

Обзорная лекция по курсу « Теория горения и взрыва»

1. Цель курса содержание и структура.
2. Краткое изложение курса.
1. Представленный курс лекций читается для студентов, выпускаемых кафедрой « Пожарная безопасность» Московского государственного строительного университета. Направление 280100 – безопасность жизнедеятельности, специальность 280104 – Пожарная безопасность.

Наряду с курсом « Теория горения и взрыва» на кафедре читаются курсы « Физико-химические основы развития и тушения пожара» , «Теоретические основы огнезащиты», « Прогнозирование опасных факторов пожара», «Взрывоустойчивость зданий» и т.д. Выпускники кафедры в большинстве находят применение в проектных организациях. Таким образом , знание основ теории горения и взрыва необходимо для успешного освоения специальности . слово теория внесенное в название курса налагает определенные требования к содержанию и изложению курса. Нельзя ограничиться изложением отдельных вопросов и процессов горения, а необходимо дать общую картину, охватывающую основные процессы и явления, определяющие горение и взрыв , а также показать их связь с основополагающими законами физики и химии. В предлагаемом курсе процессы горения и взрыва являются следствием протекания химических реакций в процессе, которых внутренняя энергия химических связей преобразуется в другие виды энергии. Нас больше всего будут интересовать тепловая энергия в случае горения и механическая энергия в случае взрыва. Сразу встает вопрос почему одни вещества горят и (или) взрываются, а другие нет? Далее почему многие системы не горят и не взрываются при одних условиях, а при других горят и взрываются. Почему одна и та же система может либо гореть, либо взрываться, и гореть и взрываться может в разных режимах?

Приведем примеры: метан и водород горят, а азот не горит . метано – и водородно- воздушная смесь при обыкновенных условиях могут существовать без горения и взрыва практически бесконечно долго, но стоит изменить условия как возникает горение или взрыв. Причем водородная смесь сгорает и взрывается намного охотнее, и процессы горения и взрыва проходят с большой скоростью. Иногда процесс воспламенения, начало реакции горения, происходит одновременно во всех точках системы синхронно, иногда реакция происходит в узкой зоне, которая в свою очередь распространяется по системе со скоростью,

которая зависит от условий инициирования начала реакции или от скорости тепломассопереноса в зоне реакции. Одно общее свойство реакции горения и взрыва имеет важное значение, и оно состоит в том что эти реакции начавшись самопроизвольно идут до конца, если не вмешаться в их протекание извне. Это вмешательство осуществляется при тушении пожаров и при подавлении взрывов, и эффективность этого вмешательства зависит от глубины проникновения в механизм необратимых процессов взрыва и горения.

Обозначим более акцентировано круг вопросов, которые будут рассмотрены в данном курсе лекций.

Ключевой отличительной чертой реакции горения и взрыва является выделение тепловой или механической энергии за счет уменьшения потенциальной химической энергии связей в молекулах в результате реакции. Рассмотрению вопроса о перераспределении энергии в системе при горении посвящены первые две лекции. В 3-ей и 4-ой лекциях решается вопрос о составе и температуре продуктов реакции горения в том числе с учетом процессов происходящих при высоких температурах в продуктах сгорания при достижении термодинамического равновесия. Эти процессы обусловлены диссоциацией устойчивых молекул на неустойчивые частицы.

В пятой лекции рассматриваются вопросы химической кинетики, в том числе зависимость скорости реакции от температуры по закону Аррениуса. Основное внимание уделено бимолекулярным реакциям, как наиболее типичным при элементарных актах взаимодействия. В шестой лекции основное внимание уделено цепному механизму реакции, особенно разветвленным цепным реакциям. В качестве примера рассматривается реакция окисления водорода. Основные закономерности окисления углеводородов при различных температурах и горение угля рассмотрены в седьмой лекции. В 8-ой и 9-ой лекциях реакция горения рассматриваются как автокаталитические, поскольку это реакции с выделением тепла и с повышением температуры в системе, что при Аррениусовской зависимости скорости реакции от температуры приводит к прогрессивному ускорению реакции. В качестве примера рассматриваются адиабатический и неадиабатический взрывы, а также действие гомогенного реактора смешения.

