

Лекция 5

Теория горения и взрывов

доктор технических наук, профессор
Лепешкин Олег Михайлович

Тема: Кинетическая реакция горения

Учебные вопросы

- **Пределы воспламенения горючей смеси**
 - **Методы расчета температурных пределов воспламенения**
 - **Распределение энергии при взрыве**
-

Учебная литература:

- 1. Зинченко А.В. Теория горения и взрыва, 2016.
URL:
[http:// elib.spbstu.ru/dl/2/s16-138.pdf](http://elib.spbstu.ru/dl/2/s16-138.pdf)**
-

1. Пределы воспламенения горючей смеси



Взрывоопасность горючей смеси возникает тогда, когда количество газов или паров в воздухе составляет определенные величины (не больше и не меньше). Эти величины определяют концентрационные пределы воспламенения.

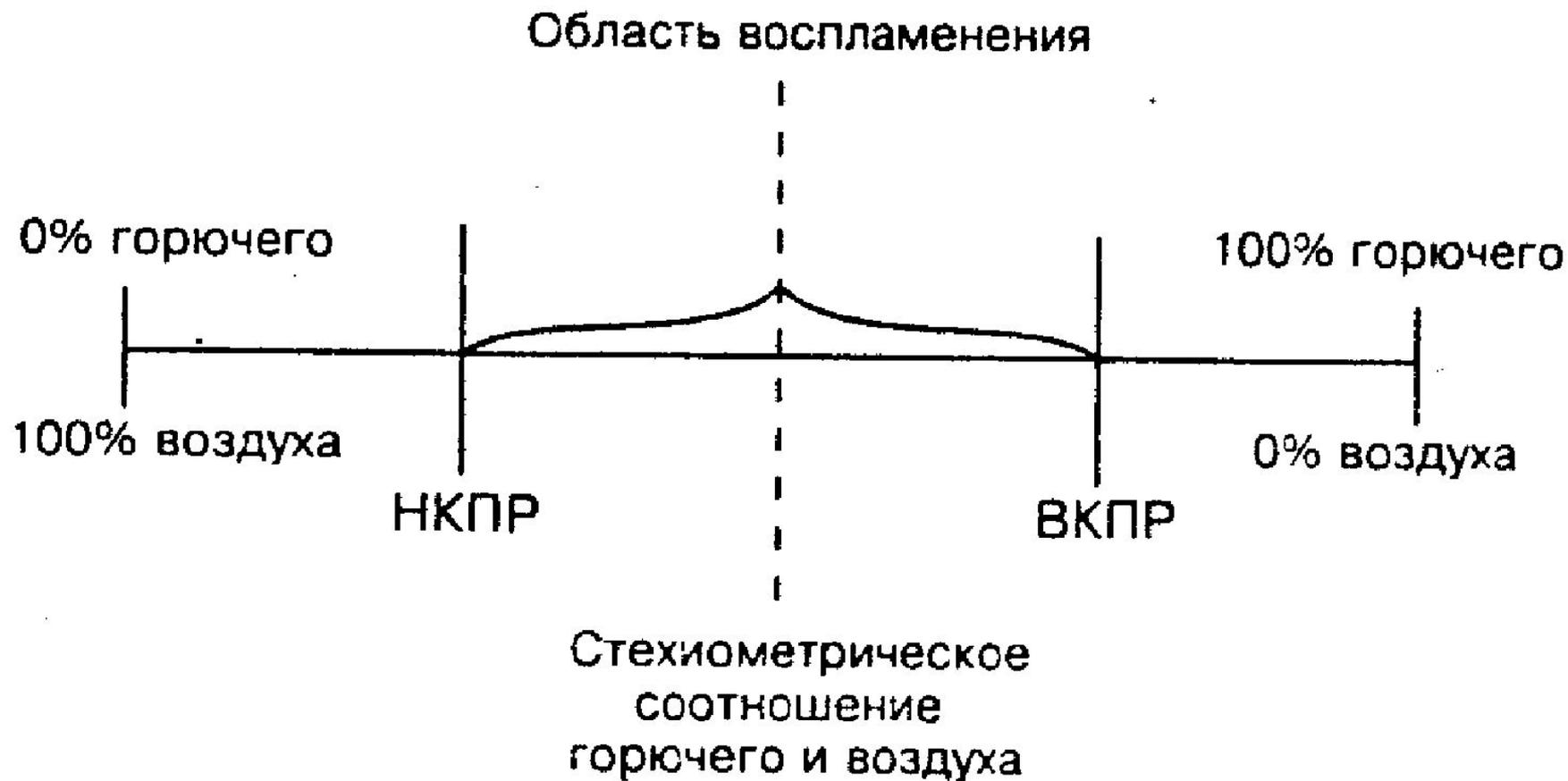
Пределы воспламенения - это предельные концентрации горючего вещества в воздухе или другой окислительной среде, при которых еще возможно распространение пламени по всей горючей смеси от источника зажигания.

