



Державна служба України з надзвичайних ситуацій

Черкаський інститут пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля  
Національного університету цивільного захисту України

Єлагін Г. І., Тищенко Є. О., Алексєєв А. Г.,  
Нуянзін В. М., Майборода А. О.

# **ВИНИКНЕННЯ І РОЗВИТОК ГОРІННЯ ТА ВИБУХУ. ПРИПИНЕННЯ ГОРІННЯ**

***ПІДРУЧНИК***

**Черкаси 2020**

**ББК 38.96я7**  
**Є-47**

*Рекомендовано до друку методичною радою Черкаського інституту пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля НУЦЗ України, протокол № 1 від «22» вересня 2020 року*

**Рецензенти:**

**В. А. Ващенко** – доктор технічних наук, професор;

**С. В. Жартовський** – доктор технічних наук, професор.

Підручник призначено для курсантів та студентів денної та заочної форми навчання вищих навчальних закладів, що навчаються за галуззю знань 26 «Цивільна безпека». У підручнику наведено головні поняття дисципліни: поняття пожежі і горіння, які подаються в поєднанні з останніми науковими поглядами на будову речовин і процеси їх перетворення. У відповідності із затвердженою програмою обов'язкової навчальної дисципліни, детально розглянуто матеріальний і тепловий баланси процесу горіння, сучасні погляди на виникнення горіння, його розвиток і згасання. При цьому аналізується перебіг цих процесів для речовин різного агрегатного стану. Враховуючи, що у підручнику доцільно подавати інформації більше, ніж мінімально потрібно для засвоєння дисципліни, в окремому розділі наведено відомості про структуру, властивості і пожежну небезпеку найбільш поширених класів горючих речовин. Детально розібрано окремі типи пожеж, їх фізико-хімічні особливості і кількісні показники, що характеризують ці пожежі. При описі засобів гасіння пожеж пояснюється механізм їх дії і наводяться рекомендації з їх оптимального застосування для ліквідації пожеж певного типу.

У кожному розділі подаються приклади розрахунку основних кількісних величин, які характеризують процес горіння, як такий, і тип пожежі, у вигляді якої горіння реалізується.

Виникнення і розвиток горіння та вибуху. Припинення горіння. : підручник / [Г. І. Єлагін, Є. О. Тищенко, А. Г. Алексєєв, В. М. Нуянзін, А. О. Майборода] - Черкаси: Черкаський інститут пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля, НУЦЗ України 2020. – 434 с.

**ISBN:**

© Єлагін Г. І., Тищенко Є. О., Алексєєв А. Г.,

Нуянзін В.М., Майборода А.О. 2020

© ЧІПБ імені Героїв Чорнобиля НУЦЗ України, 2020

*Навчальне видання*

Єлагін Г. І., Тищенко Є. О., Алексєєв А. Г.,  
Нуянзін В. М., Майборода А. О.

# **ВИНИКНЕННЯ І РОЗВИТОК ГОРІННЯ ТА ВИБУХУ. ПРИПИНЕННЯ ГОРІННЯ**

*ПІДРУЧНИК*

Підписано до друку 22.09.2020  
Обл.-вид. арк. 19,22. Ум. друк. арк. 26,75.  
**Замовлення № .**  
ЧІПБ ім. Героїв Чорнобиля НУЦЗ України  
вул. Онопрієнка, 8, м. Черкаси, 18034

## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕДМОВА</b> .....	8
<b>РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕСІВ ГОРІННЯ ТА ВИБУХУ</b> .....	11
Тема 1.1. Основні поняття дисципліни «Виникнення і розвиток горіння та вибуху. Припинення горіння».....	11
1.1.1. Об'єкт уваги дисципліни .....	11
1.1.2. Поняття про пожежу, вогонь і горіння.....	11
1.1.3. Будова і класифікація хімічних речовин.....	13
Тема 1.2. Загальні відомості про процес горіння.....	17
1.2.1. Горіння як різновид хімічної реакції.....	17
1.2.2. Типи горіння .....	22
1.2.3. Структура полум'я; горючість речовин .....	26
Тема 1.3. Матеріальний баланс процесу горіння.....	32
1.3.1. Складання хімічних рівнянь процесу горіння .....	32
1.3.2. Розрахунок об'єму повітря, необхідного для спалювання речовини.....	34
1.3.3. Продукти згорання. Дим.....	39
Тема 1.4. Теплота згорання і її баланс.....	48
1.4.1. Закони термохімії. Теплота утворення і теплота згорання речовин .....	48
1.4.2. Розрахунок теплоти згорання індивідуальних речовин і їх сумішей.....	49
1.4.3. Температура горіння, її експериментальне та розрахункове визначення.....	52
<b>РОЗДІЛ 2. ВИНИКНЕННЯ ПРОЦЕСУ ГОРІННЯ</b> .....	60
Тема 2.1. Самозаймання горючих систем .....	60
2.1.1. Перебіг і швидкість реакцій горіння .....	60
2.1.2. Сучасні теорії виникнення і розвитку горіння.....	64
2.1.3. Теплова теорія самозаймання.....	65
Тема 2.2. Самозагорання горючих систем.....	75
2.2.1. Визначення процесів самонагрівання і температури самонагрівання .....	75
2.2.2. Теплове самозагорання речовин .....	77
2.2.3. Мікробіологічне самозагорання .....	80
2.2.4. Хімічне самозагорання.....	80
Тема 2.3. Вимушене запалювання горючих систем .....	83
2.3.1. Різниця між вимушеним запалюванням і самоспалахуванням. Види джерел запалювання .....	83
2.3.2. Теплова теорія і критичні умови загорання.....	84
2.3.3. Запалювання нагрітою поверхнею.....	87
2.3.4. Запалювання іскрами різного походження.....	91
<b>РОЗДІЛ 3. РОЗВИТОК ПРОЦЕСІВ ГОРІННЯ</b> .....	97
Тема 3.1. Горіння парогазових сумішей .....	97
3.1.1. Теорія горіння газових сумішей. Визначення основних понять.....	97
3.1.2. Розрахунок концентраційних меж поширення полум'я.....	106

3.1.3. Оцінка ступеню пожежо- та вибухонебезпечності парогазових систем.....	109
Тема 3.2. Випаровування та горіння рідин .....	120
3.2.1. Випаровування рідин .....	120
3.2.2. Визначення ступеня вибухонебезпечності рідин .....	126
3.2.3. Поширення полум'я по поверхні рідини .....	131
3.2.4. Вигорання рідин та їх сумішей .....	133
Тема 3.3. Горіння твердих речовин .....	141
3.3.1. Перетворення твердих речовин при нагріванні .....	141
3.3.2. Механізм горіння деревини і пластмас.....	142
3.3.3. Горіння металів.....	145
3.3.4. Поширення полум'я по поверхні твердих матеріалів.....	146
Тема 3.4. Горіння пилоповітряних сумішей .....	151
3.4.1. Властивості аерогелю та аерозолю.....	151
3.4.2. Горіння аерогелю. Тління. Подвійний вибух.....	154
3.4.3. Горіння аерозолю. Механізм теплопередачі.....	155
<b>РОЗДІЛ 4. ОЦІНКА ПОЖЕЖО- ТА ВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНОСТІ</b>	
<b>РЕЧОВИН І МАТЕРІАЛІВ .....</b>	<b>160</b>
Тема 4.1. Основи класифікації речовин за пожежо- та вибухонебезпечністю .....	160
4.1.1. Стандартні показники пожежо- та вибухонебезпечності речовин.....	160
4.1.2. Класифікація речовин за групами горючості.....	164
4.1.3. Методи розрахунку горючості речовин .....	164
4.1.4. Методи експериментального визначення горючості речовин .....	166
Тема 4.2. Основи будови, класифікації і номенклатури органічних речовин .....	169
4.2.1. Причини виділення органічної хімії у самостійну науку .....	169
4.2.2. Теорія хімічної будови О.М. Бутлерова .....	170
4.2.3. Явище ізомерії .....	173
4.2.4. Основи класифікації і номенклатури органічних сполук .....	173
Тема 4.3. Властивості та пожежна небезпека вуглеводнів .....	179
4.3.1. Насичені вуглеводні: гомологія, номенклатура, властивості, пожежна небезпечність, застосування.....	179
4.3.1.1. Визначення, номенклатура та ізомерія .....	180
4.3.1.2. Одержання насичених вуглеводнів.....	183
4.3.1.3. Фізичні властивості .....	183
4.3.1.4. Хімічні властивості.....	184
4.3.1.5. Окремі представники та їх застосування.....	185
4.3.2. Олефінові вуглеводні.....	187
4.3.2.1. Номенклатура, ізомерія, одержання.....	187
4.3.2.2. Фізичні властивості .....	190
4.3.2.3. Хімічні властивості.....	190
4.3.2.4. Окремі представники та їх застосування.....	192
4.3.3. Ацетиленові вуглеводні.....	193
4.3.3.1. Номенклатура, ізомерія, одержання.....	193
4.3.3.2. Фізичні властивості .....	194

