

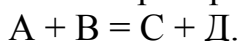
Механизм химических реакций

Большинство химических реакций являются сложными и включают целый ряд элементарных стадий.

По закону действующих масс скорость реакции при постоянной температуре пропорциональна концентрации реагирующих веществ или, как говорят, «действующих масс».

Скоростью химической реакции (v) принято считать количество вещества, реагирующего в единицу времени ($d\tau$) в единице объема (dV).

Рассмотрим реакцию, протекающую по уравнению:



Поскольку скорость реакции характеризует уменьшение во времени концентрации реагирующих веществ и увеличение концентрации продуктов реакции, то можно записать:

$$v_p = -\frac{d[A]}{d\tau} = -\frac{d[B]}{d\tau} = \frac{d[C]}{d\tau} = \frac{d[D]}{d\tau}, \quad (3.1)$$

где минусы при производных говорят о направлении изменения концентрации компонентов, а в квадратных скобках указаны концентрации компонентов.

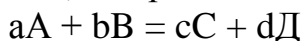
Тогда прямая необратимая реакция при $T = \text{const}$ протекает со скоростью:

$$v_p = -\frac{d[A]}{d\tau} = -\frac{d[B]}{d\tau} = k \cdot [A] \cdot [B], \quad (3.2)$$

где: k – константа скорости химической реакции. Она не зависит от концентрации компонентов, а изменяется только с температурой.

По закону действующих масс концентрации компонентов реакции входят в кинетическое уравнение в степени, равной стехиометрическому коэффициенту этого компонента.

Так, для реакции

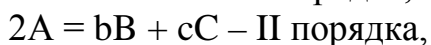
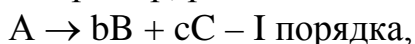


Кинетическое уравнение имеет вид:

$$v_p = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{d\tau} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{d\tau} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{d\tau} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{d\tau} = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b \dots \quad (3.3)$$

Показатели степеней a, b, c, d принято называть порядками реакции по компонентам A, B, C, D , а сумму показателей – общим порядком реакции.

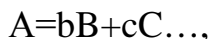
Например, реакции типа



Поскольку концентрации всех реагирующих компонентов связаны между собой стехиометрическими уравнениями, то простейшие кинетические уравнения I порядка являются дифференциальными

уравнениями I порядка с одной независимой переменной – концентрацией – и могут быть проинтегрированы.

Простейшим кинетическим уравнением является уравнение I порядка типа



для которого
$$v_p = -\frac{d[A]}{d\tau} = k[A]. \quad (3.4)$$

Обозначим через $[A_0]$ концентрацию компонента A до начала реакции и, проинтегрировав уравнение при граничном условии $\tau=0, [A]=[A_0]$, получаем:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{[A]}{[A_0]}, \quad \text{или} \quad [A] = [A_0] \cdot e^{-kt}. \quad (3.5)$$

Таким образом, зависимость скорости реакции от концентрации веществ имеет экспоненциальный характер.

Кинетическая энергия газов объясняет это так. По гипотезе Аррениуса реакция между молекулами проходит лишь в том случае, если они являются активными, т.е. обладают избыточной энергией, достаточной для разрыва межатомных связей, так называемой энергией активации E_A .

Т.е. скорость химической реакции зависит не от количества столкновений всех молекул, а только активированных.

По закону Больцмана, число активных молекул

$$n_A = n_0 \cdot e^{-E/RT}, \quad (3.6)$$

где: E – энергия активации,
 T – температура газовой смеси,
 n_0 – общее число молекул.

Тогда и число эффективных соударений, совпадающее со скоростью реакции, равно:

$$v_p = Z_{\text{эфф}} = Z_0 \cdot e^{-E/RT}, \quad (3.7)$$

где: Z_0 – общее число соударений молекул.

Итак:

1) скорость реакции пропорциональна концентрации активных молекул, число которых зависит от температуры и давления в смеси, так как давление и есть количество молекул, сталкивающихся с какой-либо поверхностью;

2) реакция возможна лишь в том случае, если взаимодействующие молекулы получают определенный запас энергии, достаточный для разрыва или ослабления межатомных связей. Активация заключается в переходе молекул в такое состояние, в котором возможно химическое превращение.

Чаще всего процесс активации идет путем образования промежуточных неустойчивых, но высокоактивных соединений атомов.

Таким образом, не только для протекания эндотермических процессов нужен внешний подвод энергии, но и для экзотермических. Чтобы

произошла экзотермическая реакция, надо сообщить ей какой-то импульс тепловой энергии. Например, для протекания реакции горения в смеси водорода с кислородом, надо ее поджечь.

Концепция использования понятия элементарной реакции имеет много преимуществ. Порядок элементарных реакций всегда постоянный (и, в частности, он независим от времени и условий протекания реакции) и может быть легко определен. Необходимо только следить за *молекулярностью* реакции. Это число компонентов, которые образуют реакционный переходный комплекс (переходное состояние между исходными компонентами и продуктами реакции). Фактически, только следующие три возможные величины молекулярности реакции наблюдаются на практике.

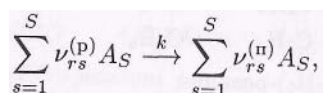
Мономолекулярные реакции описывают превращение и диссоциацию молекул:

Бимолекулярные реакции принадлежат к наиболее распространенному типу реакций.

Бимолекулярные реакции всегда имеют второй порядок по концентрации. Удвоение концентрации каждого компонента реакции приводит к тому, что скорость реакции возрастает в четыре раза,

Тримолекулярные реакции чаще всего являются реакциями рекомбинации. Они подчиняются закону третьего порядка по концентрации реагентов.

Вообще, для элементарных реакций величина молекулярности равна величине порядка реакции. Поэтому законы скорости можно достаточно легко определить. Уравнение элементарной реакции \mathcal{Z} можно записать в виде



то тогда скорость образования компонента i в реакции \mathcal{Z} дается следующим соотношением:

$$\left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right)_{\text{хим},r} = k_r (\nu_{ri}^{(n)} - \nu_{ri}^{(p)}) \prod_{s=1}^S c_s^{\nu_{rs}^{(p)}}.$$

Здесь $\nu_{rs}^{(p)}$ и $\nu_{rs}^{(n)}$ обозначают стехиометрические коэффициенты реагентов или продуктов реакции, а

c_s — концентрации S различных компонентов.

Если в качестве примера рассматривается реакция

$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$, то скорости расходования и образования компонент реакции запишутся в виде следующих уравнений:

$$\begin{aligned}\frac{d[H]}{dt} &= -k[H][O_2], \\ \frac{d[O_2]}{dt} &= -k[H][O_2], \\ \frac{d[OH]}{dt} &= k[H][O_2], \\ \frac{d[O]}{dt} &= k[H][O_2].\end{aligned}$$

Для элементарной реакции $OH + OH \xrightarrow{} H_2O + O$ (или $2OH \rightarrow H_2O + O$) получаем следующие уравнения для скоростей:

$$\frac{d[OH]}{dt} = -2k[OH]^2, \quad \frac{d[H_2O]}{dt} = k[OH]^2, \quad \frac{d[O]}{dt} = k[OH]^2.$$

Таким образом, уравнения для скоростей всегда могут быть записаны для механизмов, состоящих из элементарных реакций. Если механизм реакций включает все возможные в данной системе элементарные реакции (полный механизм реакций), то он будет справедлив для всех условий, (т.е. для всех температур и составов смесей).

Константы скоростей мономолекулярной бимолекулярной и тримолекулярной реакций зависит от температуры и давления. Причем температурная зависимость нелинейная и описывается уравнением Аррениуса. Влияние давления необходимо учитывать при правильной интерпретации при исследовании кинетики процесса с учетом порядка реакций, поскольку считается, что они протекают при атмосферном или низком давлении, в то время как многие процессы горения идут при повышенном давлении.