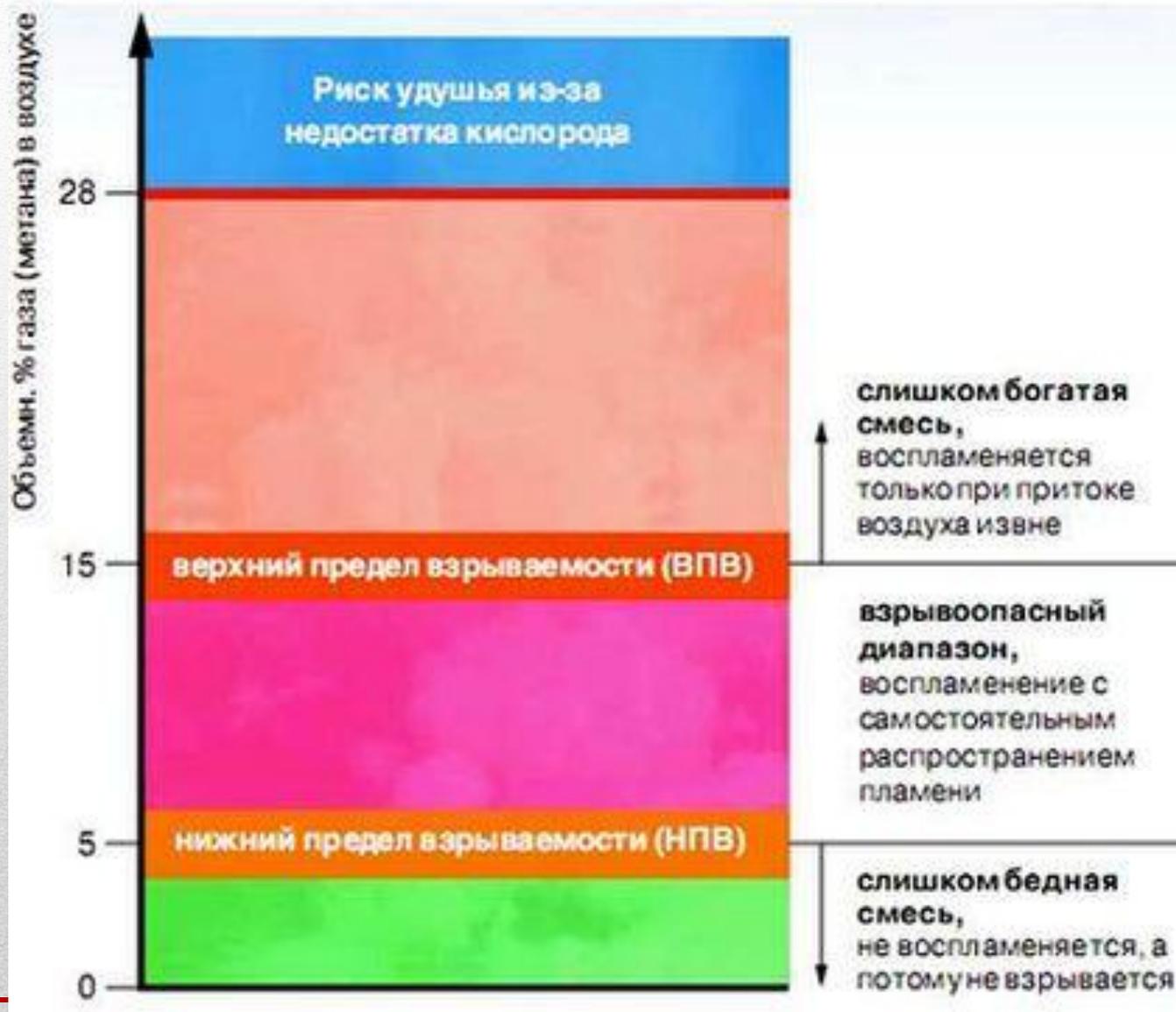


Концентрационные пределы воспламенения обозначаются КПВ.

Концентрационные пределы воспламенения называют также **пределами взрываемости**.

Различают **нижний (НКПВ)** и **верхний (ВКПВ)** пределы, характеризуемые соотношением минимального и максимального содержания горючего вещества в смеси.





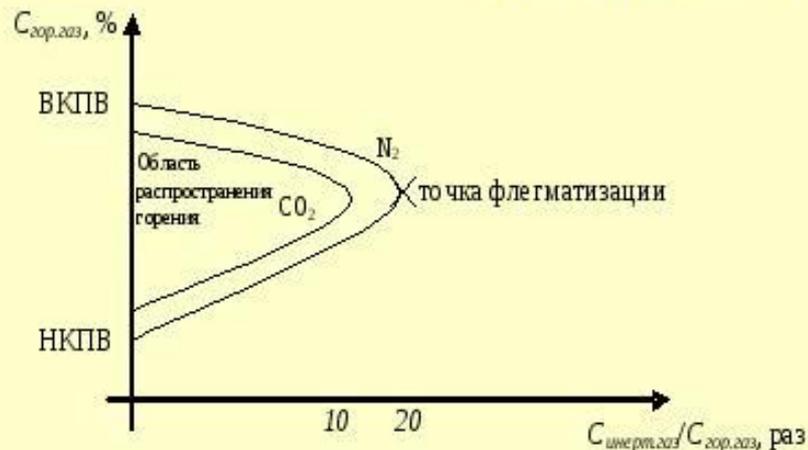
2 Температурные пределы воспламенения (распространения пламени)

Нижний (верхний) температурный предел распространения пламени

$(Н(В)ТПР_{ПАРОВ}, ^\circ\text{C})$ – температура вещества, при которой его

насыщенные пары образуют в окислительной среде концентрации, равные нижнему (верхнему) концентрационному пределу распространения пламени

3 Диаграммы воспламеняемости



Ингибирование – введение добавок, являющихся отрицательными катализаторами цепных реакций → сужаются пределы воспламенения

Флегматизация

При разбавлении горючего газа инертным постепенно снижается температура горения смеси вплоть до достижения температуры воспламенения. При большем разбавлении смесь становится негорючей при любом соотношении горючего и окислителя

Точка флегматизации – точка, в которой при незначительном увеличении концентрации инертного газа горение прекратится

Нижний и верхний КПВ могут быть определены по аппроксимационной формуле

$$\varphi_{н(в)} = \frac{100}{an+b}, \quad (2.2)$$

где n – стехиометрический коэффициент при кислороде в уравнении химической реакции; a и b – эмпирические константы, значения которых приведены в табл. 2.1.

Т а б л и ц а 2.1

Концентрационные пределы воспламенения	Значения коэффициентов	
	a	b
Нижний	8,684	4,679
Верхний		
$n \leq 7,5$	1,550	0,560
$n > 7,5$	0,768	6,554

Верхний концентрационный предел воспламенения (ВКПВ) - это наибольшая концентрация горючих паров, газов или пыли в смеси с воздухом, при которой смесь еще способна воспламеняться от источника зажигания с распространением пламени на весь ее объем.

Верхний концентрационный предел воспламенения характеризуется избытком горючего и малым количеством воздуха. При воспламенении такой газовой смеси часть тепла химической реакции расходуется на нагрев не участвующего в реакции горючего, поэтому продукты горения нагреваются не до максимальной температуры, при этом давление может составлять 3-4 кг/см², что грозит опасностью взрыва.