4.3.3.3. Хімічні властивості.....	195
4.3.3.4. Окремі представники та їх використання.....	195
4.3.4. Ароматичні вуглеводні.....	196
4.3.4.1. Номенклатура, ізомерія, одержання.....	196
4.3.4.2. Фізичні властивості.....	197
4.3.4.3. Хімічні властивості.....	198
4.3.4.4. Окремі представники та їх застосування.....	199
4.3.5. Нафта, її добування, властивості, застосування.....	200
4.3.5.1. Загальні відомості.....	200
4.3.5.2. Фізичні властивості.....	201
4.3.5.3. Переробка нафти.....	202
Тема 4.4. Властивості, пожежна і токсична небезпека галогено- та азотовмісних сполук.....	204
4.4.1. Поняття про алкіл. Номенклатура та ізомерія галогеновмісних сполук.....	204
4.4.2. Фізичні та хімічні властивості галогеновмісних сполук. Токсична небезпечність галогеновмісних сполук та продуктів їх згорання. Окремі представники та їх застосування.....	205
4.4.3. Аміни.....	209
4.4.4. Естери нітратних кислот та нітросполуки.....	211
Тема 4.5. Властивості та пожежна небезпечність кисневмісних сполук.....	215
4.5.1. Ізомерія, номенклатура, властивості та небезпечність спиртів і фенолів.....	215
4.5.2. Поняття про альдегіди і кетони та їх небезпечність.....	222
4.5.3. Органічні кислоти.....	225
4.5.4. Похідні кислот і спиртів.....	227
Тема 4.6. Властивості, пожежна і токсична небезпечність елементоорганічних сполук.....	230
4.6.1. Загальні поняття про елементоорганічні сполуки.....	230
4.6.2. Фосфорорганічні сполуки.....	231
4.6.3. Силіційорганічні продукти.....	232
4.6.4. Металоорганічні сполуки.....	235
Тема 4.7. Основні відомості про полімери.....	238
4.7.1. Поняття про мономери, полімери, поліконденсати.....	238
4.7.2. Високомолекулярні лінійні речовини та їх використання.....	240
4.7.3. Утворення кополімерів, розгалужених полімерів, тримірних (зшитих) структур. Вулканізація.....	243
4.7.4. Особливості горіння полімерів різних типів.....	247
Тема 4.8. Властивості, пожежна і токсична небезпека речовин, що застосовуються в сільському господарстві.....	250
4.8.1. Класифікація речовин, що застосовуються в сільському господарстві.....	250
4.8.2. Властивості, пожежна та токсична небезпечність пестицидних препаратів.....	252
4.8.3. Властивості та пожежна небезпека добрив.....	255

<b>РОЗДІЛ 5. ПОЖЕЖА ТА ЇЇ РОЗВИТОК</b> .....	258
Тема 5.1. Параметри розвитку пожежі.....	258
5.1.1. Класифікація пожеж.....	258
5.1.2. Пожежне навантаження і пожежна навантага .....	260
5.1.3. Основні параметри, які характеризують розвиток пожежі. Поняття про динаміку пожеж.....	263
5.1.4. Зони пожежі .....	265
Тема 5.2. Особливості розвитку пожеж на відкритих просторах і в огороженні .....	268
5.2.1. Пожежі на відкритих просторах.....	268
5.2.1.1. Пожежі класів В та С на свердловинах.....	268
5.2.1.2. Пожежі класу В у резервуарах з горючими рідинами і при розливі горючих рідин.....	276
5.2.1.3. Пожежі на відкритих просторах класу А .....	278
5.2.2. Пожежі в огороженні (внутрішні пожежі).....	281
<b>РОЗДІЛ 6. ВИБУХ ТА ВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНІ РЕЧОВИНИ</b> .....	295
Тема 6.1. Теорія теплового вибуху .....	295
6.1.1. Особливості вибухових реакцій .....	295
6.1.2. Розгалужені ланцюгові реакції.....	297
6.1.3. Умови теплового вибуху.....	301
Тема 6.2. Газодинаміка горіння газових сумішей в закритих судинах.....	304
6.2.1. Гідродинамічна нестійкість полум'я .....	304
6.2.2. Прискорення полум'я та виникнення детонаційних хвиль.....	307
Тема 6.3. Вибухові речовини.....	313
6.3.1. Класифікація вибухових речовин .....	313
6.3.2. Класифікація горючих речовин, здатних вибухати в суміші з повітрям.....	316
6.3.3. Характеристики та властивості вибухових речовин .....	317
6.3.4. Хімічні процеси вибухового перетворення речовин .....	321
Тема 6.4. Розрахунок характеристик вибуху .....	324
6.4.1. Розрахунок температури та тиску вибуху .....	324
6.4.2. Розрахунок теплоти, температури та тиску вибуху вибухових речовин .....	325
6.4.3. Розрахунок надлишкового тиску вибуху газо- та пароповітряної суміші у приміщенні .....	328
6.4.4. Розрахунок тротилового еквіваленту вибуху і безпечної відстані внаслідок дії ударних хвиль .....	331
6.4.5. Тиск при вибуху пилу .....	332
<b>РОЗДІЛ 7. ЗАПОБІГАННЯ ГОРІННЮ І ВИБУХУ ТА ПРИПИНЕННЯ ГОРІННЯ</b> .....	336
Тема 7.1. Теплова теорія затухання та граничні явища при пожежі та вибуху .....	336
7.1.1. Припинення горіння та попередження вибуху як вилучення однієї зі складових горіння і граничні параметри процесів горіння та вибуху .....	336
7.1.2. Теплова теорія затухання .....	338
7.1.3. Розрахунок граничних параметрів горіння .....	340

Тема 7.2. Способи запобігання горінню і вибуху та способи припинення горіння. Вогнегасні речовини .....	345
7.2.1. Способи попередження горіння і вибуху та способи припинення горіння .....	345
7.2.2. Вогнегасні речовини і їх класифікація .....	346
7.3. Охолоджуючі вогнегасні речовини .....	349
Тема 7.4. Припинення горіння ізоляцією .....	354
7.4.1. Хімічні і повітряно-механічні піни.....	354
7.4.2. Параметри, якими характеризують вогнегасну здатність пін .....	356
7.4.3. Вибір оптимального типу піни при гасінні конкретної пожежі.....	360
Тема 7.5. Припинення горіння флегматизацією .....	363
7.5.1. Фізико-хімічний механізм припинення горіння флегматизацією .....	363
7.5.2. Властивості флегматизуючих вогнегасних речовин .....	364
7.5.3. Застосування методів флегматизації горючих сумішей.....	368
Тема 7.6. Припинення горіння методами інгібування .....	370
7.6.1. Фізико-хімічний механізм припинення горіння інгібіторами.....	370
7.6.2. Припинення горіння галогеновуглеводнями .....	371
7.6.3. Припинення горіння вогнегасними порошками.....	377
Тема 7.7. Комбінування вогнегасних речовин і вибір оптимальної вогнегасної речовини для гасіння конкретної пожежі.....	381
7.7.1. Способи комбінування вогнегасних речовин .....	381
7.7.2. Аерозольутворювальні суміші .....	382
7.7.3. Вибір оптимальної вогнегасної речовини при гасінні конкретної пожежі.....	384
ДОДАТКИ .....	391



## ПЕРЕДМОВА

Підручник «Виникнення і розвиток горіння та вибуху. Припинення горіння» підготовлено відповідно до програми підготовки здобувачів вищої освіти галузі знань 26 «Цивільна безпека».

В основу підручника покладено курс лекцій, який читається з дисципліни «Теорії розвитку і припинення горіння» та «Теорія горіння і вибуху» в інституті пожежної безпеки ім. Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України.

Це одні з найважливіших дисциплін, які вивчаються майбутніми фахівцями з цивільної безпеки. Саме в рамках цієї дисципліни вивчаються процеси, що лежать в основі такого явища, як пожежа. Отже, саме теоретичний розгляд питань виникнення, розвитку і припинення горіння становлять предмет даної дисципліни.

Зважаючи на те, що будова атома, хімічний зв'язок між атомами, поняття про хімічну реакцію і методи складання і запису рівнянь хімічних реакцій повинні засвоюватися при вивченні дисципліни «хімія», в даному підручнику вони наведені лише настільки, наскільки це необхідно для розуміння їх специфіки застосування в хімії горіння.