Поверхностные реакции

Поверхностные реакции играют важную роль во многих приложениях, использующих процессы горения, как, например, в случае рекомбинации на стенке при самовоспламенении, при горении угля, в процессах сажеобразования и окисления сажи или в случае каталитического горения (см. ниже).

Кроме повышения температуры и концентрации веществ, для ускорения химической реакции используют **катализаторы**, т.е. вещества, которые вводятся в реагирующую смесь, но не расходуются при реакции, а ускоряют ее путем снижения энергии активации.

Процесс увеличения скорости реакции с помощью катализаторов называется **катализом**.

Катализаторы участвуют в промежуточных реакциях по созданию активированного комплекса за счет ослабления связей в молекулах исходных веществ, их разложения, адсорбции молекул на поверхности катализатора, либо ввода активных частиц катализатора.

Характер участия катализатора можно пояснить следующей схемой:

Реакция без катализатора: $A + B = AB$.

С катализатором X: $A + X = AX \rightarrow AX + B = AB + X$.

Приведем картинку, подобно представленной на рис.

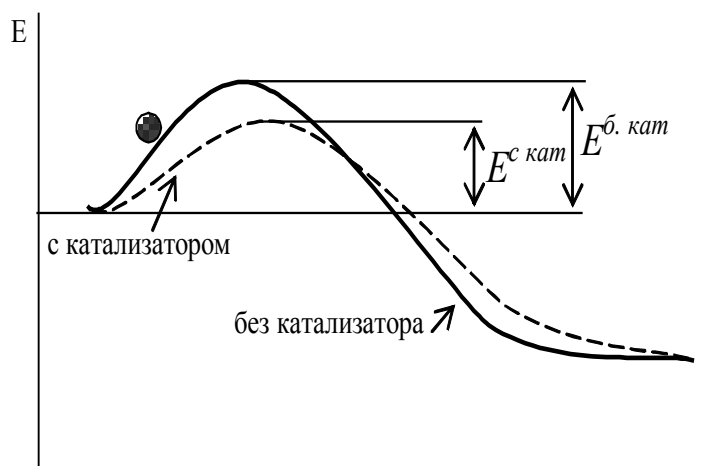


Рис.. Схема действия катализатора: $E^{б.кат}$ и $E^{с кат}$ – энергии активации реакции без катализатора и с катализатором соответственно.

При вводе катализатора реакция может протекать по иному пути с меньшим энергетическим барьером. Этот путь соответствует новому механизму реакции через образование другого активированного комплекса. И новый более низкий энергетический барьер может преодолеть большее число частиц, что и приводит к увеличению скорости реакции.

Следует отметить, что энергия активации обратной реакции понижается на такую же величину, как и энергия активации прямой реакции, т.е. обе реакции ускоряются одинаково, и катализаторы не инициируют реакцию, они только ускорят реакцию, которая может происходить в их отсутствии, но значительно медленнее.

Катализаторами могут стать промежуточные продукты реакции, тогда эта реакция называется автокаталитической. Так, если скорость обычных реакций снижается по мере расходования реагирующих веществ, то реакция горения из-за автокатализа самоускоряется и является автокаталитической

Основным отличием поверхностных реакций от реакций в газовой фазе является необходимость привлечения для описания их скоростей таких понятий, как поверхностные активные центры и частицы, адсорбированные на этих активных центрах. Поверхностные активные центры и частицы, адсорбированные на активных центрах, характеризуются поверхностной концентрацией, измеряемой в моль/см², например, для открытой поверхности металлической платины поверхностная концентрация активных центров равна $2,72 \cdot 10^{-9}$ моль/см². Поверхностные концентрации в свою очередь приводят к несколько непривычным единицам для скоростей и констант скорости поверхностных реакций. Для одного и того же материала может существовать более, чем одна константа скорости поверхностной реакции из-за того, что активные центры могут иметь разные энергии адсорбции (например, расположенные на террасах или на ступенях, и должны рассматриваться как различные компоненты реакции.

Адсорбция – поверхностное поглощение какого-либо вещества из газообразной среды или раствора поверхностным слоем другого вещества – жидкости или твердого тела.

Например, адсорбция токсичных газов на поверхности активированного угля, используемого в противогазах.

И адсорбция, и катализ относятся к поверхностным реакциям.

В качестве примера в табл. 6.3 приведен механизм реакций окисления водорода на поверхности платины (Pt) с соответствующими константами скорости (по данным работы [Ljungstrom et al., 1989]); он схематически иллюстрируется на рис. 6.7. Механизм включает стадии диссоциативной адсорбции как водорода (H₂), так и кислорода (O₂), которые ведут к образованию атомов H и O, адсорбированных на поверхности. Эти атомы очень подвижны. Поэтому адсорбированные атомы сталкиваются друг с другом, образуя в результате поверхностных реакций сначала OH и затем адсорбированную на поверхности воду (H₂O). В конечном итоге происходит десорбция образовавшейся молекулы воды (H₂O) в газовую фазу (см. рис. 6.7). Рассматриваемый механизм поверхностных реакций основан на измерениях методом лазерно-индуцированной флуоресценции десорбированных радикалов OH и аналогичен механизму реакций, предложенному в работах [Hsu et al., 1987; Williams et al., 1992]. Похожие механизмы существуют и для окисления метана (CH₄). Буквой S обозначается коэффициент прилипания (см. (6.27)); константа скорости

$$k = A \exp(-E_a/RT),$$

причем температурной зависимостью предэкспоненциального множителя A пренебрегается; (s) обозначает поверхностные компоненты реакции, $aPt(s)$ — свободные поверхностные активные центры.

Адсорбция. Скорости адсорбции не могут превосходить скорость, с которой молекулы из газовой фазы сталкиваются с поверхностью. На основе простой кинетики столкновений твердых сфер в газовой фазе можно показать, что максимальная скорость адсорбции не может превосходить

$$k_{max} = cv/4$$

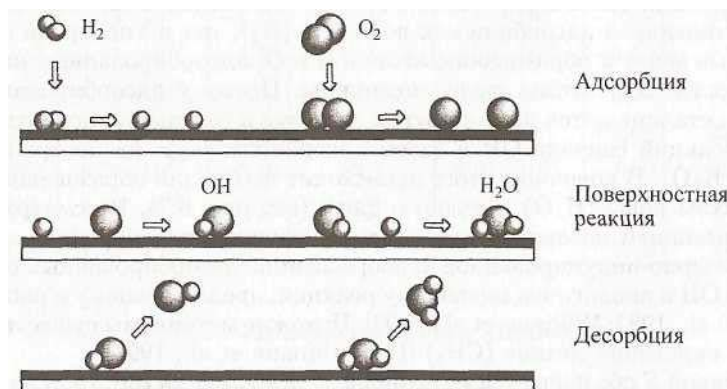
где c — концентрация, v — средняя тепловая скорость частиц.