Десятая и одиннадцатая лекции посвящены распространению ламинарной волны горения. Решается задача о скорости пламени, о зависимости

скорости горения от начальных и внешних условий. Рассматриваются экспериментальные методы определения скорости горения и критические условия горения и воспламенения. В двенадцатой лекции рассматриваются вопросы диффузионного горения газов и выгорания жидкостей. Уделяется внимание масштабному эффекту.

Детонация и турбулентное горение составляют предмет рассмотрения 13-ой и 14-ой лекций. Оценивается роль интенсивности и масштаба турбулентности на скорость турбулентного горения. Определяются предельные скорости горения при высокой интенсивности турбулентности и при низкой, когда существенна роль неустойчивости пламени. Для детонационной волны рассматриваются условия на фронте детонации, и отмечается роль неустойчивости детонационного фронта на пределы распространения детонации и на энергию ее инициирования.

В 15-ой лекции рассмотрены вопросы газодинамики горения в трубах, в сосудах разной формы, даются сведения о горении аэровспесей. Шестнадцатая и семнадцатая лекции не разделены и посвящены взрыву. Рассматриваются параметры внутреннего квазистационарного взрыва и волнового внешнего взрыва. Дается характеристика бризантного и фугасного действия взрыва. Все вещества, встречающиеся в природе, являются устойчивыми и состоят из молекул. Молекулы являются устойчивыми частицами, так как они образованы из атомов при помощи химических связей. При образовании любой химической связи энергия выделяется, а при разрушении любой связи энергию необходимо затратить. Чем больше энергии выделяется при образовании связи, тем она прочнее, так как на ее разрыв необходимо затратить больше энергии.

Энергия связи = энергии затраченной на ее разрыв = - энергии выделившейся при ее образовании

При образовании химических связей электроны, участвующие в их образовании образуют структуры, похожие на электронные структуры, свойственные инертным газам. Электронные оболочки образуют дуплеты (He) и октеты (Ne). Именно такие структуры характерны для инертных газов, которые и являются химически инертными по причине устойчивости своих электронных структур. Химические реакции, в том числе происходящие при взрыве и горении можно рассматривать как процесс разрыва, связей в молекулах веществ, вступающих в реакцию, и образование новых связей с образованием новых веществ – продуктов

реакции. Поскольку количество атомов каждого химического элемента не изменяется в процессе реакции, то новые связи образуются с участием тех же самых атомов только в других сочетаниях. В результате, если при образовании новых связей (продуктов реакции) энергия выделяется больше, чем это требуется на разрыв связей у исходных веществ (реагентов), то образуется некоторый излишек энергии, который за тем может пойти на разрыв новых связей, что приведет к самопроизвольному развитию реакции. Излишек энергии образовавшейся от разницы между энергией связи продуктов реакции и исходных веществ называется тепловым эффектом. Если этот излишек положительный, то реакция экзотермическая, если отрицательный – то эндотермическая.

Эндотермические реакции самопроизвольно протекать не могут, так как возникает необходимость в подводе энергии в систему для разрыва новых связей. Реакции горения и взрыва являются экзотермическими и у них имеется возможность протекать самопроизвольно с глубокой степенью превращения.

Существуют известные сочетания веществ углеводороды + кислород, водород + кислород, углерод + кислород, для которых энергия связей в молекулах конечных продуктов (CO_2 и H_2O) реакции больше энергии связей между атомами в реагентах и реакции эти экзотермичны.