Горючі речовини – це здебільшого речовини органічні. Тому автори вважали доцільним включити в підручник відомості про властивості і небезпечність основних класів органічних речовин. Саме на прикладі окремих представників органічних речовин і розглядаються питання матеріального та теплового обміну при горінні взагалі і при пожежах різного класу зокрема.

При підготовці даної підручника важливими було визнано три чинники.

По-перше, матеріал викладено у певній послідовності, так, щоб у кожному розділі не лишалося питань, які б не були детально розглянуті в цьому розділі, або на які б не було посилань на положення, розглянуті в розділах попередніх.

По-друге, було збережено певний зв'язок, певну стандартизацію понять і методологічних підходів із поняттями і підходами, які засвоювалися поколіннями спеціалістів пожежної безпеки, підготовлених Московською вищою інженерною пожежно-технічною школою МВС колишнього СРСР та Харківським інститутом пожежної безпеки і які наводилися в посібнику, виданому ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля у 2005 році. Перелік використаних першоджерел наведено у списках літератури, рекомендованої для поглибленого вивчення кожної теми.

По-третє, необхідно було врахувати вимоги затвердженого у 2007 році ДСТУ 2272:2006 «Пожежна безпека. Терміни та визначення основних понять».

Даний підручник здебільшого призначено для підготовки бакалаврів та магістрів пожежної безпеки. Тому з метою скорочення об'єму деякі теоретичні висновки й апроксимаційні формули наведені без детальної процедури їх доведення.

Курс «Теорії виникнення і розвитку горіння та вибуху» подано у 7 розділах, які розташовано за принципом «від простішого до складнішого».

*У першому розділі* розглядаються основні поняття дисципліни, яка вивчається, а також наводяться загальні відомості про процес горіння, його матеріальний і тепловий баланс.

*Другий розділ* – фізико-хімічні механізми виникнення горіння при вимушеному загорянні і при самозагорянні.

*У третьому розділі* наводяться відомості про особливості горіння матеріалів різного агрегатного стану.

*Четвертий розділ* містить відомості про будову конкретних горючих речовин, їх класифікацію і зв'язок будови речовини з її властивостями, насамперед властивостями з огляду на пожежну небезпечність.

*У п'ятому розділі* розглянуто класифікацію пожеж параметри, які їх характеризують, і особливості розвитку цих пожеж в конкретних умовах.

*Шостий розділі* присвячено вибухам і вибуховим речовинам. В цьому розділі розглядаються вибухи, що виникли в результаті кінетичного горіння горючих газів та парів, вибухи, спричинені розкладом індивідуальних вибухових речовин, і вибухи сумішевих матеріалів. Надано класифікацію і характеристику найбільш поширених вибухових речовин.

*І в сьомому, останньому, розділі* розбираються фізико-хімічні засади припинення горіння і фізико-хімічні механізми дії вогнегасних речовин, які лежать в основі методів профілактики пожежі і гасіння її.

Кожен розділ складається з окремих тем, в яких виділено найбільш важливі питання. Розгляд кожного питання, як і розгляд всієї теми, закінчується стислим висновком, що дозволяє перевірити ступінь засвоєння питання і ступінь засвоєння теми взагалі.

У додатках до підручника наведено необхідні при вивченні даного курсу основні формули (без розшифрування позначень, яке подається в основних розділах), а також таблиці з константами речовин і константами апроксимаційних формул, необхідними для розрахунків за методиками, алгоритми яких розбираються у тексті підручника.

Розділи I, IV та VI підручника написані кандидатом хімічних наук, старшим науковим співробітником Георгієм ЄЛАГІНИМ; розділ II – кандидатом технічних наук Віталієм НУЯНЗІНИМ; розділ III – кандидатом технічних наук, професором Олександром ТИЩЕНКОМ, розділ V – кандидатом педагогічних наук, доцентом Артемом МАЙБОРОДОЮ, розділ VI – кандидатом хімічних наук, доцентом Анатолієм АЛЕКСЕЄВИМ.

## **РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕСІВ ГОРІННЯ ТА ВИБУХУ**

### **Тема 1.1. Основні поняття дисципліни «Виникнення і розвиток горіння та вибуху. Припинення горіння»**

#### **1.1.1. Об'єкт уваги дисципліни**

З наведеного у передмові переліку розділів можна зробити висновок про об'єкт уваги дисципліни, зв'язок з об'єктом уваги загальної хімії і місце дисципліни «Виникнення і розвиток горіння та вибуху. Припинення горіння» серед інших наук.

Що є об'єктом уваги загальної хімії? По-перше, будова всіх існуючих речовин. По-друге, всі фізичні і хімічні властивості цих речовин. І останнє, – всі процеси, які відбуваються при взаємодії між речовинами.

Теорія розвитку і припинення горіння за об'єкт своєї уваги вважає будову тільки тих речовин, які здатні горіти або підтримувати горіння. Властивості речовин теж вивчаються тільки під кутом зору сприяння горінню або вибуху. Тобто, основною властивістю вважається ступінь пожежо-вибухо-небезпечності. З процесів же взаємодії між речовинами вивчається насамперед лише один – процес окисно-відновних перетворень. Власне, навіть не весь процес цих перетворень, а тільки ті його різновиди, які називається горінням та вибухом.

Як основу, як базу, дисципліна використовує той багаж, що накопичили фундаментальні науки: математика, фізика і, найбільшою мірою, хімія (загальна хімія, органічна, фізична, хімічна термодинаміка).

У свою чергу, Теорія розвитку і припинення горіння є основою, науковим підґрунтям для таких курсів, як «Пожежна тактика», «Пожежна техніка», «Пожежна профілактика» та «Теорія пожежо-вибухонебезпечності» в усіх їх напрямках: у технологічних процесах, у будівництві, в електроустаткуванні, тощо.

#### **1.1.2. Поняття про пожежу, вогонь і горіння**

Теорія «виникнення і розвитку горіння та вибуху. Припинення горіння» вивчає вогонь, горіння, вибух і все, що з ними пов'язане.

Якщо не вимагати точних визначень, то про горіння знає кожна людина. І чим більше розвинена цивілізація, тим більше і тим різноманітніше застосування процесів горіння. Від перших вогнищ, які захищали від хижаків і холоду і допомагали розширити продовольчу базу, до ТЕЦ, двигунів внутрішнього згорання і космічних кораблів.

Але, на жаль, як це часто буває, при необережному поводженні найліпший друг може обернутися найлютішим ворогом. Разом із вогнем – добрим помічником – існує інший вогонь, вогонь-пожежа, який призводить до загибелі людей, завдає болю і матеріальних втрат.

З таким вогнем, вогнем-ворогом, треба боротися. На передовій лінії цієї боротьби – спеціалісти з пожежної безпеки. Спеціалісти, які повинні добре знати свого ворога: його звички, його сильні і слабкі сторони. Отже, саме набуття таких знань, вивчення такого явища, як пожежа, вивчення процесу горіння, що лежить в основі пожежі, і становлять зміст курсу «Теорія виникнення і розвитку горіння та вибуху» Основні визначення і терміни наводяться згідно з державним стандартом України ДСТУ 2272:2006 «Пожежна безпека. Терміни та визначення основних понять». (Київ, Держстандарт України, 2007 рік).

Відтак, що таке пожежа, що таке вогонь і що таке горіння?

Пожежею називається позарегламентний процес знищування або пошкодження вогнем майна, під час якого виникають чинники, небезпечні для живих істот і довкілля.

Таким чином, пожежа – це насамперед вогонь.

А що таке вогонь?

Це об'ємна мінлива композиція розжарених речовин, які перебувають у процесі горіння.

А що таке горіння?

Горіння – це екзотермічний процес, який охоплює окисно-відновні перетворення речовин і (або) матеріалів і характеризується наявністю летких продуктів і (або) світлового випромінювання.

Ознаками горіння є теплове, світлове, ультрафіолетове випромінювання, наявність диму, погіршення складу газового середовища та підвищення його температури.

Складовими процесу горіння є горючий матеріал, окисник і джерело запалювання. Звичайно ці складові представляють у схемі класичного трикутника.

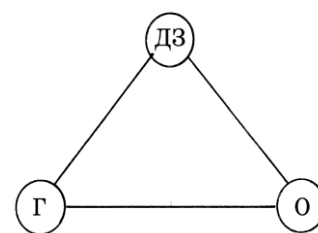


Рис. 1.1. – Класичний трикутник пожежі

### Висновок із питання 1.1.2

Пожежа – це, насамперед, процес знищення або пошкодження майна вогнем, вогонь – це композиція розжарених речовин, які перебувають у процесі горіння, а горіння – це екзотермічний процес, який охоплює окисно-відновні перетворення речовин і (або) матеріалів.