Таблица 6.3

Детальный механизм поверхностных реакций окисления водорода на поверхности платины, записанный в виде элементарных стадий

Стадия	S	A , см, моль,	E_a кДж/моль
1. Реакция $H_2 + Pt(s) = H_2(s)$	0,10	$1,50 \cdot 10^{23}$	0,0
$R_2(s) + Pt(s)$			17,8
$= H(s) + H(s)$	0,046	$5,00 \cdot 10^{24}$	0,0
$O_2 + Pt(s) = O_2(s)$			0,0
2. Поверхностные реакции $H(s) + O(s) = OH(s) + Pt(s)$		$3,70 \cdot 10^{21}$	19,3
$H(s) + OH(s) = H_2O(s) + Pt(s)$		$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0
$OH(s) + OH(s) = H_2O(s) + O + Pt(s)$		$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0
3. Адсорбция/десорбция продуктов реакции $H + Pt(s) = H(s)$	1,00		0,0
$O + Pt(s) = O(s)$	1,00		0,0
$H_2O + Pt(s) = H_2O(s)$	0,75		0,0
$OH + Pt(s) = OH(s)$	1,00		0,0

Рис. Схематический механизм поверхностной реакции окисления водорода



Фактическая скорость является произведением этой максимальной скорости и коэффициента прилипания S , который равен вероятности прилипания молекулы при ее столкновении с поверхностью. Скорость адсорбции тогда будет равна

$$k_{\text{адс}} = S k_{\text{макс}} = S \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}. \quad ($$

Теоретически нерешенной проблемой является оценка величины коэффициента прилипания S , который, разумеется, должен иметь максимальное значение, равное 1, но может иметь и очень малые значения порядка 10^{-6}

Поверхностная реакция. Для того чтобы прореагировать, компоненты, адсорбированные на поверхности, должны иметь возможность двигаться по поверхности. Механизм такого движения состоит в преодолении адсорбированной частицей небольшого энергетического барьера и перепрыгивании на соседний активный центр. Интересно отметить, что в случае сильной адсорбционной связи частиц с поверхностью они будут неподвижны и в результате такая поверхность будет плохим катализатором для этих частиц. (В дальнейшем частицы с сильной адсорбционной связью не будут покидать поверхность и будут отравлять ее, постоянно занимая активные центры; сера и свинец обычно являются эффективными ядами для катализаторов). Скорость s поверхностной реакции

$$A(s) + A(s)$$

записывается аналогично скорости бимолекулярной реакции в газовой фазе. Скорость v перемещения частиц по поверхности равна произведению частоты ν перепрыгивания из одного активного центра в другой и расстояния σ , на которое происходит перемещение частицы, где σ равно диаметру молекулы A . Зигзагообразная траектория перепрыгивающей частицы покрывает площадь «столкновений»

$$2\sigma v \Delta t,$$

где Δt — рассматриваемый интервал времени. Таким образом, число столкновений в единицу времени N рассматриваемой молекулы с другими частицами внутри площади столкновений равно

$$N = 2\sigma v [n],$$

где $[n]$ — концентрация (плотность) поверхностных частиц $A(s)$. Следовательно, полное число столкновений в единицу времени для всех частиц $A(s)$ будет равно $2\sigma v [n][n]$. Наконец, умножение на вероятность того, что частица обладает достаточной энергией (которая описывается аррениусовским членом), дает выражение для скорости реакции:

$$2\theta\sigma^2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)[n][n] = s = A_{\text{пов}}\left(-\frac{E}{kT}\right)[n][n].$$

Если принять оценочные значения $\sigma = 2 \cdot 10^{-8}$ см, $\theta = 10^{14}$ с⁻¹, можно вычислить значение предэкспоненциального множителя $A_{нов}$:

что находится в удовлетворительном согласии с величинами предэкспоненциальных множителей, представленными в табл. 6.3.

Десорбция. Для десорбции необходимо, чтобы молекулы обладали энергией, достаточной для преодоления энергии связи между поверхностью и адсорбированной частицей. Обычно процесс десорбции ведет себя в соответствии с аррениусовской зависимостью с энергией активации, величина которой сравнима с энергией связи:

$$k_{дес} = A_{дес} \exp\left(-\frac{E_{дес}}{kT}\right).$$

предполагается, что величина предэкспоненциального множителя $A_{дес}$ может быть оценена по значениям частот колебаний соответствующей связи, которая относится к энергии связи. Появляющиеся квантовомеханические расчеты поверхностных энергий связи позволяют улучшить оценки характерных частот и энергий активации для процессов адсорбции и десорбции. Величины предэкспоненциальных множителей для десорбции ОН и Н₂О ($\sim 10^{13}$ с⁻¹) находятся в полном согласии с этой концепцией.

Для расчета кинетических кривых сложной реакции при фиксированной температуре нужно проинтегрировать полную систему кинетических уравнений с учетом каждой участвующей в реакции молекулы (вступающей в реакцию и образующейся в результате ее). Суммарные реакции являются последовательностью большого числа элементарных реакций. Выделение этих элементарных реакций — весьма сложная и трудоемкая задача. Образование воды по суммарной реакции может быть описано первыми 38-ю элементарными реакциями. Из-за сложности вычислений активно привлекаются компьютеры со специальными программными расчетами. Однако при неизотермических процессах, систему кинетических уравнений надо решать совместно с уравнением баланса энергии, а это еще более значительно усложняет расчеты. Возникает потребность в упрощениях.

Одним из наиболее употребительных приближенных методов является метод стационарных концентраций, сформулированный Боденштейном. Он основан на высокой реакционной способности промежуточных активных веществ.

В работах Н.Н. Семенова по цепному самовоспламенению стационарными предполагались концентрации только наиболее активных веществ, и метод получил название квазистационарных концентраций. В качестве рассмотрим реакцию водорода с хлором, механизм которой наиболее хорошо исследован.

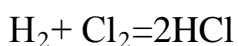
Виды возникновения горения.

Различают три вида возникновения горения

1. Воспламенение - возникновение горения в результате нагрева части горючего вещества источником зажигания. Процесс воспламенения пространственно ограничен частью горючего вещества.
2. Самовоспламенение - возникновение горения за счёт самопроизвольного ускорения экзотермических процессов внутри горючего вещества при определённых условиях. Процесс происходит во всём объёме горючего.
3. Самовозгорание - самовоспламенение, начинающееся при температурах окружающей среды ниже 50 °С. Процесс происходит во всём объёме горючего.

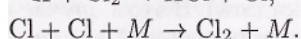
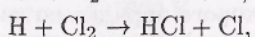
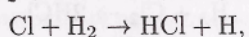
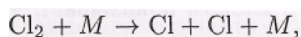
Цепные неразветвленные реакции.

В принципе этот процесс может протекать через простые двойные столкновения



Однако цепные реакции протекают настолько быстро, что бимолекулярная реакция не имеет никакого значения

Первичными активными центрами являются атомы хлора при столкновении с некоторой третьей частицей М.. Образование активных центров называется реакцией зарождения цепей. Реакции, сопровождающие исчезновение свободной валентности называются реакциями обрыва цепей



k_1 - константа скорости первой реакции и т.д.

Используя предположение о квазистационарности, получаем уравнения для скоростей образования и расходования промежуточных компонентов H и Cl:

Сложение этих уравнений для скорости позволяет получить выражение для концентрации [Cl]:

$$k_4[\text{Cl}]^2 = k_1[\text{Cl}_2], \quad [\text{Cl}] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4} [\text{Cl}_2]}.$$

Тогда выражение для скорости образования HCl примет вид

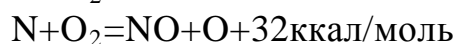
$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_2[\text{Cl}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Cl}_2] = 2k_2[\text{Cl}][\text{H}_2] =$$

$$2k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{H}_2] = k_{\text{пол}} [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{H}_2]. \quad (7.10)$$

Таким образом, скорость образования хлорида водорода можно выразить через концентрации исходных реагентов (H_2 и Cl_2). Концепция квазистационарных состояний позволяет получать результаты несмотря на то, что исходная система кинетических уравнений представляет собой систему связанных между собой дифференциальных уравнений, которую нельзя решить аналитически. Кроме того, пример реакции водорода с хлором показывает, что суммарная реакция

не подчиняется закону второго порядка по концентрации (как можно было бы интуитивно ожидать). В этом случае первый порядок реакции по водороду и $1/2$ порядок реакции по концентрации молекулярного хлора. Формально можно предположить, что реакции идет через атом хлора. Однако, это лишь указывает на цепной характер реакции. Впрочем отсутствие дробной степени также не устраняет возможность сложного механизма с участием промежуточных активных веществ.

Другой пример цепной неразветвленной реакции – реакция окисления азота, протекающей в соответствии с уравнениями:



Скорость реакции лимитируется первой экзотермической стадией.