Сочетание азот + кислород наоборот дает в качестве конечных продуктов реакции окислы азота, для которых энергия связей меньше чем сумма энергий связей в молекулах исходных веществ азота и кислорода, и поэтому реакция азота с кислородом самопроизвольно не идет и воздух не горит и не взрывается. Существуют такие индивидуальные химические вещества: ацетилен, озон, динитроглицерин, аммиачная селитра и т.д., молекулы которых образованы с помощью устойчивых связей между атомами, но имеется возможность у этих атомов образовать другие более крепкие связи между собой с образованием новых веществ и с выделением энергии. То есть происходит перегруппировка связей с образованием более устойчивых веществ и с выделением энергии. Эти вещества являются индивидуальными горючими или взрывчатыми веществами.

Экзотермичность реакции является предпосылкой того, что она может идти самопроизвольно до полного завершения. Строгим условием, определяющим направление процесса является требование не убывания энтропии в изолированной системе. При горении в изолированной системе происходит изменение многих параметров, поэтому часто

рассматривают систему обменивающуюся теплом с окружением, так что температура в системе равна температуре окружения. При таком рассмотрении условие роста энтропии в изолированной системе, в нашем случае это рассматриваемая система с реакцией горения плюс окружение, эквивалентно условию уменьшения свободной энергии Гиббса в системе с реакцией горения при условии $T = \text{const}$.

В стандартных условиях при $T = T_{\text{ст}}$ изменение свободной энергии равно:

$$\Delta G_{\text{ст}} = \Delta H_{\text{ст}} - T \Delta S_{\text{ст}}$$

Так как для экзотермических реакций изменение энтальпии при стандартных условиях $\Delta H_{\text{ст}} = -|Q|$ большая отрицательная величина, а член с изменением энтропии: $-(T \Delta S)$ может быть как отрицательным при $\Delta S > 0$, так и положительным при $\Delta S < 0$.

Для экзотермических реакций с большим тепловым эффектом при начальных температурах ΔG определяется тепловым эффектом и имеет большое отрицательное значение. То есть реакции горения и взрыва всегда идут в сторону образования продуктов реакции. При очень высоких температурах при $\Delta S > 0$, например для реакции диссоциации, когда происходит увеличение числа частиц, изменение свободной энергии может быть отрицательным даже для эндотермических реакций, когда $\Delta H > 0$. Этим фактом объясняется присутствие в продуктах горения активных частиц, атомов и радикалов, образующихся в результате разрыва связей в эндотермических реакциях. То есть полное равновесие $S_{\text{ие}}$ в продуктах сгорания при высоких температурах достигается с участием эндотермических реакций диссоциации. Любая система состоящая из реагентов, которые способны вступать в экзотермическую реакцию является термодинамически неустойчивой, так как согласно второму закону термодинамики эта система должна перейти в систему, состоящую из молекул продуктов с выделением энергии. Эта неустойчивость висит над нами угрозой пожаров и взрывов. Например лес – воздух термодинамически неустойчивая система. Однако термодинамически неустойчивая система состоит из устойчивых молекул, образованных с помощью химических связей, и для того чтобы реагенты вступили в химическую реакцию необходимо активировать, разорвать некоторые связи, чтобы началось образование новых связей. Это значит, что систему необходимо активировать. То есть вкачать определенную энергию, чтобы реакция могла стартовать. Без такого инициирования. То есть без подвода энергии извне, многие потенциально горючие смеси или, как мы определили,

термодинамические неустойчивые системы могут существовать долго. Например, смесь метана с воздухом при нормальной температуре не реагирует, так и молекулы метана и кислорода устойчивые и их связи. В зависимости от величины теплового эффекта, от способа инициирования системы реализуется множество режимов горения и взрыва.