### 1.1.3. Будова і класифікація хімічних речовин

Як видно з висновку до попереднього питання, основні терміни теорії горіння мають генетичний зв'язок перш за все з хімічними дисциплінами, з хімією: екзотермічний, процес, речовина. Тому основні, найбільш важливі поняття автори вважають за потрібне нагадати.

Що таке речовина? За додатком до ДСТУ 2272:2006, речовина – це окремий вид речовинної матерії з певними хімічними властивостями. Згідно із сучасними уявленнями, речовина визначається трьома ознаками:

1. Займає частину простору.

2. Має масу спокою.

3. Побудована з елементарних частинок, що утримуються в рівноважному стані за рахунок сил притягування та відштовхування.

Сучасна наука вважає, що будь-яку речовину побудовано з молекул, атомів або іонів. І просту речовину, і складну. Інакше кажучи, речовина складається з атомів, іонів або молекул одного виду.

Простою речовиною називається речовина, утворена атомами одного елемента.

Складною речовиною (хімічною сполукою) називається речовина, утворена атомами різних елементів.

Складна речовина обов'язково складається з молекул.

Проста – може складатися з молекул, а може – і безпосередньо з атомів.

Маса атома складається з маси його протонів і нейтронів. У фізиці елементарних частинок враховують і маси електрона,  $\gamma$ -мезонів,  $\pi$ -мезонів і інше. В хімії ж – тільки масу протонів і масу нейтронів. Вимірюють їх в атомних одиницях маси. Для переходу до реальних мас і об'ємів хіміки всіх галузей застосовують свої одиниці, кратні вуглецевим. Зокрема, хімічна термодинаміка оперує поняттям «моль». Моль – це кількість речовини, що містить стільки ж частинок (атомів, молекул, іонів, електронів), скільки міститься атомів у 12 г вуглецю, тобто кількість речовини, що містить  $6,02 \times 10^{23}$  частинок. Практично, моль – це маса речовини в грамах, що чисельно дорівнює відповідно молекулярній або атомній масі речовини в атомних одиницях маси.

Спеціальна хімія і теорія розвитку і припинення горіння застосовують такі поняття, як кілограм-моль та кілограм-атом.

Кілограм-атомом, або кілограм-молем, називають масу речовини в кілограмах, що чисельно дорівнює відповідно атомній або молекулярній масі речовини.

Ясно, що кг-атом або кг-моль складаються з такої кількості атомів або молекул, у скільки разів кг більший за вуглецеву одиницю.

В кожних кг-атомі або кг-молекулі міститься  $6,02 \times 10^{26}$  атомів або молекул. Останнє число – то є число Авогадро. І число Авогадро, і закон Авогадро широко використовуються в теорії горіння. Закон Авогадро наголошує: «В рівних об'ємах різних ідеальних газів міститься однакова кількість молекул». Для нас найважливішим є перший наслідок із цього закону: «За однакових умов однакова кількість кг-молів ідеального газу займає однаковий об'єм». За нормальних умов 1 кг-моль ідеального газу займає об'єм  $22,4 \text{ м}^3$ .

Які умови називаються нормальними? Це температура в  $0^\circ\text{C}$  і тиск в 1 атм, тобто в 760 мм рт. ст., або в 101,325 кПа.

Знаючи, який газ горить або який утворюється при згорянні, завжди можна вирахувати, який об'єм цей газ займає.

Горючі речовини можуть бути простими і складними Прості речовини обговорювати немає потреби. Інша річ – складні. Складні речовини поділяють на неорганічні та органічні. Нас більше цікавлять органічні, оскільки, за винятком деяких, складні неорганічні речовини пожежної небезпеки, як правило, не становлять. Інша справа – сполуки органічні.

Органічними прийнято називати сполуки карбону, за винятком найпростіших із них (чадного газу  $\text{CO}$ , вуглекислого газу  $\text{CO}_2$ , карбонної кислоти  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , солей цієї кислоти – карбонатів і бікарбонатів, карбідів металів).

Пожежним доводиться мати справу і з простими і зі складними речовинами.

По-перше, це чисті прості речовини (водень, кисень, хлор, графіт і інші). Деякі з них можуть становити пожежо- та вибухонебезпечність.

По-друге, чисті складні неорганічні речовини, з яких небагато речовин, що небезпечні безпосередньо (таких, як карбід кальцію), але достатня кількість тих, що здатні підтримувати горіння ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  і под.).

По-третє, чисті органічні речовини (гексан, метан, бензол, ацетон і безліч інших). Це те, що становить основну небезпеку і, зрозуміло, є об'єктом підвищеної уваги.

Четверта група – суміші речовин. Це матеріали, які не мають певної хімічної формули і для яких визначають лише їх кількісний хімічний склад за елементами: скільки там карбону, гідрогену, нітрогену, сульфуру та ін. Саме такими є найбільш поширені горючі речовини – деревина, тканина, папір, полімерні композиції.

Крім загальнохімічної класифікації речовин, науки, що вивчають пожежу, вводять і свою. Перш за все з огляду на їх пожежну небезпечність. Що ж таке пожежна небезпечність речовин? Насамперед, що таке пожежна небезпека об'єкта взагалі?

Пожежна небезпека об'єкта – це сукупність чинників, які зумовлюють можливість виникнення і (або) розвитку пожежі на об'єкті.

А тепер про пожежну небезпечність речовин. Пожежна небезпечність (речовини), (матеріалу) – це сукупність показників, що кількісно характеризують властивості (речовини), (матеріалу), які можуть бути чинниками пожежної небезпеки об'єкта. За цією здатністю сприяти виникненню і поширенню горіння серед речовин (та матеріалів) виділяють, перш за все, горючі речовини (горючі матеріали).

А що ж таке горіння?

Як декларується в ДСТУ 2272:2006, горіння – це екзотермічний процес, який охоплює окисно-відновні перетворення речовин і (або) матеріалів характеризується наявністю летких продуктів і (або) світлового випромінювання. Ознаками горіння є теплове, світлове, ультрафіолетове випромінювання, наявність диму, погіршення складу газового середовища та підвищення його температури.

Горюча речовина (горючий матеріал) – це речовина (матеріал), здатна (здатний) до участі у горінні в якості відновника.

Негорючий – це матеріал (речовина), не здатний підтримувати горіння при визначених умовах випробувань. Негорючість не є ознакою, яка визначає пожежонебезпечність. Серед негорючих речовин досить таких, що вимагають нашої уваги. Як приклад можна назвати окисники: перманганати, нітрати, нітратну кислоту й інші, які самі не горять, але здатні підтримувати горіння, або речовини, що виділяють горючі продукти при реакції з водою: карбід кальцію, металевий натрій і под.

Світовим досвідом створено цілу систему оцінки пожежної небезпеки, для кожної речовини визначається комплекс показників: температура займання і температура самозаймання, температура спалахування, самоспалахування, спалаху, концентраційні і температурні межі поширення полум'я і багато інших. Про більшість із них ми повинні знати: і до якого агрегатного стану показник відноситься, і як його розрахувати теоретично, і як визначити експериментально.

### *Висновок із питання 1.1.3*

Усі речовини побудовано з молекул і атомів. Атом складається з позитивно зарядженого ядра і негативно заряджених електронів, що обертаються навколо нього. Загальна кількість протонів (або електронів) в атомі визначає протонне число і порядковий номер елемента в таблиці Менделєєва, а кількість електронів на зовнішньому енергетичному рівні – валентність елемента.

Залежно від того, з яких частинок побудовано речовини, їх поділяють на прості та складні. І прості, і складні речовини можуть бути горючими і негорючими. Негорючість речовини не є прямою ознакою її пожежонебезпечності.



### *Висновок із теми 1.1*

Курс «Теорія виникнення і розвитку горіння та вибуху» дає знання, необхідні для свідомої боротьби з пожежами та їх наслідками. Ці знання складаються зі знань про будову пожежонебезпечних речовин, їх властивості, а також параметри, що характеризують процес горіння.

### *Контрольні питання до теми 1.1*

1. Який зв'язок існує між поняттями «пожежа», вогонь і «горіння»? Яке з цих понять є ширшим?
2. Як пов'язані між собою поняття «атом» і «молекула»?
3. У порожній ємності при нормальних умовах міститься 5,6 л азоту. Враховуючи закон Авогадро, треба визначити, яку масу має така кількість азоту.
4. Який об'єм буде займати така ж кількість азоту при тиску 380 мм рт. ст. і температурі 546 К?
5. Враховуючи закон Авогадро, визначити питому густину азоту при нормальних умовах.

