Групповой	200
11	Керосин	250	Групповой	200
12	Спирт	250	Одиночный	200
13	Бензин	150	Одиночный	250
14	Керосин	150	Одиночный	250
15	Спирт	150	Одиночный	250
16	Бензин	350	Одиночный	250
17	Керосин	350	Одиночный	300
18	Спирт	350	Одиночный	300
19	Бензин	400	Одиночный	300
20	Бензин	400	Одиночный	300

Произвести расчет зон ЧС при взрыве, пользуясь нижеприведенными формулами для расчета.

Расчет зон ЧС при взрыве ГВС и ГВС

1. Определение параметров поражающих факторов зон ЧС.

1. Зона бризантного действия (I зона):

Радиус зоны бризантного действия взрыва R_1 , м:

$$R_1 = 1,75 \cdot \sqrt[3]{M},$$

где M - масса ГВС, ТВС в резервуаре, кг. За M принимается 50% вместимости резервуара при одиночном хранении и 90% - при групповом.

Избыточное давление во фронте ударной волны в пределах I зоны $\Delta P_\phi = 1750$ кПа.

2. Зона огненного шара (II зона):

Радиус зоны действия продуктов взрыва - радиус огненного шара объемного взрыва $R_{ои}$:

$$R_{ои} = R_2 = 1,7 \cdot R_1.$$

3. Зона действия ударной волны (III зона):

Избыточное давление в зоне действия воздушной ударной волны ($R_3 = 1,7 \cdot R_1$) вычисляем по формуле

$$\Delta P_\phi = \frac{233}{\sqrt{1 + 0,41(R_3/R_1)^3 - 1}}.$$

Радиусы зон полных ($\Delta P_\phi = 50$ кПа), сильных ($\Delta P_\phi = 30$ кПа), средних ($\Delta P_\phi = 20$ кПа), слабых ($\Delta P_\phi = 10$ кПа) разрушений находим по зависимости

$$R_3 = R_1 \sqrt[3]{\frac{(233/\Delta P_\phi + 1)^2 - 1}{0,41}}.$$

Интенсивность теплового излучения взрыва ГВС, ТВС на расстоянии R_3 рассчитываем по зависимости

$$J = Q_0 \cdot F \cdot T,$$

где J - интенсивность излучения, кДж/м²·с; Q_0 - удельная теплота пожара, кДж/м²·с; T - прозрачность воздуха

$$T = 1 - 0,058 \cdot \ln R_3;$$

F - угловой коэффициент, характеризующий взаимное расположение источника и объекта

$$F = \frac{R_2^2 R_3}{\sqrt{(R_2^2 + R_3^2)^3}}.$$

Продолжительность существования огненного шара $t_{св}$, с, определяем по формуле

$$t_{св} = (0,45 \div 0,85) \sqrt[3]{M},$$

где M - масса ГВС (ТВС), кг.

Тепловой импульс U , кДж/м², находим по формуле

$$U = J \cdot t_{св}.$$

4. Рассчитываем безвозвратные потери людей от воздействия ударной волны

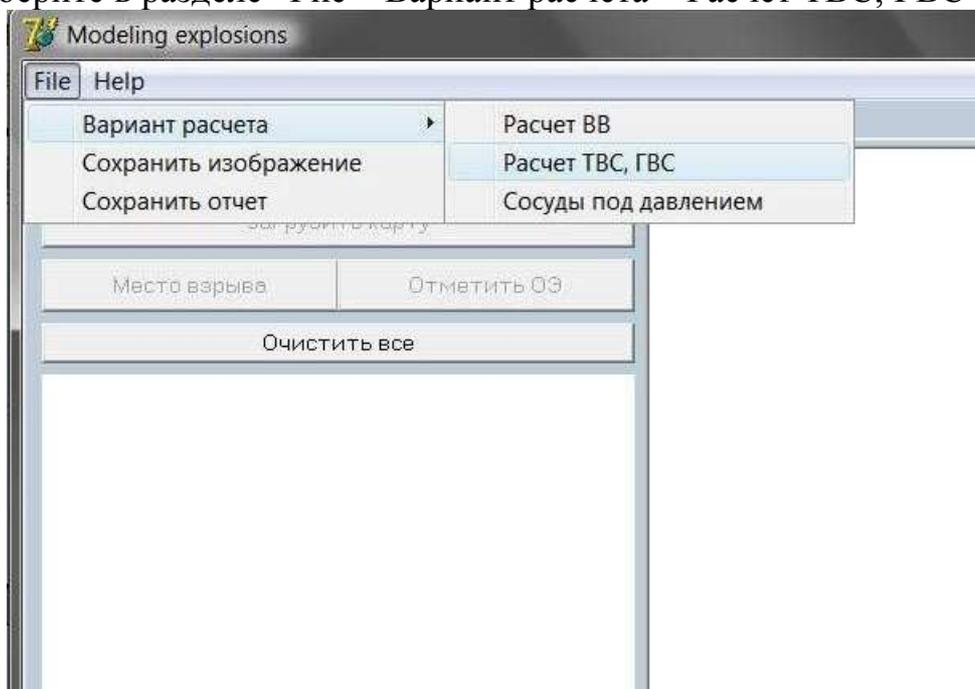
$$N_{см} = P \cdot M^{0,666},$$

где M - масса ГВС (ТВС), т;

P - плотность населения, тыс. чел/ км².