Режим цепного взрыва может реализоваться в следующем опыте. В замкнутую систему, состоящую из горючей смеси водород-воздух, впрыскивается и мгновенно перемешивается некоторое количество продуктов сгорания этой смеси содержащей активные частицы H ; OH ; O . В результате получается система с равномерным распределением горючих компонентов и активных частиц. Начальная температура изменяется незначительно. Активация системы в основном происходит путем введения активных частиц. Через некоторое время называемые переходом индукции, в системе происходит взрывное повышение температуры и давления. Происходит цепной взрыв в результате цепной разветвленной реакции. Подавляющее большинство реакций горения происходят в результате нескольких(многих) стадий, состоящих из элементарных актов с участием атомов и радикалов, причем в разветвленных цепных реакциях происходит увеличение активных частиц. Это ведет к резкому ускорению реакции. Но реакции образования новых активных частиц это эндотермические реакции, так как происходят в результате разрыва связи. Поэтому на начальных стадиях температура в системе растет незначительно. На последних стадиях этих процессов происходят реакции рекомбинации, то есть образования связей и при этом выделяется энергия. По существу это цепочно-тепловой взрыв.

Режим теплового взрыва может реализоваться в опыте похожем на описанный выше, только закачка энергии в систему происходит путем мгновенного повышения температуры во всем его объеме. Скорость реакций горения увеличивается с ростом температуры согласно закону Арениуса, что приводит к прогрессированному повышению температуры в системе(ведь реакция экзотермическая), а следовательно скорость реакции снова возрастает. Происходит такое увеличение скорости реакции, что происходит тепловой взрыв.

В рассмотренных выше примерах инициирование реакции происходило синхронно во всех точках системы. Теперь проанализируем случай, когда инициирование реакции осуществляется локально в точке, а не синхронно во всей системе. Например, поместим в горючую систему небольшое нагретое

до высокой температуры тело. От нагретого тела в горючую смесь будет распространяться тепло и слой газа, прилегающей к нагретому телу, нагреется до температуры, при которой в этом слое начнутся реакции горения с выделением тепла. В дальнейшем от этого слоя прогреется следующий слой и в нем также пройдет реакция сгорания. В результате реализуется случай распространения в пространстве волны реакции горения или распространения пламени. В этом случае для осуществления реакции во всей системе необходим еще механизм, в нашем случае механизм молекулярной теплопроводности, передачи условий воспламенения. Следует заметить что если энергия в источнике зажигания будет недостаточно. Слой газа прогреется недостаточно и воспламенения не произойдет, то есть реакция не начнется, а тепло источника рассеется в пространстве. Или другой случай горючая смесь в системе сильно разбавлена инертным газом и температура продуктов сгорания такой смеси низкая. Когда действие источника зажигания закончится, то есть тепло из него уйдет, новые слои газа воспламеняться не будут, так температура предыдущего слоя слишком низка, из-за разбавления смеси. Так мы подходим к пониманию концентрационных пределов горения и минимальной энергии зажигания. Если же процесс горения пошел, и пламя распространяется по всей системе, то говорят о ламинарном распространении нормального пламени. Ламинарное потому, что механизм передачи условий воспламенения молекулярная теплопроводность, а нормальная потому, что тепловой поток, а следовательно и само пламя распространяются нормально к его поверхности. При горении продукты сгорания расширяются, то есть их объем увеличивается по сравнению с объемом исходных реагентов. Это расширение в условиях $p = \text{const}$ происходит за счет увеличения температуры. Расширяющиеся продукты сгорания приводят в движение газы перед пламенем. В результате газ перед пламенем движется, а по нему движется пламя со скоростью U_H .

Если характер движения газа перед фронтом пламени турбулентный, то механизмы тепломассопереноса интенсифицируются, и скорость горения U_T в турбулентном потоке значительно превышает скорость горения в ламинарном потоке. Более высокая скорость горения вызывает увеличение скорости движения газа перед зоной горения, что по существу переходит во взрыв. То есть быстрое горение генерирует перед зоной горения взрывную волны.