Исчезновение активного центра в элементарном акте превращения сопровождается регенерацией одного нового активного центра. Другой класс цепных реакций открыт Н.Н. Семеновым. Это разветвленные цепные реакции, закономерности которых рассмотрим на примере цепного самовоспламенения смеси водорода с кислородом.

Самоускоряющиеся химические реакции

Существуют химические реакции, медленно развивающиеся во времени, и протекающие «взрывоопасно» с звуковым сопровождением, вспышкой и т.д. В чем их отличие? Особенности взрывных реакций отмечены Бунзеном и Вант-Гоффом. В зависимости от температуры скорость реакции меняется очень резко при каком-то критическом значении. Гремучая смесь кислорода с водородом при атмосферном давлении возникает при 550°C . При более высоких температурах давление резко повышается, что приводит к мгновенному разрыву сосуда.

Итак, взрывная смесь характеризуется наличием температуры воспламенения, при которой скачкообразно меняется скорость реакции и давления воспламенения, как критических параметров.

В основе процессов горения лежат радикально-цепные реакции. Общие закономерности механизмов таких реакций будут рассмотрены на примере водородно-кислородной системы. Для нее следует отметить

особенности присущие всем взрывным реакциям: наличием периода индукции и существование критических условий. Очень часто взрывной ход реакции объясняется цепным характером и зависимостью скорости процесса от концентрации активных центров. В ходе реакции количество активных частиц может увеличиться либо в результате диссоциации, либо при разветвлении цепи. В табл. представлены реакции, наиболее важные для этой системы.

Таблица

Самые важные реакции для воспламенения водородно-кислородной смеси

(0)	$\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{OH}\bullet$	зарождение цепи (скорость I)
(1)	$\text{OH}\bullet + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}\bullet$	распространение цепи
(2)	$\text{H}\bullet + \text{O}_2 = \text{OH}\bullet + \text{O}$	разветвление цепи
(3)	$\text{O} + \text{H}_2 = \text{OH}\bullet + \text{H}\bullet$	разветвление цепи
(4)	$\text{H}\bullet = 1/2 \text{H}_2$	гибель цепи (гетерогенная)
(5)	$\text{H}\bullet + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$	гибель цепи (гомогенная)
(1+1+2+3)	$3\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}\bullet + 2\text{H}_2\text{O}$	

Механизм включает стадии инициации цепи, в которых образуются химически активные частицы (радикалы, обозначаемые точкой) из стабильных компонентов (реакция (0)); стадии распространения цепи, в которых реакционные промежуточные частицы реагируют со стабильными компонентами с образованием новых активных частиц (реакция (1)); стадий разветвления цепи, в которых активные частицы реагируют со стабильными компонентами с образованием двух активных частиц (реакции (2) и (3)); стадий гибели цепи, в которых активные частицы реагируют со стабильными компонентами (с поверхностью реакционного сосуда — реакция (4) или в газовой фазе — реакция (5)). Если сложить стадии развития (распространения) цепи и стадии разветвления цепи (1 + 1 + 2 + 3), то можно видеть, что в этом механизме радикалы образуются из реагентов. В соответствие со схемой реакций, представленной в табл., можно получить следующие три кинетические уравнения для скоростей образования активных частиц H, OH и O:

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_1[\text{H}_2][\text{OH}] + k_3[\text{H}_2][\text{O}] - k_2[\text{H}][\text{O}_2] - k_4[\text{H}] - k_5[\text{H}][\text{O}_2][\text{M}],$$

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_2[\text{H}][\text{O}_2] + k_3[\text{O}][\text{H}_2] - k_1[\text{OH}][\text{H}_2] + I,$$

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = k_2[\text{H}][\text{O}_2] - k_3[\text{O}][\text{H}_2].$$

Эти активные частицы являются переносчиками цепи (где I – скорость инициации цепи). Скорость образования свободных валентностей ($\text{H}\bullet$, $\bullet\text{OH}$, $\text{O}\bullet$) получается путем суммирования этих трех уравнений, причем атомы кислорода должны учитываться дважды (две свободных валентности на один атом кислорода):

$$\frac{d([H] + [OH] + 2[O])}{dt} = I + (2k_2[O_2] - k_4 - k_5[O_2][M])[H].$$

Если в качестве грубой аппроксимации концентрацию атомов водорода $[H]$ заменить концентрацией $[n]$ свободных валентностей [Pomann, 1975], то получим

$$\frac{d[n]}{dt} = I + (2k_2[O_2] - k_4 - k_5[O_2][M])[n].$$

дифференциальное уравнение можно достаточно легко проинтегрировать. Для начального условия $[n]_{t=0} = 0$ результат будет следующим:

$$[n] = I \cdot t \quad \text{при} \quad g = f,$$

$$[n] = \frac{I}{g - f} (1 - \exp[(f - g)t]).$$

где

$$f = 2k_2[O_2] \quad \text{и} \quad g = k_4 + k_5[O_2][M]$$

были введены для удобства. Получаются три различных случая, схематически показанные на рис. 7.18.

Для $g > f$ экспоненциальный член стремится к нулю с ростом времени реакции. Для частиц-переносчиков цепи получается независимое от времени стационарное решение, и взрывного развития процесса не происходит:

$$[n] = \frac{I}{g - f}.$$

Для предельного случая $g = f$ получается линейный рост концентрации $[n]$ частиц-переносчиков цепи со временем.

В случае $g < f$ уже через короткое время единицей можно пренебречь по сравнению с экспоненциальным членом; в результате получается экспоненциальный рост концентрации радикалов, т.е. процесс приобретает характер взрыва:

$$[n] = \frac{I}{f - g} (1 - \exp[(f - g)t]).$$

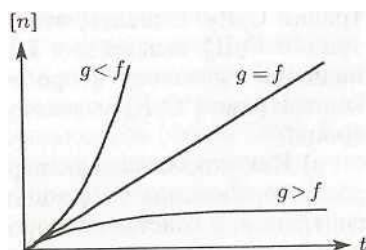


Рис. Схематическая иллюстрация поведения во времени носителей цепи.

Это простое описание показывает, что стадии разветвления цепи наиболее важны в процессах горения, и особенно, в процессах воспламенения.

На начальной стадии химическая энергия исходных веществ переходит не в тепловую, а в химическую энергию активных частиц. Этот интервал называется периодом индукции. Т.е. период индукции

это промежуток времени от начала саморазогревания горючего до появления пламени.

От величины периода индукции зависят меры профилактики.

Самоускорение разветвленной цепной реакции связано с тем, что скорость гибели активных частиц меньше скорости их образования.

Если вероятность продолжения цепей выше вероятности их обрыва, реакция проходит до конца, т.е. до полного расходования реагентов.

В настоящее время нет твердо установленных схем механизма окисления большинства горючих веществ. Только механизм окисления водорода с хлором и кислородом наиболее широко изучен и может считаться достоверным.

Начальная температура окисления

Начальная температура окисления горючих веществ зависит от структуры их молекул и молекулярного веса.

1. Так, в каждом гомологическом ряду начальная температура окисления гомологов понижается с увеличением их молекулярного веса.

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

Чем выше молекулярный вес окисляемых углеводородов, тем меньше образуется кислородосодержащих веществ с тем же углеродным скелетом, что и у исходного углеводорода. Объясняется это не термическим распадом самого окисляемого углеводорода, а образованием в процессе окисления углеводорода нестойких соединений с последующим их разложением.

2. Углеводороды изостроения окисляются труднее, чем нормальные. Чем разветвленнее углеродный скелет молекулы, тем труднее она окисляется.

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

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

Окисление бензола происходит при температуре выше 500° , а гексана—при 300° . Ароматические углеводороды с боковой цепью окисляются при более низкой температуре.