### *Література для поглибленого вивчення матеріалу даної теми*

1. ДСТУ 2272:2006 «Пожежна безпека. Терміни та визначення основних понять». – Київ: Держспоживстандарт України, 2007.
2. Абдурагимов И.М., Андросов А.С., Исаева Л.К., Крылов Е.В. Процессы горения: Учебное пособие. – М.: Высшая инженерно-техническая школа МВД СССР, 1984. – 268 с.
3. Абдурагимов И.М., Говоров В.Ю., Макаров В.Е. Физико-химические основы развития и тушения пожаров: Учебное пособие. – М.: Высшая инженерно-техническая школа МВД СССР, 1980. – 256 с.
4. Демидов П.Г., Саушев В.С. Горение и свойства горючих веществ: Учебное пособие. – М.: Высшая инженерно-техническая школа МВД СССР, 1975. – 280 с.
5. Демидов П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П. Горение и свойства горючих веществ: Учебное пособие. – М.: Химия, 1981. – 272 с.
6. Пожарная безопасность. Взрывобезопасность. Справочник под ред. Баратова А.Н. – М.: Химия, 1987. – 272 с.
7. Т.В. Магльована, Г.И.Елагин: Химические основы развития и тушения пожаров. – Черкаси 2018 – 225 с.
8. Г.І. Єлагін, М.Г. Шкарабура, М.А. Кришталь, О.М. Тищенко. Основи теорії розвитку та припинення горіння. – Черкаси 2001 – 447 с.
9. О.В. Тарахно. Теоретичні основи пожежовибухонебезпеки. - Харків: АЦЗУ, 2006 – 395 с.

## Тема 1.2. Загальні відомості про процес горіння

### 1.2.1. Горіння як різновид хімічної реакції

В рамках попередньої теми ми розглянули, з яких елементів побудовано всі речовини. Тепер давайте розберемося, як вони побудовані. Про валентність вже говорилося. Гідроген – одновалентний, кисень – двовалентний, карбон має валентність II або IV і т. д. А чим це пояснюється? Чому гідроген має валентність саме 1, а не, скажімо, IV? З курсу загальної хімії відомо, що електрони обертаються навколо ядра не по будь-яких, а по визначених орбіталях, із «квантованим» запасом енергії. При цьому на першому енергетичному рівні кожного атома може розміститися два електрони, на другому – 8, на третьому – 18 і т. д. Ці числа – 2, 8, 18 та ще нуль – вказують на стійкість заповненого електронного шару, на енергетичну вигідність. Саме такі електронні шари мають атоми інертних газів: гелій – 2 електрони на зовнішньому (єдиному для цього елемента) енергетичному рівні, неон – 8 електронів на зовнішньому енергетичному рівні і т. д. Решта – 1, 5, 7, 16 і т. д. кількість електронів на зовнішній орбіталі, у зовнішньому електронному шарі – невигідні, і кожен атом намагається створити з іншим атомом таку сполуку, щоб зовнішній енергетичний рівень був стійким, щоб на ньому було або 0, або 2, або 8, або 18 електронів. Атом літію має на цьому рівні 1 електрон, атом флюору – 7.

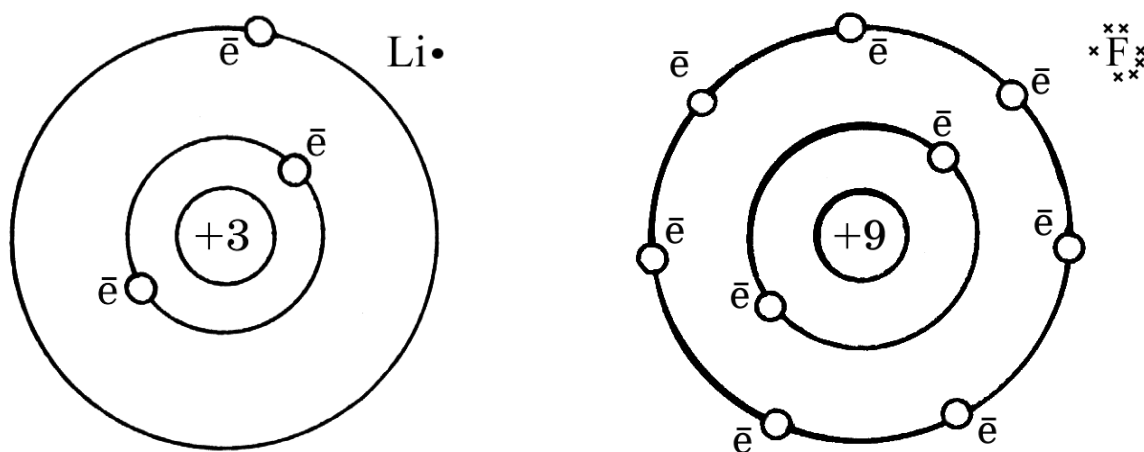
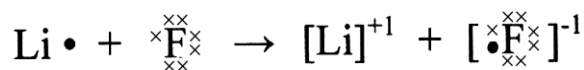
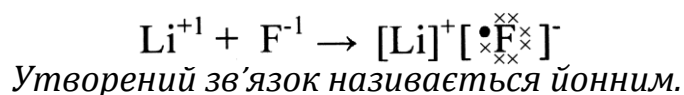


Рис. 1.2. – Будова зовнішніх електронних шарів атома літію і атома флюору

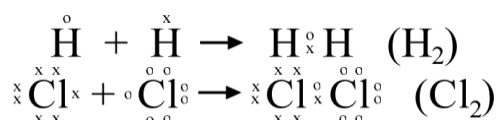
При зіткненні цих атомів проходить перерозподіл електронів. Для того, щоб зовнішні орбіталі обох були стійкими, енергетично найбільш вигідним є такий перерозподіл, при якому атом літію віддає свій електрон атому флюору:



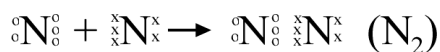
Обидва атоми тепер мають стійкі орбіталі. Але є ще один наслідок такої передачі. В атомі літію заряд ядра був скомпенсований електроном, що обертався навколо нього. Атом у цілому був електронейтральним. А тепер кількість позитивних зарядів перевищує кількість негативних. Лишився позитивний іон – катіон літію. З другого боку, атом флюору теж був електронейтральним, а тепер електронів на орбіталях міститься на один більше, ніж протонів у ядрі, електронегативних зарядів на один більше, ніж електропозитивних. Це означає, що частинка перетворилася в негативно-заряджену. Маємо негативно-заряджений іон – аніон. Оскільки позитивний і негативний заряди притягуються один до одного, процес завершується утворенням між аніоном та катіоном електричного зв'язку.



Але таке буває, коли зіштовхуються атоми, що суттєво відрізняються властивостями, коли один дуже схильний віддати, а другий дуже схильний забрати електрони. Інший випадок виникає, коли зіштовхуються два зовсім однакових атоми або таких, що мало відрізняються. Тут загальний запас енергії у системі зменшується, коли частина електронів стає спільною. Наприклад:



Тепер кожен атом має на зовнішній орбіталі стійку комбінацію електронів: наприклад 2 – як у молекулі водню, або 8 – як у молекулі хлору. Усупільнювати атоми можуть не по одній, а по дві і навіть по три електронних пари:



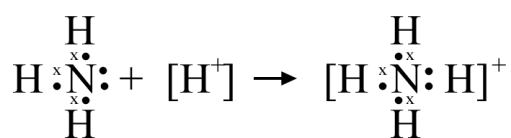
Зв'язок, що утворюється шляхом усупільнення електронів, називається ковалентним.

У тому випадку, коли атоми є абсолютно однаковими, найбільша густина ймовірності перебування електронної хмари припадає точно на середину відстані між ядрами цих атомів. Таким чином, центри позитивного і негативного зарядів співпадають, дипольний момент молекули в цілому дорівнює нулю і зв'язок – неполярний. Його можна розглядати, як крайній випадок зв'язку, створеного парою електронів, які належали різним атомам.

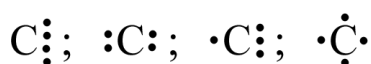
Йонний зв'язок можна розглядати як протилежний крайній випадок, коли густина ймовірності перебування електронної хмари максимально зсунута до одного з атомів – учасників зв'язку. Настільки, що аніон – атом, який захопив «чужий» електрон, має змогу віддалитися від катіона – від атома, який віддав свій електрон, і утворити зв'язок з іншим катіоном. Отже, центр негативних зарядів відносно центра зарядів позитивних максимально зсунутий до атома, який захопив «чужий» електрон.

Якщо ж атоми, між якими утворюється зв'язок, відрізняються один від одного, але не настільки, щоб утворився йонний зв'язок, виникає проміжний варіант – полярний ковалентний зв'язок. Густина ймовірності перебування електронної хмари зсунута ближче до одного з атомів, того, що сильніше притягує електрони; але, в той же час, валентна пара електронів забезпечує і стабільність електронного шару того атома, який притягує цю пару з меншою силою. Атоми зв'язані між собою достатньо міцно, але центри негативного і позитивного зарядів не співпадають, молекула має певний дипольний момент.