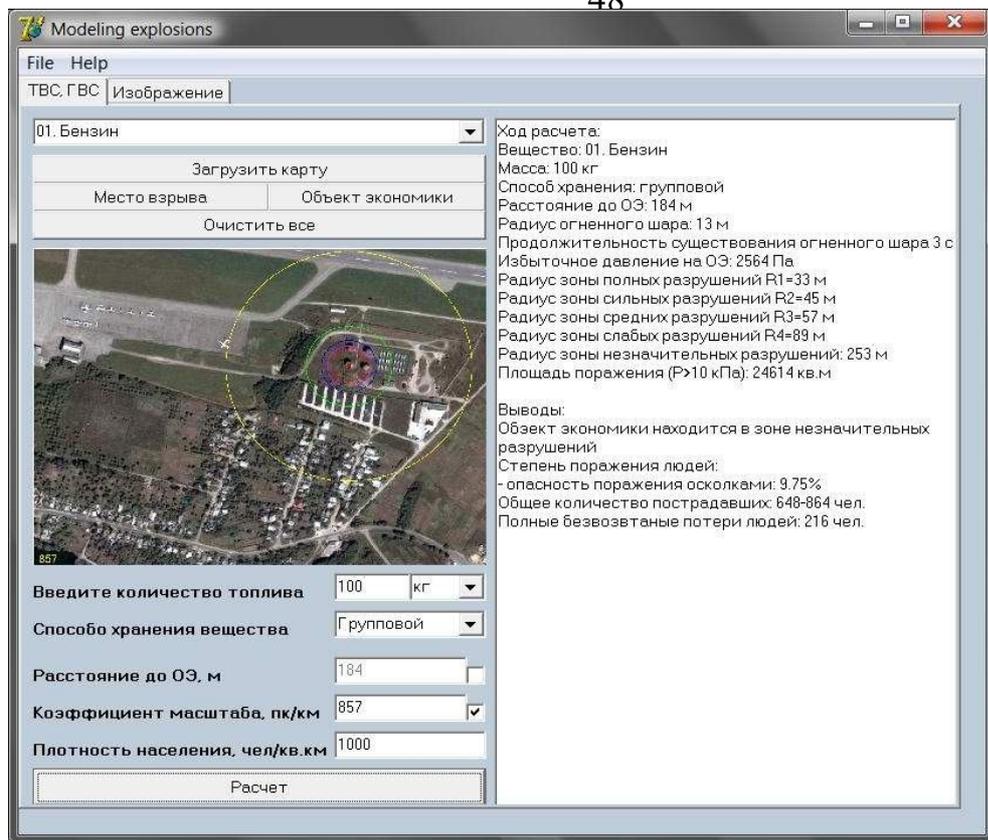
5. Произвести расчет зон ЧС при взрыве с помощью электронной программы Modeling Explosions.

Выберите в разделе “File – Вариант расчета – Расчет ТВС, ГВС”.



По заданию преподавателя загрузите карту, введите данные и рассчитайте ЧС при взрыве.

4. Сравните полученные результаты с расчетными данными и определить погрешность размера зон ЧС и безвозвратных потерь. Если погрешности составят более 3%, то уточнить исходные данные и пересчитать.



Контрольные вопросы

1. Расчет зон поражения при взрывах ГВС, ТВС.
2. Дать определение взрыва. Виды взрывов, условия их течения.
3. Характерные особенности взрывов ВГС, ТВС.
4. Что такое ПДВК? Расчет избыточного давления на фронте ударной волны.

(Литература: 4-7)

Библиографический список

1. Курс физической химии, Т.2 под ред. Я.И. Герасимова. Изд.2, испр., М.: Химия, 1973. – 624 с.
2. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа. 1969. – 432 с.
3. Лопанов А.Н. Физическая химия. Кинетика, катализ, электрохимия. Белгород: БелГТАСМ, 2001. – 134 с.
4. Лопанов А.Н. Взрывы и взрывчатые вещества: монография / А.Н. Лопанов. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2008. – 516 с.
5. Бутюгина Т.М. Моделирование и прогнозирование чрезвычайных ситуаций. Белгород: БелГТАСМ. – 2002. – 60 с.
6. Пожарная безопасность. Взрывобезопасность. Справ. Изд./А.Н. Баратов, Е.Н. Иванов, А.Я. Корольенко и др. – М.: Химия, 1987. -272 с.
7. Кравченко, Е.А. Теория горения и взрыва. Учеб. пособие/Е.А. Кравченко.-Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г.Шухова, 2007 – 140 с.

Учебное издание

ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

Методические указания к выполнению лабораторных работ
для студентов специальности 280102 – Безопасность технологических
процессов и производств

Составители: Лопанов Александр Николаевич
Хомченко Юрий Викторович

Подписано в печать 01.07.10 Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 2,6. Уч.-изд. л. 2,8.
Тираж 75 экз. Заказ Цена
Отпечатано в Белгородском государственном технологическом университете
им. В.Г. Шухова
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46