Смесь воздуха с горючим газом, паром или пылью на нижнем концентрационном пределе воспламенения содержит избыток воздуха, а при верхнем концентрационном пределе - недостаток воздуха.

Интервал концентраций газов или паров в воздухе между нижним и верхним концентрационными пределами воспламенения называется областью воспламенения.

Область воспламенения газов (паров) в воздухе определяется при атмосферном давлении 760 мм рт. ст. (0, 1 М Па) и характеризуется тем, что внутри нее все смеси горючего с воздухом способны воспламеняться от внешнего источника зажигания с последующим распространением горения на весь объем смеси.

Область воспламенения обозначается Φ . Для области воспламенения справедливо выражение:

$$\text{НКПВ} \leq \Phi \leq \text{ВКПВ}.$$

Концентрационные пределы воспламенения зависят от следующих факторов:

- температуры смеси (повышение температуры расширяет диапазон взрываемости за счёт увеличения энергии активации);
- давления смеси (обычно повышение давления не сказывается на НКПР, но ВКПР может сильно возрасти);
- объема и диаметра сосуда, негорючие добавки — флегматизаторы.

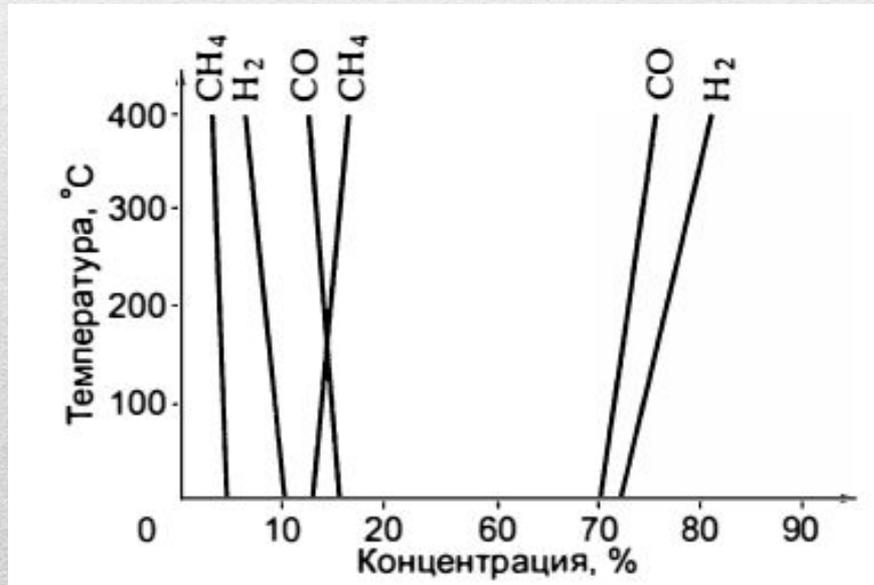
Значения НКПР и ВКПР по горючим газам и парам приведены в ГОСТ 51330.19-99 (МЭК 60079-20-96).

Температура смеси

Начальная температура горючей смеси влияет на пределы воспламенения. С повышением температуры увеличивается скорость химической реакции, и область воспламенения расширяется. Наиболее сильное влияние оказывает температура на верхний концентрационный предел воспламенения (ВКПВ).