Можно представить другой способ инициирования реакций в горючей смеси, соответствующей более высокой скорости подвода энергии в

локальный объем системы, чем это было обеспечено подводом тепла от нагретого до температуры $\sim 2000^\circ\text{K}$. Предположим, что в той же среде водород + воздух помещена навеска индивидуального ВВ тротила. Подвергнем эту навеску действию мощного лазерного импульса и вызовем экзотермическую реакцию перегруппировки связей. В результате пройдет реакция с выделением энергии и в объеме занимаемой навеской тротила образуются газообразные продукты взрыва, давление в которых будет равно сотни тысяч атмосфер. Продукты взрыва тротила начнут расширяться и приведут в движение горючую смесь, находящуюся непосредственно перед расширяющимися продуктами взрыва тротила. Область горючей смеси охваченной движением будет возрастать и спереди она будет ограничена ударным фронтом. Движение ударного фронта сверхзвуковое и за ним температура, давление и плотность возрастают скачком. Так температура в ближней зоне будет определяться величиной $\sim 10\,000^\circ\text{K}$, давление ~ 650 атм., а скорость движения ударного фронта $\sim (6-7)$ км/сек. То есть мы получили очень мощный подвод энергии в первоначальную горючую систему в локальном объеме. Для сравнения отметим, что зона прогрева от накаливаемого тела движется со скоростью 1 м/с. При быстром и мощном подводе энергии в локальный объем нашей горючей системы в нем происходят экзотермические реакции, и скорость этих реакций намного выше, чем при зажигании накаливаемым телом, Так как температура и другие параметры среды при быстром подводе энергии намного выше. Более того эта скорость настолько высокая, что продукты реакции исходной газовой смеси ($\text{H}_2 + \text{воздух}$) сами при своем расширении генерируют ударную волну в слой, находящийся спереди и в этой волне, не давая отдельно ей затухнуть, возбуждается химическая экзотермическая реакция. Таким образом формируется стационарный процесс горения, распространяющийся со сверхзвуковой скоростью. Это детонация. Если навеска тротила, служащая в нашем опыте инициатором (возбудителем) детонации будет слишком малой, то зона повышенного давления продуктов взрыва тротила расширяется так быстро, что реакция в исходной смеси не успеет поддержать начальный импульс инициирования детонации не произойдет. Так для инициирования детонации в смеси $\text{H}_2 + \text{воздух}$ необходимо использовать навеску не менее 2х грамм тротила, а для смеси $\text{CH}_4 + \text{воздух}$ больше 30 кг тротила. Чувствительность к детонации определяется скоростью химических реакций происходящих в системе. Очевидно, что в случае с водородом эта скорость выше.

Рассмотренные различные варианты инициирования горения обеспечивают различие режимов протекания процесса, и эти режимы по существу отражают основные особенности горения и взрыва.

На практике горючая система заранее не готовится и не является однородной и гомогенной, как в рассмотренных выше случаях (H_2 +воздух). Часто реагенты тот же водород и воздух поступают в зону реакции отдельно, только в зоне реакции происходит их смешивание и реагирование. В этом случае к процессам теплопередачи, газодинамики и химического взаимодействия добавляется процесс массопереноса, который по своей скорости часто характеризуется теми же величинами, что и теплоперенос, а очень быстрого газодинамического обеспечения процесса смешения нет, поэтому в системах с плохим смешиванием компонентов детонация маловероятна.

Процессы горения, при которых общая скорость контролируется смешиванием компонентов, то есть диффузией, называется диффузионным. Пример диффузионного горения – это горения паров жидкости над поверхностью пролива, это горение твердых горючих материалов при пожаре и.т.д.

Условия возникновения и развития процессов горения и взрыва диктуют и методы борьбы с этими явлениями. Эти методы сводятся к системе мер, с помощью которых можно снизить скорость реакции, настолько, что горение не может существовать. В основном действует на 2 фактора, определяющих скорость реакции горения, на величину температуры и на концентрацию активных частиц, которые участвуют в реакциях разветвления.

Температуру снижают с помощью разбавления зоны горения инертными веществами с высокой теплоемкостью: тушение водой, CO_2 и.т.д. Концентрацию активных частиц уменьшают введением в систему специальных веществ, называемых ингибиторами, которые связывают активные радикалы или атомы, что сильно затягивает развитие процесса воспламенения.