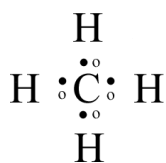
Окремим типом зв'язку є зв'язок донорно-акцепторний. Цей зв'язок виникає, коли один з учасників зіткнення (його називають акцептор) має вільну орбіталь, а інший (його називають донор) має пару електронів, яка може використати таку орбіталь. Наприклад, атом нітрогену має на зовнішньому енергетичному рівні п'ять електронів; у молекулі амоніаку три з них задіяні на зв'язок з атомами гідрогену, а два – ні. При зустрічі з катіоном гідрогену, який має вільну орбіталь, утворюється нова частинка – катіон амонію. Ця частинка має чотири пари електронів, які використовують чотири орбіталі атома нітрогену й орбіталі чотирьох атомів гідрогену:



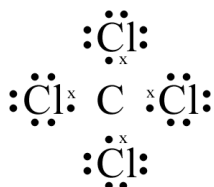
Одним із найсуттєвіших для нас є атом карбону С. На зовнішньому енергетичному рівні цього атома перебувають чотири електрони. Зображати їх можна як завгодно:



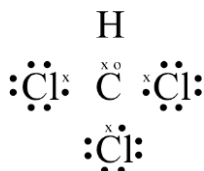
Важливо, що їх чотири і валентність карбону, отже, чотири. З гідрогеном карбон утворює метан  $\text{CH}_4$ , при цьому густина ймовірності перебування електронної хмари зсунута ближче до ядра атома карбону:



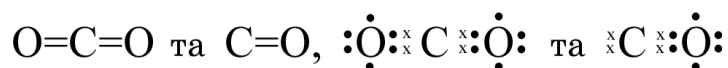
з хлором може утворитися карбон тетрахлорид (чотирихлористий вуглець)  $\text{CCl}_4$ :



а може, припустимо, хлороформ:  $\text{CHCl}_3$ :



При пожежах вуглець утворює сполуки карбону з киснем. При повному згорянні вуглець дає вуглекислий газ  $\text{CO}_2$ , при неповному – чадний газ  $\text{CO}$ :



При хімічних реакціях проходить перерозподіл електронів, які або повністю переходять від одних атомів до інших, або потрапляють у нове спільне володіння, зі зміною відстані від того чи іншого атома.

*Рушійною силою кожної хімічної реакції є намагання хімічних елементів створити енергетично вигідну зовнішню електронну оболонку.*

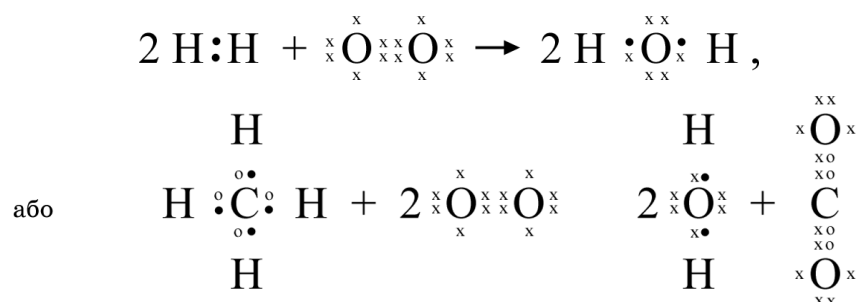
Процес горіння – це реалізація однієї з хімічних реакцій, реакції окиснення – відновлення.

Атоми або речовини, які приєднують електрони, віднімають електрони, називаються окисниками, або акцепторами. При цьому не має значення: забирають вони електрони зовсім, з утворенням іонного зв'язку, як, наприклад, у випадку з  $\text{LiF}$ , чи забирають їх для спільного користування, притягуючи ближче до себе, так, як у випадку утворення того ж чадного газу ( $\text{CO}$ ).

Атоми або речовини, які віддають електрони, називаються відновниками, або донорами. При цьому вони можуть повністю віддати один або декілька електронів або тільки надати їх у спільне

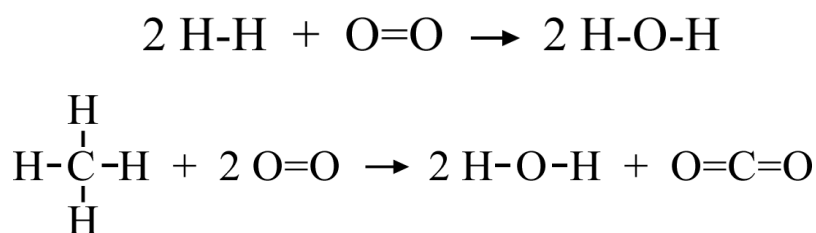
користування, але так, що ближче ті електрони будуть до іншого атома.

За винятком деяких випадків, горіння на пожежі – це окиснення відновників киснем повітря. Відновниками виступають здебільшого органічні речовини або суміші органічних речовин (деревина, бензин, спирт), але можуть горіти і метали (натрій, магній, алюміній, та, власне, будь-який метал) і деякі інші прості речовини (сірка, фосфор і под.). Наприклад:




Схеми з умовним позначенням електронів наводилися тільки для того, щоб було більш зрозуміло, як іде перебудова електронних шарів, зокрема при реакціях горіння.

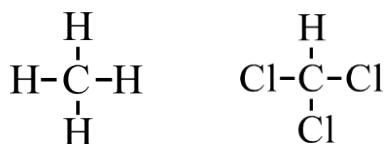
Для тих, хто зрозумів як електрони переходять від одного атома до іншого або як вони усупільнюються, існує простіший спосіб написання рівнянь реакцій, із застосуванням так званих структурних формул. У таких формулах кожна пара електронів зображується довгою рисою, яка з'єднує атоми в молекули; кожен неспарений електрон зображується короткою рисою. Отже, реакції, рівняння яких щойно наводилися, можна написати таким чином:



Риски можна направляти у будь-який бік. Важливо, щоб їх кількість відповідала валентності атома у даній сполуці.

Біля атома гідрогену не може бути більше однієї риски; гідроген, так би мовити, однорукий. Від атома оксигену може відходити тільки дві риски. Не може бути одна, не може бути три чи чотири, тільки дві, у будь-який бік, але тільки дві: -O-, =O, O=,  і т. д.

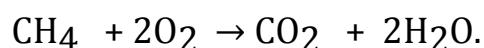
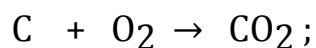
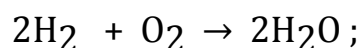
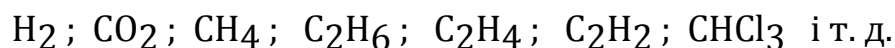
Від карбону – дві (наприклад, чадний газ  $\text{C}=\text{O}$ ) або чотири: вуглекислий газ ( $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ), ацетилен ( $\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{H}$ ),



метан, хлороформ.

Можна написати Н-О-Н, можна  $\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\cdot}{\text{O}}}$ , можна  $\overset{\text{H}}{\underset{\cdot}{\text{O}}}$ , але ні в якому разі не Н-Н-О і не О-Н-Н.

Нарешті, засвоївши, як перерозподіляються електрони і як пишуться структурні формули, можна записувати хімічні реакції ще простіше, тільки з так званими валовими формулами, в яких вже немає ніяких рисок, а є тільки цифри, що вказують кількість атомів даного елемента у даній молекулі і кількість молекул такого виду, які беруть участь у даній реакції:



Цифру знизу справа, що вказує на кількість атомів даного елемента у молекулі, називають індексом. Цифру перед молекулою (або атомом), яка вказує, скільки молекул такого типу бере участь у даній хімічній реакції, називають стехіометричним коефіцієнтом. Якщо індекс, або стехіометричний коефіцієнт дорівнюють "1", їх не вказують.

### *Висновок із питання 1.2.1*

Хімічні зв'язки між атомами забезпечуються електронами зовнішніх енергетичних рівнів атомів. Хімічна реакція відображає процеси обміну електронами. Горіння є різновидом хімічної реакції окиснення – відновлення. В реальній пожежі окисником виступає кисень повітря, відновником – здебільшого органічна речовина.

### **1.2.2. Типи горіння**

Розібравшись із природою реакції горіння, перейдемо до реальних систем. Системи, що горять, можуть бути однорідними і неоднорідними.

Однорідними є системи, в яких горючий матеріал і повітря рівномірно перемішані. Це суміші з повітрям газів, або парів, або дуже дрібних частинок рідини чи твердого матеріалу. Горіння таких сумішей називають гомогенним. Від латинського слова «гомо» – однаковий. Гомогенним є горіння газоповітряної суміші у кухонній плиті, гомогенним можна вважати горіння повітряно-бензинової суміші у циліндрах карбюраторних двигунів.