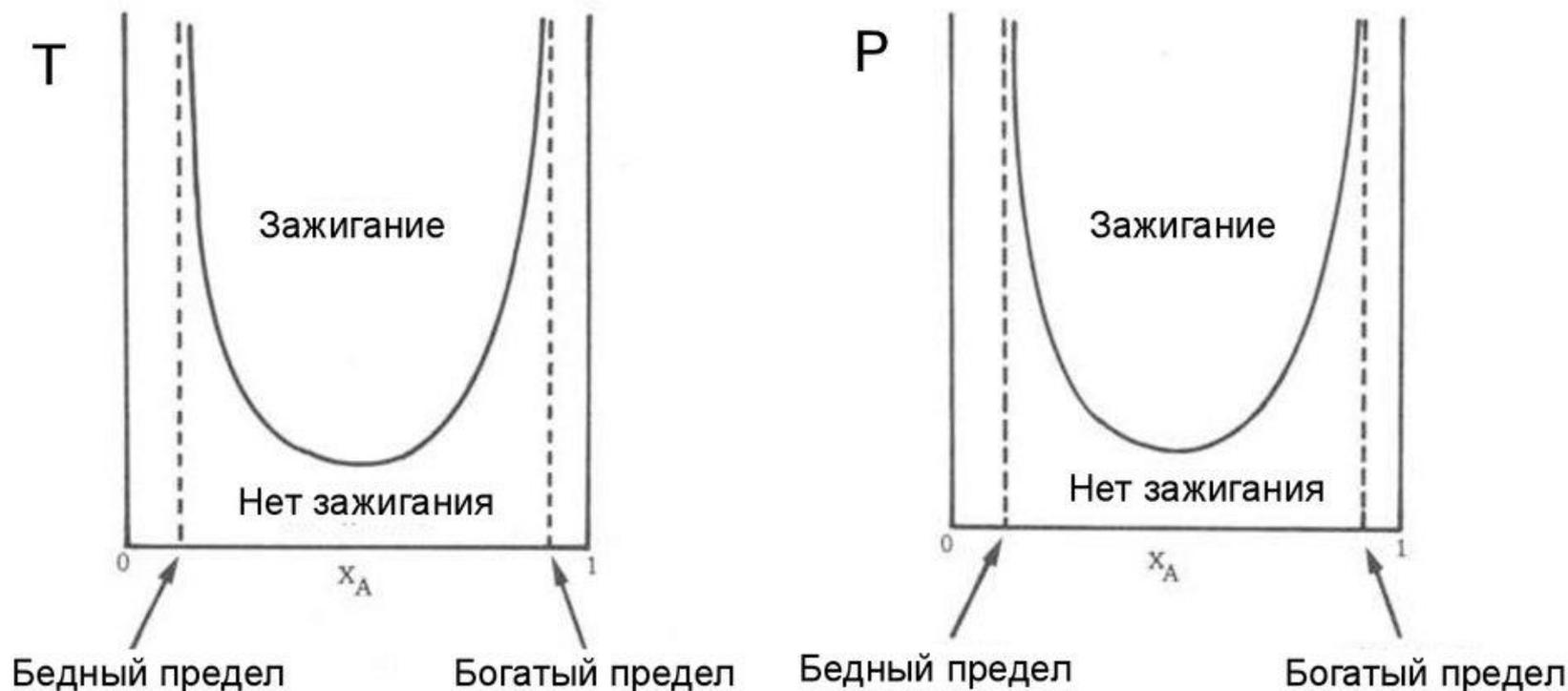
С повышением начальной температуры горючей смеси увеличивается скорость горения при предельных концентрациях этих смесей.

Смеси, сильно разбавленные горючим или воздухом и неспособные гореть при низких температурах, напротив, становятся горючими при высоких температурах.



Концентрационные пределы воспламенения, %

Влияние температуры и давления на концентрационные пределы воспламенения смеси



С уменьшением температуры и давления верхний и нижний пределы концентрации топлива в смеси сближаются; при очень низких T и P воспламенение невозможно ни при каких условиях.



2. Методы расчета температурных пределов воспламенения

и $p_{\text{в}}$ (мм рт. ст.) насыщенного пара, соответствующее нижнему и верхнему температурным пределам воспламенения:

$$p_{\text{н}} = 768/4,76 (n - 1) + 1;$$

$$p_{\text{в}} = 3040/4,76 n + 4,$$

где n — число атомов кислорода, необходимое для полного сгорания одной молекулы горючего вещества.

Далее по значению давления находят температурные пределы по справочным данным в зависимости давления насыщенного пара от температуры (табл. 14, прил. III).

Температурные пределы воспламенения (ТПВ) жидкостей рассчитывают по температуре кипения:

$$t_{\text{н(в)}} = k t_{\text{кип}} - l,$$

где $t_{\text{н(в)}}$ — нижний (верхний) температурный предел воспламенения;

$t_{\text{кип}}$ — температура кипения, °С;

k, l — константы для определенных групп (гомологических рядов) жидкостей (табл. 15, прил. III).