5. Кислородосодержащие органические соединения окисляются обычно при более низких температурах, чем предельные углеводороды с тем же количеством углеродных атомов в молекуле.

Таким образом, начальная температура окисления горючих веществ неодинакова и зависит как от энергии связи между различными атомами в молекуле так и от молекулярного веса. Вещества начальная температура

окисления которых низкая, представляют наибольшую опасность, ибо некоторые из них способны в процессе окисления самонагреваться, что иногда ведет к возникновению горения.

Самовоспламенение может быть поэтому также и тепловое. При тепловом самовоспламенении причиной ускорения реакции окисления при увеличении температуры и возникновении горения является превышение скорости выделения тепла над скоростью теплоотвода, (а при цепном – превышение вероятности продолжения цепей над вероятностью их обрыва). Обычно чаще горение возникает в результате теплового самовоспламенения, хотя само химическое превращение при этом может протекать в виде цепных реакций. Н.Н. Семёнов первым показал, что в химических системах, в которых возможна разветвлённая цепная реакция, самоускорение реакции, приводящее к самовоспламенению, может произойти при постоянной температуре. Такое самовоспламенение было названо цепным.

Чтобы предупредить возникновение пожара, нужно знать его причину. Для классификации веществ по склонности к самовозгоранию следует уяснить, какие именно параметры учитываются. Обратите внимание на некоторую неоднозначность трактовки понятий «самовозгорание» и «самовоспламенение» в разных источниках. Под самовозгоранием мы будем понимать практически то же, что и самовоспламенение, но в случае, если процесс самонагрева начинается без какого-либо дополнительного нагрева, т.е. при тех температурных условиях, которые могут сложиться при перевозке, хранении, внутри помещений.

Следует уточнить, что самовозгорание является одним из видов возникновения горения, объяснить сущность этого процесса, уяснить причины и условия, приводящие к самонагреванию горючей массы, а также влияющие на период индукции. Именно в зависимости от этих причин классифицируются виды самовозгорания, разрабатываются профилактические меры.

Определённый вид самовозгорания в «чистом виде» встречается достаточно редко, чаще на начальном этапе подъёма температуры. Поэтому, изучая особенности каждого из них, необходимо разграничить весь процесс на отдельные этапы, которые характеризуются определённым экзотермическим эффектом: жизнедеятельность микроорганизмов, адсорбция, окисление на воздухе, химическое взаимодействие, разложение, полимеризация и т.д.

На основании факторов, влияющих на скорость реакций, изученных в предыдущей теме, и особенностей самовозгорания веществ каждой группы, можно установить и объяснить факторы, влияющие на скорость и саму возможность самовозгорания. В каждом реальном случае таких факторов может быть множество с самым непредвиденным их сочетанием, как по времени появления, так и по продолжительности воздействия.

Виды источников зажигания и их воспламеняющая способность.

Под источником зажигания (воспламенения) понимается горящее или накалившееся тело, а также электрический разряд с запасом энергии и температурой, достаточными для возникновения горения других веществ.

Процесс воспламенения ограничен частью объёма Г.В., при воспламенении удельная поверхность теплоотвода обычно выше, чем при самовоспламенении, и ускорение реакции окисления начинается при более высокой температуре.

Искра, образованная при трении, может воспламенить газозвудушные смеси, волокнистые и мелкоааздробленные материалы, имеющие малую теплопроводность (хлопок, ткани, сено и т.п.). Минимальная энергия зааигания для газов может быть 0,2-0,3 Дж. Пламя представляет собой высокоагретые газы и является более мощным источником зааигания, поэтому может воспламенить многие жидкие и твёрдые вещества.

Мощность электрических искр зависит от параметров электрической цепи.

Воспламеняющая способность источника зажигания зависит от количества энергии, передаваемого к горючему материалу за время его воздействия, а также от самого ГВ и его состояния.

Температуры воспламенения и самовоспламенения.

Согласно ГОСТ 12.1.044-89 :

Температурой воспламенения называется ($t_{\text{вос}}$) наименьшая температура горючего вещества, при которой в условиях специальных испытаний вещество выделяет горючие пары или газы с такой скоростью, что после их зажигания возникает устойчивое пламенное горение.

Температурой самовоспламенения называется (t_c) самая низкая температура вещества, при которой в условиях специальных испытаний происходит резкое увеличение скорости экзотермических реакций, заканчивающихся пламенным горением.

Значение t_c следует применять при оценке пожаро- взрывоопасности веществ, при определении группы взрывоопасной (в/о) смеси по ГОСТ 12.1.011-78 для выбора типа взрывозащищённого электрооборудования, при разработке мероприятий по обеспечению пожаро- взрывобезопасности технологических процессов в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.004-84 и 12.1.010-76.

На величину t_c конкретного вещества влияют

1. Объём и скученность (отношение объёма к площади)

2. Состав смеси (t_c минимальна при стехиометрической концентрации, см. 4.2.)
3. Давление (рост P снижает t_c)
4. Катализаторы снижают t_c
5. Измельченность снижает t_c .

Преобразование Д.А. Франк-Каменецкого

Специфика взрывных реакций очень сильно связана с тем, что скорость процессов зависит от температуры в соответствии с законом Аррениуса. Поэтому для количественного описания процессов горения необходимо оперировать функциями типа $e^{-E/RT}$. Франк-Каменецкий ввел упрощения, позволяющие анализировать закономерности процессов самовоспламенения и горения и получать достоверные и изящные результаты. Разберем два примера.

1. Приближенная замена степенной функцией экспоненциальную.

$$T^m = C e^{-E/RT}$$

Найдем константы C и E . Прологарифмируем.

$$m \ln T_1 = \ln C - E_1/RT_1$$

$$m/T_1 = E_1/RT_1^2$$

Из этих уравнений следует, что

$$E_1 = mRT_1, \quad C = (e T_1)^m$$

Подставляя полученные значения, находим, что вблизи $T = T_1$

$$T^m = e^m T_1^m e^{-mT/T_1}$$

Таким образом, часто встречающееся в кинетических формулах произведение в некотором интервале температур можно приближенно приравнять

Произведя расчеты, подставив в формулу экспоненту и сравнив их со значениями полученными в соответствии с первым приближением Франк-Каменецкого определили, что в интервале 200°C ошибка может составлять около 1%, а в интервале 400°C точность расчетов находится в пределах 5%.

2. Преобразование аррениусовской температурной зависимости в экспоненциальную.

Франк-Каменецкий предложил заменить функцию

$$W(T) = C e^{-E/RT} \quad \text{на} \quad W'(T) = C' e^{(T-T_1)/\Theta}$$

которая весьма близка при соответствующих значениях констант C' и Θ и некотором интервале температур вблизи какой-либо заданной температуры T_1 .

Чтобы произвести такую замену

Рассмотрим два случая: гомогенное воспламенение [Semenov, 1935] и гетерогенное воспламенение [Frank-Kamenetskii, 1955].

Если теплообмен в реагирующей системе быстрее, чем теплообмен с окружающим пространством (со стенками сосуда и тому подобное), то больше подходит теория Семенова. Теория Франк-Каменецкого лучше описывает процессы воспламенения в случаях, когда теплообмен с окружающим пространством быстрее, чем теплообмен внутри реагирующей системы.