Системи, в яких горючий матеріал і повітря не перемішані і мають поверхні розділу фаз, відносяться до неоднорідних. Прикладом горіння в таких системах є горіння антрациту, коксу, деревного вугілля.

За модель при дослідженні гомогенного горіння звичайно приймають горіння парів, що піднімаються з поверхні легколетючої рідини.

Кисень із навколишнього середовища дифундує до парів рідини й утворює з цими парами однорідну суміш. Виникає питання – а чому кисень дифундує? Що його до цього змушує? Причин тут дві. По-перше, в навколишньому середовищі з 101,3 кПа тиску приблизно 21 кПа забезпечуються киснем повітря. У зоні горіння кисень витрачається, зникає. Значить, у зоні горіння тиск кисню дорівнюватиме нулю. Таким чином, тиск кисню в оточуючому середовищі 21 кПа, а в зоні горіння – нуль. Ясно, що дифузю буде спрямовано ззовні крізь шар продуктів горіння у зону горіння.

Є й ще одна причина, на яку вказує І. М. Абдурагімов. У зоні горіння температура підвищена. При підвищеній температурі питома густина речовин зменшується. Тому продукти згорання піднімаються догори. Місце звільняється, а в природі порожнечі не буває.

Цей погляд підтверджено експериментом у космічному кораблі: у невагомості горіння легколетючих рідин значно погіршується, бо дифузії кисню заважають продукти реакції горіння і концентрація його поблизу зони горіння менша за концентрацію у навколишньому середовищі.

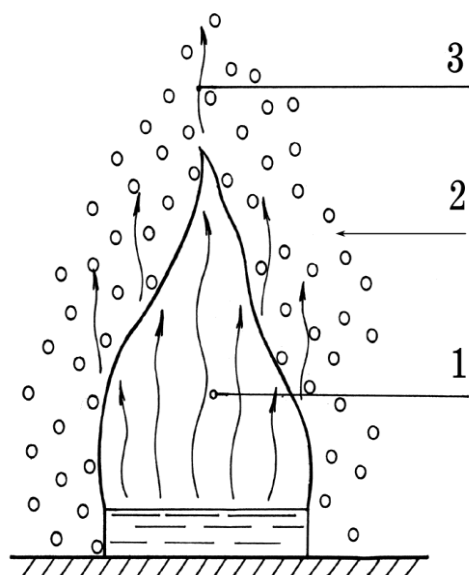


Рис. 1.3. – Горіння парів над поверхнею легко летючої рідини (гомогенне горіння):  
1 – пари рідини;  
2 – повітря;  
3 – продукти горіння.



За модель гетерогенного горіння краще всього приймати горіння антрациту. На відміну від горіння гомогенного, у цьому випадку для перемішування з киснем горючий матеріал може використовувати не об'єм, а лише поверхню, кисень дифундує до поверхні крізь продукти згорання. При наближенні до зони горіння повітря все більше розводиться продуктами горіння. Концентрація кисню тим менша, чим ближча зона горіння.

Й у випадку гомогенного, й у випадку гетерогенного горіння ми маємо справу з двома процесами, двома стадіями:

1. Фізична стадія – стадія дифузії кисню до горючої речовини.
2. Хімічна стадія – стадія, яка обумовлена перерозподілом електронів.

Загальний час згорання горючого матеріалу складається з часу, необхідного для першої стадії, для виникнення контакту горючого матеріалу з киснем, і часу, необхідного для проходження власне хімічної реакції:

$$\tau_{\Gamma} = \tau_{\Phi} + \tau_{\chi}.$$

У випадку гомогенного горіння величина  $\tau_{\Phi}$  називається часом сумішоутворення.

У випадку гетерогенного горіння величина  $\tau_{\Phi}$  називається часом транспортування кисню з повітря до твердої поверхні горіння.

Співвідношення  $\tau_{\Phi}$  і  $\tau_{\chi}$  обумовлює тип горіння.

Якщо час фізичної стадії – стадії дифузії – дуже малий, наприклад, суміш було гомогенізовано до горіння, то  $\tau_{\Phi} \ll \tau_{\chi}$  і практично  $\tau_{\Gamma} = \tau_{\chi}$ , тобто стадією, що лімітує весь процес, є стадія хімічна. Таке горіння називається кінетичним. Або кажуть: «горіння проходить у кінетичній області». Згідно ДСТУ2272:2006, кінетичне горіння – це «Горіння горючого середовища без дифузійних обмежень».

Якщо ж час, необхідний для дифузії кисню у зону горіння, набагато більший за час хімічної реакції, то  $\tau_{\Phi} \gg \tau_{\chi}$  і, практично,  $\tau_{\Gamma} = \tau_{\Phi}$ .

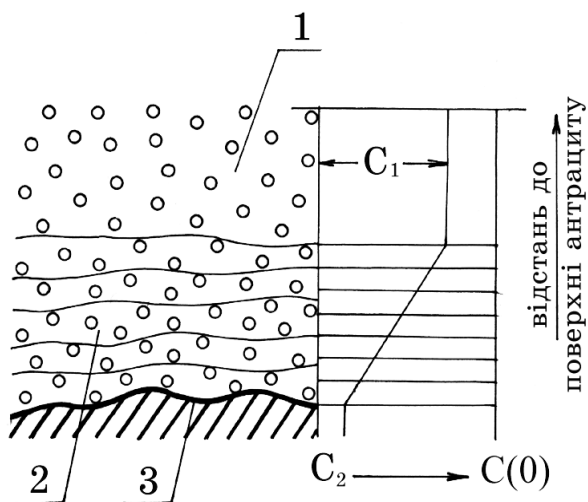


Рис. 1.4. – Горіння на поверхні антрациту (гетерогенне горіння).

- 1 – повітря;
- 2 – продукти горіння;
- 3 – поверхня антрациту.

Таке горіння називається дифузійним. Або кажуть: «горіння проходить у дифузійній області». Згідно ДСТУ2272:2006, дифузійне горіння – це «Горіння за умов, коли горюча речовина і окисник горючого середовища без дифузійних обмежень».

Кінетичне горіння проходить із дуже великими швидкостями і поширюється на десятки метрів за секунду. У замкнених об'ємах таке горіння виглядає як вибух. На практиці кінетичне горіння спостерігається тільки у початковій фазі пожежі. Так, пожежа легкозаймистих рідин у резервуарах у перший момент, коли пари рідини перемішані з повітрям, проходить у кінетичній області і зовні виглядає як вибух. Вибух скидає кришку резервуара, і в подальшому горіння парів рідини йде у дифузійній області. І взагалі, при пожежі здебільшого реалізується горіння, яке проходить у дифузійній області.

Процес горіння викликає появу вогню. Вогонь – це об'ємна мінлива композиція розжарених речовин, які перебувають у процесі горіння. Вогонь, до складу якого входять аерозольні і (або) газоподібні речовини, що випромінюють світло, називається полум'ям. Рідини та газу в умовах пожежі горять обов'язково з полум'ям, причому з дифузійним полум'ям.

Що стосується твердих речовин, то тут можливі варіанти. Більшість твердих речовин при нагріванні випаровують леткі складові, або піролізуються, знову таки з виділенням летких сполук. В результаті цей випадок зводиться до попереднього. Як і при горінні рідин та газів, тут виникає дифузійне полум'я.

Деякі ж із твердих речовин горять за чисто гетерогенним механізмом, без попереднього перемішування будь-яких складових із повітрям. У такому випадку спостерігається безполум'яне горіння або тління, тобто горіння без видимого світлового випромінювання. Тління може переходити в полум'яне горіння, коли воно прогріває тверду речовину до такого ступеня, що починається піроліз цієї речовини або виділення з неї горючих летких компонентів. І навпаки, коли в твердій речовині, що горіла з полум'ям, більше немає чому розкладатися або випаровуватися, полум'яне горіння переходить у гетерогенне тління. В реальних пожежах тління, як і вибух, значного місця не посідають.

Головне, з чим доводиться боротися в реальних пожежах, це полум'я, дифузійне полум'я.

### *Висновок із питання 1.2.2*

Горючі системи можуть бути гомогенними і гетерогенними. У будь-якому випадку в реальній пожежі окисником є кисень повітря, який дифундує в зону горіння з зовнішнього середовища. Швидкість загального процесу горіння може лімітуватися швидкістю хімічної реакції (кінетичне горіння) або фізичною стадією підводу реагентів, зокрема дифузією кисню (дифузійне горіння).

### 1.2.3. Структура полум'я; горючість речовин

Структура дифузійного полум'я суттєво залежить від перетину потоку горючих парів і газів та швидкості цього потоку. Якщо компоненти горючої суміші надходять у зону горіння порівняно спокійно, то процес горіння буде ламінарним (від латинського lamina – шар). Перехід від зони сумішоутворення до зони горіння і далі до зони формування продуктів горіння буде поступовим.