В случае если неизвестна температура кипения исследуемого вещества при нормальном атмосферном давлении, значение нижнего температурного предела распространения пламени $t_{\text{н}}$ вычисляют по формуле

$$t_{\text{н}} = t_{\text{всп}} - C,$$

где $t_{\text{всп}}$ — экспериментальное значение температуры вспышки, °С;

C — константа, равная 2 °С, если для расчета используют значение $t_{\text{всп}}$ в закрытом тигле, и равная 8 °С, если для расчета используют значение $t_{\text{всп}}$ в открытом тигле. Средняя квадратическая погрешность расчета по этой формуле не превышает 12 °С.

Температурные пределы воспламенения могут быть определены по известным значениям концентрационных пределов воспламенения:

$$p_{\text{н(в)}} = \frac{\varphi_{\text{н(в)}} p_{\text{о}}}{100}, \quad (1.43)$$

где $p_{\text{н(в)}}$ — давление насыщенного пара, соответствующее нижнему (верхнему) концентрационному пределу воспламенения;

Температурные пределы могут быть рассчитаны. Расчетный метод заключается в следующем. Первоначально вычисляют давление $P_{\text{н}}$

$\varphi_{н(в)}$ — нижний (верхний) концентрационный предел воспламенения;

p_0 — атмосферное давление.

Определяют температуру вещества, при которой достигается данное давление по *уравнению Антуана*:

$$\lg p = A - \frac{B}{C + t}, \quad (1.44)$$

где A, B, C — константы Антуана (табл. 10, прил. III);

t — температура, °С (температурные пределы).

Температура вещества при определенном давлении приведена в табл. 14, прил. III. Эта температура будет являться соответственно нижним ил верхним пределом воспламенения.

В том случае если известна зависимость давления насыщенного пара от температуры, значение нижнего или верхнего температурных пределов распространения пламени ($t_{в(н)}$) в °С вычисляют по соответствующему значению концентрационного предела распространения пламени ($\varphi_{в(н)}$) по формуле

$$t_{в(н)} = \frac{B}{A - \lg(\varphi_{в(н)} p_0 - 0,01)} - C_A, \quad (1.45)$$

где A, B, C_A — константы уравнения Антуана;

p_0 — атмосферное давление, кПа.

Значение $\varphi_{в(н)}$ может быть рассчитано по методам расчета концентрационных пределов воспламенения или принято по табл. 11—13, прил. III или формуле (1.45).

В случае если неизвестна зависимость давления насыщенного пара от температуры, для веществ, состоящих из атомов С, Н, О, N, значение нижнего или верхнего температурных пределов (t_n) вычисляют по формуле

$$t_{н(в)} = a_0 + a_1 t_{кип} + \sum_{j=2}^m a_j I_j, \quad (1.46)$$

где a_0 — размерный коэффициент, равный $-62,46$ °С для нижнего и $-41,43$ °С для верхнего пределов;

a_1 — безразмерный коэффициент, равный $0,655$ для нижнего и $0,723$ для верхнего пределов;

a_j — эмпирические коэффициенты, характеризующие вклад j -х структурных групп, приведены в табл. 1.13

Таблица 1.13. Коэффициенты a_j

Вид структурной группы	$a_j, ^\circ\text{C}$	
	t_n	t_b
C—C	0,909	-1,158
C=C	2,66	-4,64
C—H	0,009	0,570
C—O	0,110	1,267
C=O	5,57	5,86
O—H	19,57	17,80
	-4,40	-4,60

Среднее квадратическое отклонение расчета по формуле (1.46) составляет 9°C .

НТПВ (температура вспышки) химических соединений одного класса изменяется в зависимости от физических свойств веществ в гомологическом ряду. На примере спиртов проследим закономерности изменения температуры вспышки. Как видно из табл. 1.14, температура вспышки повышается с увеличением молекулярного веса, температуры кипения и плотности. Эти закономерности в гомологическом ряду говорят о том, что температура вспышки связана с физическими свойствами веществ и сама является **физическим параметром**. Необходимо отметить, что закономерность изменения температуры вспышки в гомологическом ряду нельзя распространять на жидкости, принадлежащие к разным классам органических соединений.