Тепловой взрыв: анализ Семенова

В своем анализе теплового взрыва Семенов (1935) рассматривал пространственно однородную систему, т.е. систему с постоянными давлением, температурой и составом смеси. Кроме того, химические процессы аппроксимировались одностадийной реакцией

Горючее (Г) → Продукты (П)

со скоростью реакции первого порядка:

$$r = -M_F c_F A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

где M_F — молярная масса, c_F — концентрация топлива, A — предэкспоненциальный множитель, E — энергия активации. На ранних стадиях воспламенения расходование горючего мало. Если расходом реагента можно пренебречь ~~~ начальная концентрация), то скорость реакции равна

$$r = -\rho A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right).$$

Для описания потока тепла j_q в окружающее пространство используется закон Ньютона для теплообмена, т.е. теплообмен с окружающей средой (с поверхностью реакционного сосуда) пропорционален разности температур между реагирующей системой и окружающим пространством:

(10.4)

Здесь T обозначает пространственно однородную температуру в системе, T_c — температура стенки сосуда, S — площадь поверхности системы, χ — коэффициент теплоотдачи (Вт/м^2). Это достаточно простой подход (в стационарном состоянии не требуется рассматривать дифференциальное уравнение), но ценой подобной простоты является то обстоятельство, что коэффициент теплоотдачи χ зависит от фактических условий, особенно от геометрии. Временное поведение температуры можно вычислить из нарушения баланса выделения тепла P и теплообмена (потери тепла) L с окружающей средой:

$$(10.5)$$

Качественное поведение системы можно понять, если отложить на графике поведение членов, описывающих выделение и поглощение тепла (рис. 10.1). Член, описывающий поглощение тепла, линейно возрастает с ростом температуры, как это следует из соотношения (10.4), в то время как член, описывающий выделение тепла, растет экспоненциально с температурой (соотношение (10.3)). Кривые P_1, P_2 и P_3 демонстрируют температурные зависимости для различных величин энергии активации E и предэкспоненциального множителя A .

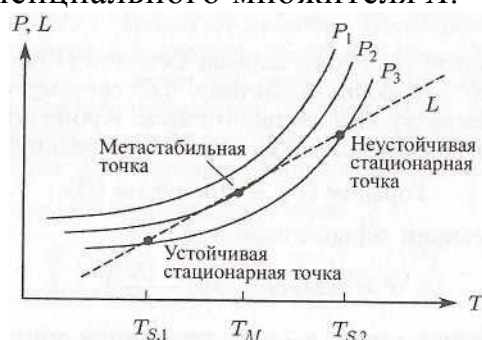


Рис. Схематическая иллюстрация температурных зависимостей тепловыделения P (сплошные линии) и теплопотерь L (пунктир)

Рассмотрим вначале кривую P_3 . Когда она пересекает кривую L , тепловыделение и потери тепла равны. Такие точки пересечения называются стационарными. Наблюдаются две стационарные точки ($T_{S,1}$ и $T_{S,2}$). Если система имеет температуру $T < T_{S,1}$, то преобладает выделение тепла и температура системы возрастает до тех пор, пока выделение тепла не будет скомпенсировано потерями тепла, т.е. пока не будет достигнута температура $T_{S,1}$. Для температур преобладают потери тепла; система остывает до тех пор, пока не достигнет стационарного состояния $T = T_{S,1}$. Точка $T = T_{S,1}$ называется устойчивой стационарной точкой, а точка $T = T_{S,2}$ — неустойчивой стационарной точкой.

Если система имеет температуру $T > T_{S,2}$, преобладает тепловыделение. Температура системы возрастает, еще больше ускоряет химическую реакцию, и происходит тепловой взрыв.

Точка $T = T_m$ является метастабильной точкой. Любое отклонение температуры от значения $T = T_m$ заставляет систему изменяться. Бесконечно малое возрастание температуры приводит ко взрыву, в то время как бесконечно малое уменьшение температуры снижает скорость тепловыделения сильнее, чем скорость теплопотерь, так что система эволюционирует к устойчивой стабильной точке $T_{s,1}$.

Как можно видеть из рис., существуют кривые (например, P_1), которые не пересекаются с линией L , описывающей теплопередачу. В этом случае стационарная точка отсутствует и тепловыделение всегда превышает скорость охлаждения; система взрывается при любых начальных температурах. Для адиабатических систем теплопередача равна нулю и, таким образом, любая экзотермическая адиабатическая система будет взрываться. Кроме того, из рис. 10.1 видно, что существует критическая кривая тепловыделения (P_2), которая пересекается с кривой L только в одной точке.

Тепловой взрыв: анализ Франк-Каменецкого >

Анализ теплового взрыва Франк-Каменецкого (1955) расширяет анализ теплового взрыва Семенова путем замены закона Ньютона для теплопередачи (10.4) на более реалистичный закон Фурье, который допускает перенос энергии в системе к стенкам сосуда. Как следствие температура в системе не однородна. Для простоты рассмотрение ограничено одномерной геометрией (плоской, цилиндрической и сферической). Запишем уравнение сохранения энергии для одностадийной реакции $F \rightarrow P$ в виде

$$\frac{\lambda}{r^i} \frac{d^2 r^i T}{dr^2} = \rho A (h_P - h_F) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right).$$

Показатель степени i в формуле дает возможность рассмотрения трех одномерных геометрий: $i=0$ для плоской геометрии бесконечной пластины, $i=1$ для цилиндрической геометрии (зависимость только от радиуса цилиндра) и $i=2$ для сферической геометрии (зависимость только от радиуса сферы). Эти различные геометрии показаны на рис. 10.2.



Рис. 10.2. Одномерные геометрии: а) плоская геометрия; б) цилиндрическая геометрия бесконечного цилиндра; в) сферическая геометрия

Если характерные величины реакционной системы известны (h_P , h_F , ρ , A , λ), то можно вычислить температуру стенки T_c для реакционных сосудов различных размеров, при которой система стабильна и теплового взрыва не происходит.

Недостатком анализа теплового взрыва по Франк-Каменецкому является допущение о том, что реагенты не расходуются. Улучшения

данного подхода связаны главным образом с отказом от этого предположения (например, [Boddington et al., 1983; Kordylewski, Wach, 1982]).

Основной полученный здесь результат заключается в следующем: для воспламенения необходимо, чтобы выделение тепла в процессе химических реакций в системе было больше, чем скорость теплопереноса из системы в окружающее пространство.

ТЕОРИЯ ДЕТОНАЦИИ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Некоторые свойства взрывчатых веществ

Взрывчатые вещества (ВВ) под действием начального импульса (накола, нагрева, ударной волны и т. д.) способны к быстрой химической реакции, фронт которой в твёрдых и жидких веществах может распространяться со скоростями до 9 км/с. Такой быстрый процесс химической реакции называется детонацией.

При определённых условиях ВВ способны к устойчивому горению. В этом случае скорость горения при атмосферном давлении имеет порядок сантиметров в секунду. Скорость горения пропорциональна давлению окружающей среды. При определённых условиях горение ВВ может перейти в детонацию. Механизм горения веществ отличается от механизма детонации. При горении процесс передачи энергии от горячего слоя вещества к другим слоям вещества осуществляется за счёт теплопроводности, диффузии и излучения.

Общее количество энергии, которое выделяется при детонации одного килограмма ВВ относительно невелико 1000-2000 ккал; а, например, при сжигании 1 килограмма бензина (без учёта веса кислорода воздуха) выделяется 10000 ккал.

Но эффект действия на окружающую среду в этих обоих случаях (детонация и горение) существенно различен. Например, процесс выделения энергии при детонации заряда ВВ длиной 10 см массой в 1 кг, осуществляется за время порядка $20 \cdot 10^{-6}$ с ($D = 5000$ м/с) и, следовательно, мощность взрыва равна $5 \cdot 10^7$ ккал/с. Мощность горения бензина в миллионы раз меньше и энергия сгоревшего бензина будет передаваться окружающей среде за относительно больший промежуток времени путём теплопроводности, конвекции, излучения, а также с помощью звуковых волн. При детонации процесс передачи энергии к среде будет осуществляться за очень малое время в основном с помощью ударных волн, которые возникают при отражении детонационной волны от среды.

Рассмотрим некоторые свойства взрывчатых веществ. Взрывчатые вещества по назначению делятся на четыре группы:

1. иницирующие (первичные),
2. бризантные (вторичные),
3. метательные (пороха, твёрдые ракетные топлива) ВВ и

4. пиротехнические составы.