Таблица 1.14. Температура кипения и вспышки некоторых спиртов

Наименование спирта, формула	Молекулярный вес	Плотность, г/м^3	Температура, $^\circ\text{C}$	
			кипения	вспышки
Метиловый CH_3OH	32	0,791	64,7	7
Этиловый $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46	0,789	78,4	11
н-Пропиловый $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	60	0,80	97,8	20
н-Бутиловый $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	74	0,810	118,0	31
н-Амиловый $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	88	0,817	137,0	46

Методы определения горючести

Коэффициент горючести K_r является безразмерным коэффициентом и служит для определения горючести вещества и расчета температуры вспышки вещества, исходя из температуры кипения. Коэффициент горючести можно рассчитывать по следующей формуле:

$$K_r = 4n_C + 4n_S + n_H + n_N - 2n_O - 2n_{Cl} - 3n_F - 5n_{Br},$$

где $n_C, n_S, n_H, n_N, n_O, n_{Cl}, n_F, n_{Br}$ — соответственно число атомов углерода, серы, водорода, азота, кислорода, хлора, фтора и брома в молекуле данного вещества.

Если коэффициент горючести K_r меньше единицы ($K_r < 1$), то вещество негорючее. Если коэффициент горючести больше единицы ($K_r > 1$), вещество является горючим.

3. Распределение энергии при взрыве

Распределение энергии при взрыве

1. Энергия волны
2. Остаточная энергия в атмосфере («потерянная энергия»)
3. Кинетическая и тепловая энергии осколков оболочки
4. Кинетическая энергия источника
5. Тепловая (потенциальная) энергия источника
6. Излучение

It 2 — тепловая и кинетическая энергии источника; 3—4 — тепловая и кинетическая энергии осколков оболочки; 5 — остаточная энергия среды; 6 и 7 — тепловая и кинетическая энергии собственно волны; 8 — энергия излучения; 9 — энергия волны в зоне слабого взрыва.

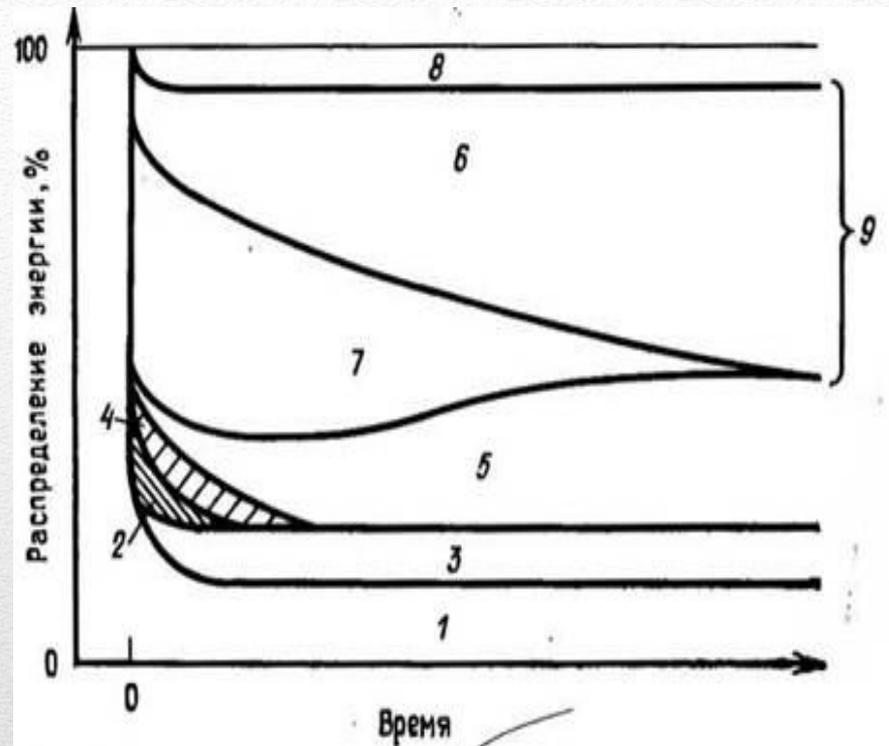


Рис. 2.6. Схема распределения энергии во взрывной волне во времени [612].