Иницирующие ВВ (в составе капсюля-детонатора) обычно служат для возбуждения процесса взрыва бризантных ВВ. Иницирующие вещества (гремучая ртуть, азид свинца, ТНРС, тетразен и др.) чувствительны к простому начальному импульсу (нагрев, накол, удар и т. п.) и поэтому используются как средство для детонации менее чувствительных бризантных ВВ, к которым относятся такие ВВ как тротил, гексоген, ТЭН, тетрил, ДИНА, октоген и др., широко используются сплавы и смеси разных ВВ, например, тротила и гексогена в различных соотношениях: ТГ 50/50, ТГ 40/60 и т. п.; тротила и октогена, тротила и ТЭНа, которые называются пентолитами (например, 50/50), аммониты — смеси аммиачной селитры с взрывчатыми (например, тротилом) или невзрывчатыми (например, торфом) горючими и т.п.

Взрывчатые вещества (с точки зрения их действия) характеризуются рядом параметров: плотностью ρ_0 , теплотой взрыва Q , скоростью детонации D , критическим $d_{кр}$ и предельными $d_{пр}$ диаметрами, показателями изохронности K .

В результате химической реакции выделяется энергия за счёт разрыва химических связей молекул — теплота взрыва Q (Дж/кг). Теплота взрыва Q позволяет определить энергию взрыва данного заряда E : $E = mQ$, где m — масса заряда ВВ.

Теплота взрыва Q может быть определена экспериментально, а также путём расчёта. Наиболее распространённый метод вычисления Q основан на приближённых уравнениях химического разложения данного ВВ. Зная теплоту образования продуктов взрыва и теплоту образования данного ВВ, можно определить теплоту взрыва. Расчётом также определяется приближённое значение температур, состав и объём продуктов детонации (ПД).

Теория детонации идеального взрывчатого газа

Относительно полно теоретически и экспериментально исследована детонация взрывных газов (например, в гремучей смеси водорода и кислорода, или в смесях углеводородов с кислородом и в топливно-воздушных смесях — ТВС).

Топливо-воздушные смеси — это смеси горючих газов или паров топлива с воздухом, а также аэрозоль мелкими жидкими каплями или твердыми частицами горючих материалов. В качестве горючего, обычно углеводородного, могут использоваться газы (метан, этан, пропан, ацетилен, природный газ и др.), либо пары жидкостей (бензин, керосин, ацетон и др.).

Существуют две формы взрывчатого превращения ТВС — горение и детонация. Для возникновения горения ТВС необходимы два условия: перемешивание горючего с воздухом в определенном соотношении и наличие источника воспламенения (до температуры 400° и выше). При воспламенении ТВС в замкнутом объёме (дома, гаражи и т. п.) повышается давление, и скорость фронта горения может достигать сотен м/с, т. е. имеет место взрывное горение, называемое дефлаграцией. При этом максимальное

давление может достигать нескольких атмосфер, что достаточно для разрушения окон, дверей, а иногда и стен строений.

Для детонации ТВС необходим детонатор, в качестве которого служит взрыв конденсированного ВВ (от сотен граммов до нескольких килограммов) или мощный искровой разряд.

Скорость детонационной волны в ТВС составляет 1500—1800 м/с, давление 15-20 атм, массовая скорость 600-800 м/с. При детонации ТВС удельная теплота взрыва для углеводородов составляет 10000-12000 ккал/кг, что в 10 раз больше, чем у тротила. А температура в детонационной волне составляет 2000-3300 К.

Давление детонационной волны в ТВС в 10^4 раз меньше давления при детонации конденсированных ВВ, но время действия ударной волны при детонации ТВС в тысячи раз превышает время действия ударной волны конденсированного ВВ вблизи от заряда. В замкнутых объёмах при определенных условиях (необходимая ТВС, эффективный детонатор, прочное замкнутое помещение) тротильный эквивалент при детонации 1 кг горючего может быть равен 5 кг тротила.

В результате исследований детонации взрывных газов была создана гидродинамическая теория детонационной волны в газовых взрывчатых системах. Основные закономерности этой теории справедливы и для конденсированных ВВ.

Наиболее простым случаем является рассмотрение взрывного газа, как совершенного газа, подчиняющегося уравнению $p\nu = RT$ с постоянной теплоёмкостью ПД. В этом случае внутренняя удельная энергия

$$E = p/p(\kappa - 1),$$

где κ — показатель изоэнтропы (адиабаты Пуассона), $p = Ap^k$. Полная система уравнений (4.4) для совершенного взрывчатого газа запишется в следующем виде:

$$D = \sqrt{2(k^2 - 1)Q},$$

а также уравнения для давления, плотности и скорости:

$$p_H = \frac{\rho_0 D^2}{k + 1}, \quad u_H = \frac{D}{k + 1}, \quad \rho_H = \rho_0 \frac{k + 1}{k}.$$

При детонации взрывчатых газов свойства исходного газа и свойства продуктов детонации различны (различные уравнения состояния), что требует для точного расчёта рассматривать вопросы, связанные с химической реакцией взрывчатого газа в детонационной волне.

Детонационное горение в виде взрыва горючих газовых смесей встречается чрезвычайно редко. Детонационное горение распространяется со скоростью ударной волны, т. е. от нескольких сот метров в секунду до нескольких километров в секунду. В зависимости от механизма распространения зоны химических реакций горения по горючей смеси различают два характерных режима горения: дефлаграционное (сравнительно медленное распространение зоны химических реакций, со скоростью движения

тепловой волны по горючей смеси от 0,5 до 50 м/с). В условиях пожара горение протекает только в дефлаграционном режиме.

Гомогенное и гетерогенное горение. В зависимости от агрегатного состояния компонентов горючей смеси (т. е. горючего и окислителя) непосредственно в зоне протекания химических реакций взаимодействия горючего с окислителем различают два вида или два режима горения: гомогенное горение, когда оба компонента находятся в одинаковой фазе, и гетерогенное (т. е. разнофазное) горение, когда агрегатное состояние у компонентов горючей системы различное. Поскольку в качестве окислителя в реакциях горения на пожаре чаще всего участвует кислород воздуха, т. е. один из компонентов горючей системы находится всегда в газообразном состоянии, то гомогенным горение в условиях пожара бывает в тех случаях, когда и второй компонент горючей системы — само горючее находится в таком же агрегатном состоянии — газо- или парообразном.

Горючие жидкости и многие твердые горючие материалы также горят на пожаре преимущественно в режиме гомогенного пламенного горения, так как в зону горения поступают не сами эти жидкости и твердые вещества, а газо- и парообразные продукты их испарения и термического разложения. Примером гетерогенного, беспламенного горения в условиях пожара является тление углеродного остатка твердых горючих материалов, когда все летучие, все пиролизуемые компоненты уже выгорели из прогретого слоя. Тогда наступает режим беспламенного гетерогенного горения, называемого еще тлением (хотя оно может быть и очень интенсивным, с выделением большого количества тепла и возможностью повторного перехода в пламенное горение). Тление может возникнуть и в начальной стадии пожара, когда мощности источника зажигания не хватило для предварительного прогрева твердых горючих материалов, который является необходимым условием их интенсивного пиролиза, следовательно, еще не образовалась горючая газозоодушная смесь, способная к пламенному (гомогенному) горению, а началось медленное тление. Затем, по мере накопления тепла в твердом горючем материале, повышения его температуры и увеличения массы прогретого слоя, интенсифицируется процесс пиролиза и выделения горючих летучих фракций. Смешиваясь с кислородом воздуха, они образуют горючую газозоодушную смесь, которая воспламеняется под действием высоких температур зоны тления. Начинается интенсивное пламенное горение, быстро распространяющееся по поверхности твердых горючих материалов. По такому механизму возникают многие пожары, связанные с горением твердых, горючих материалов, начинающиеся под воздействием слабых источников зажигания: искр, тлеющих окурков, непотушенных спичек и т. д. Реже по такой же примерно схеме начинаются пожары, связанные с самовозгоранием твердых горючих материалов в результате медленно текущих реакций окисления. Они также могут начаться с тления, переходящего затем в открытое пламенное горение. Характерным для

гетерогенного режима горения является наличие раздела фаз: твердого горючего и газообразного окислителя. При этом химические реакции окисления идут преимущественно на поверхности раздела фаз (но при большой пористости материала могут идти и в его толще, внутри пор, но тем не менее — на границе раздела твердое тело — газ).

Скорость распространения гетерогенных процессов горения (тления), как правило, несколько ниже скорости распространения гомогенного (пламенного) горения. Интенсивность процесса гетерогенного горения зависит от поступления горючих компонентов в зону горения (преимущественно — кислорода воздуха) и степени развитости поверхности горючего материала, на которой идут химические реакции окисления.

Кинетический и диффузионный режимы горения. В зависимости от условий смесеобразования горючих компонентов и от соотношения скорости химических реакций горения и скорости смесеобразования различают два характерных режима горения — кинетическое и диффузионное. Определяющим в этом случае является вопрос о том, какая из стадий является лимитирующей в суммарной скорости процесса горения: скорость смесеобразования или скорость химического превращения компонентов смеси в продукты горения.

Горение предварительно равномерно перемешанных газо- или паровоздушных смесей всегда происходит в кинетическом режиме* так как смесь горючего с окислителем (равномерная на молекулярном уровне смешения) существует еще до момента ее воспламенения и суммарная скорость процесса горения лимитируется только скоростью (кинетикой) химических реакций окисления и скоростью перемещения зоны реакций горения по горючей смеси. Поэтому такое горение называется кинетическим. Если сгорание такой газовой смеси происходит в замкнутом или ограниченном объеме, оно воспринимается как взрыв, так как энергия, выделяющаяся при сгорании смеси, не успевает отводиться за пределы рассматриваемого объема, давление возрастает и приводит к разрушению конструкции. Примером спокойного кинетического горения является горение газовой смеси на конфорках кухонной газовой плиты, когда смесь хорошо подготовлена и пламя имеет равномерную сине-голубую окраску (без желтых или красноватых оконечностей язычков пламени). Появление желто-оранжевых зон пламени — признак недостатка воздуха, плохого смешения, образования продуктов неполного сгорания, в том числе светящихся желтым светом сажистых частиц.

Если же компоненты горючей смеси смешиваются непосредственно перед зоной горения или в самой зоне, то наблюдается диффузионный или

диффузионно-кинетический режим горения. Это зависит от интенсивности смешения, степени равномерности и пропорций смешения горючих компонентов, как на плохо отрегулированной газовой горелке кухонной плиты. При пожаре на устье газового факела, при истечении метана под большим давлением смесеобразование горючего газа с воздухом перед факелом пламени будет столь интенсивным и равномерным, что пламя будет почти полностью кинетическим. При наличии в горючем газе конденсата оно будет диффузионно-кинетическим, а при горении фонтанирующей нефти и при пожарах в резервуарах с ЛВЖ, ГЖ или штабелей древесины режим горения будет диффузионным. Гетерогенное горение на пожаре также всегда идет в диффузионном режиме.

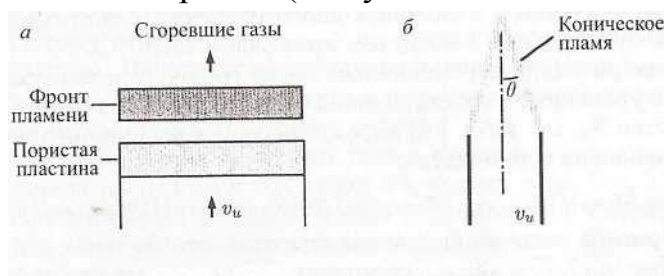
Газодинамические режимы горения: ламинарное и турбулентное. Важной характеристикой процессов горения на пожаре является также газодинамическое состояние компонентов горючей смеси в зоне реакции. Оно, как правило, характеризуется интенсивностью их поступления в зону горения.

Если компоненты горючей смеси поступают в зону горения сравнительно «спокойно», по законам молекулярной или слабой (не сильно развитой) конвективной диффузии, и численное значение критерия Рейнольдса будет значительно меньше критического, процесс горения будет ламинарным * (т. е. относительно спокойным) с постепенным, плавным переходом от зоны смесеобразования к зоне горения и далее — к зоне формирования потока оттекающих продуктов горения.

Примеры систем с различным типом пламен

Горючее/ окислитель	Движение потока	Примеры
Предварительно перемешанная смесь	Турбулентное	Двигатель внутреннего сгорания с искровым зажиганием Стационарные газовые турбины с низким выходом окислов азота NO_x
	Ламинарное	Плоские пламена Бунзеновские пламена
Предварительно не перемешанная смесь	Турбулентное	Горение распыленного угля Двигатели самолетов Дизельные двигатели (H_2/O_2)-ракетные двигатели
	Ламинарное	Горение древесины Излучающие горелки для обогрева Свечи

Ламинарные пламена предварительно перемешанной смеси. В ламинарных пламенах предварительно перемешанной смеси горючее и окислитель смешиваются до начала горения и поток ламинарен. Примерами такого пламени являются плоское ламинарное пламя и пламя бунзеновской горелки (в случае бедных смесей) (рис. 1.1).



Горючее + воздух Горючее + воздух ($\Phi < 1$)

Рис. 1.1. Схематическая иллюстрация плоского ламинарного пламени (а) и пламени бунзеновской горелки (б) предварительно перемешанной смеси

Если численное значение критерия Рейнольдса для потока компонентов горючей смеси будет близким к критическому или находиться в переходной области значений ($2300 < Re < 10000$), процесс горения будет турбулентным. Это произойдет за счет того, что автотурбулизация пламени свойственна самим процессам горения, что приводит к потере газодинамической устойчивости «слоистости» газовых потоков в зоне реакции, а также от ускорения газовых потоков в результате их интенсивного расширения при нагревании в зоне химических реакций горения. Степень турбулентности в этом случае может быть различной в зонах горения. Непосредственно перед зоной горения она будет сравнительно небольшой или почти невидимой, в зоне горения — уже более заметной, а в зоне догорания и формирования потоков продуктов горения в верхней части факела пламени — еще более интенсивной.

Такой режим горения характерен для слабых потоков горючего газа, малых резервуаров с тяжелыми горючими жидкостями, небольших очагов горения твердых горючих материалов с неразвитой поверхностью горения* и для большинства внутренних пожаров, где приток компонентов горючей смеси в зону горения и отток продуктов горения одерживаются, ограничиваются геометрическими конструктивными параметрами проемов зданий и помещений.

Если потоки газообразного горючего или окислителя, или смеси горючего с окислителем в зону горения поступают достаточно интенсивно и численное значение критерия Рейнольдса, характеризующего газодинамический режим течения, значительно больше критического $Re_{кр}$, равного 2300, то режим горения будет турбулентный, т. е. с интенсивными завихрениями, перемешиванием продуктов горения с непрореагировавшей смесью, отрывами клубящихся зон горения от основного факела пламени. Характер-

ным примером такого горения является пожар на мощном газовом фонтане, на крупном резервуаре, на большом штабеле древесины с большим численным значением коэффициента поверхности горения***, и на некоторых других крупных пожарах.

Таким образом, характеризовать процесс горения на пожаре можно по механизму распространения зоны химической реакции (дефлаграционное или детонационное горение), по его кинетическим параметрам (диффузионное или кинетическое горение), по природе химических реакций (в зоне их протекания — гомогенное или гетерогенное горение) и по газодинамическим параметрам режима горения (ламинарное или турбулентное).