Якщо ж перетин і швидкість потоку великі, його шари перемішуються і горіння буде менш організованим, турбулентним (від латинського turbulence – вихор). Межею турбулізації потоку вважається критичне значення спеціального критерію – критерію Рейнольдса (Re). Це критерій, який враховує швидкість течії рідини, її в'язкість, а також розміри потоку. Критичним вважається значення  $Re = 2300$ .

Коли Re менший за 2300, течія ламінарна і горіння ламінарне. Від 2300 до 10000 течія і горіння слаботурбулентні – шари потоку перед зоною горіння будуть перемішуватися, але не повністю: чим більший Re, тим краще перемішування. У зоні горіння турбулізація більш помітна, ніж у зоні сумішоутворення, а в зоні догорання – у верхній частині полум'я – ще інтенсивніша. Такий режим горіння характерний для слабких потоків горючого газу, при горінні важких рідин у малих резервуарах, при малорозвиненій поверхні твердого горючого матеріалу, а також для більшості внутрішніх пожеж. Останнє пояснюється тим, що швидкість потоку стримується конструктивними елементами будівель.

Інтенсивна подача горючого матеріалу або окисника з критерієм Re, набагато більшим 2300, а тим паче більшим за 10000, викликає інтенсивно турбулентний режим. Цей режим відзначається інтенсивним перемішуванням продуктів горіння з вихідною сумішшю, відривом зон горіння від основного факела полум'я, видимими клубами зон горіння. За таким газодинамічним режимом розвивається пожежа на газовому або нафтовому родовищі, у великому резервуарі з легкою рідиною, на великому штабелі просушеної деревини.

Турбулентне полум'я вивчене менше, ніж ламінарне. Здебільшого всі теоретичні положення вивчають на ламінарному потоці і потім, з певними застереженнями, поширюють знайдені закономірності на турбулентні аналоги.

На схемі (рис. 1.5) показано будову ламінарного дифузійного полум'я рідини, що горить у ємності невеликого діаметра.

Полум'я складається із зони горіння і зони парів.

Остання займає майже весь об'єм полум'я. Зона горіння у ламінарному дифузійному полум'ї – це дуже тонкий шар, у якому власне і проходить реакція горіння. Саме у цьому шарі і проходить хімічне перетворення горючих матеріалів та кисню повітря у продукти горіння. Ці продукти далі дифундують в оточуюче повітря і всередину, у зону парів. З останніми вони знов потрапляють у зону горіння. Таким чином, зона парів і зовнішнє середовище чітко розділені смугою горіння.

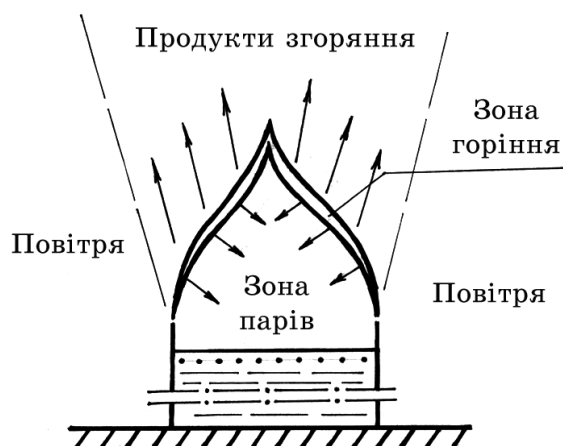


Рис. 1.5. – Будова ламінарного дифузійного полум'я

Кисень, який дифундує із зовнішнього середовища, доходить тільки до цієї смуги, до зони горіння. У зоні парів концентрація кисню дорівнює нулю. Як доказ того, що у зоні парів кисню і горіння немає, використовують дослід «із вікном у зоні горіння». Якщо у невелику ємність, із діаметром у 5–6 см налити горючу рідину і підпалити її, виникає полум'я, факел визначеної структури.

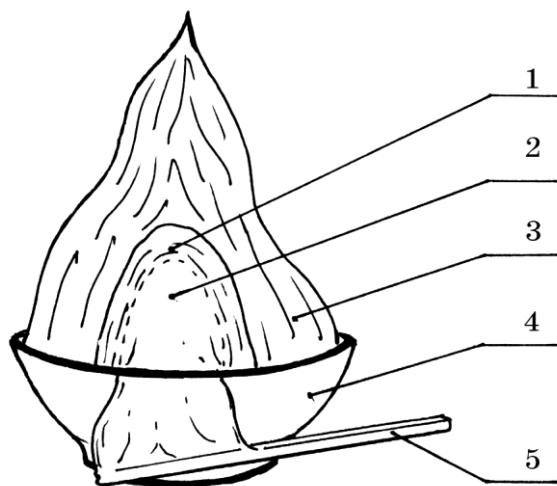


Рис. 1.6. – «Вікно у зоні горіння».

- 1 – зона горіння;
- 2 – зона парів;
- 3 – полум'я;
- 4 – ємність;
- 5 – тріска.

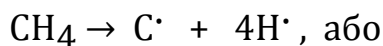
Якщо тепер до краю ємності піднести запалену тріску, то продукти згорання цієї тріски підніматимуться догори. Вони огинають край ємності і перекривають доступ повітря до парів рідини. У зоні контакту продуктів згорання тріски з полум'ям кисню немає, і горіння, значить, теж немає. Зона горіння до того, як піднесли запалену тріску, є поверхнею, близькою до сферичної. Тепер же у цій поверхні, у цьому куполі, з'являється отвір, вікно. Крізь нього добре видно, що у зоні парів горіння не відбувається. Крім того, крізь таке вікно можна побачити поверхню горіння зсередини, не затьмарену продуктами горіння.

Зсередини ця зона або поверхня виглядає як газовий шар, який світиться. Світіння може бути ледь помітним. Може бути червоним, досить яскравим. А буває таке, що воно не тільки червоне, а ще й

коптить чорним. Від чого залежить колір полум'я? Від двох речей. Від природи речовини, що горить, і від умов спалювання, у першу чергу від кількості кисню, що подається.

Найчастіше горять органічні речовини. У переважній більшості випадків до їх складу входить карбон. При згорянні органічної речовини атоми карбону деякий час перебувають у вільному стані. У такому стані ці атоми мають по чотири неспарених електрони, мають надлишок енергії. Частина цієї енергії випромінюється, тому атоми світяться, причому атоми карбону світять червоним. Якщо замість карбону, або разом із ним, у полум'я вводити частинки, що містять інші атоми, вони теж будуть збуджуватись і забарвлювати полум'я в якийсь інший колір. Атоми купруму дають зелене забарвлення, атоми натрію – жовте і т. ін. Цей ефект використовується при виготовленні феєрверків і сигнальних ракет.

Якщо при горінні бракує кисню, частинки карбону відносно довгий час лишаються у вигляді атомів (або просто у газоподібному стані, або у вигляді агломератів, що утворюються з атомів та молекул). Тому, якщо кисню мало, полум'я буде яскраво-червоним. Якщо зовсім мало, то, крім цього, карбон буде виділятися у вигляді сажі. Речовини, що дуже багаті на карбон, горять яскравим червоним полум'ям із великою кількістю кіптяви. Справа у тому, що першою стадією горіння при недостатній кількості кисню є термічний розклад, наприклад:



Гідроген, як більш активний відновник, згорає першим, а карбон не встигає. Бензол  $\text{C}_6\text{H}_6$  має стільки карбону, що при горінні в звичайних умовах він коптить, навіть якщо доступ повітря не перекривати.

Існує емпірична залежність між кількістю вуглецю і кисню в молекулі речовини, з одного боку, і характером світіння полум'я – з іншого. Для того, щоб прогнозувати, яким полум'ям буде горіти у повітрі дана речовина, досить вирахувати відсотковий вміст у ній карбону й кисню.

Таблиця 1.1.

Залежність характеру світіння полум'я від складу речовини, яка горить

Вміст карбону у горючій речовині, %	Вміст кисню у горючій речовині, %	Характер полум'я
Менше 50	Більше 30	Безбарвне (синє)
Не більше 75	Відсутній або менше 30	Яскраве, але без коптиння
Більше 75	Відсутній або менше 30	Яскраве, з кіптявою

Яка речовина більш небезпечна, більш горюча? Та, що горить синім або майже безбарвним полум'ям, чи та, що горить яскраво, та ще з великою кількістю кіптяви? Якщо полум'я яскраве, та ще й з кіптявою, це означає, що речовина має великий запас по горючих компонентах, що в речовині багато насамперед карбону. Отже, при достатній кількості повітря така речовина буде виділяти тепла більше, ніж та, що має менше карбону або гідрогену, але більше кисню. Тобто вона більш горюча. Для визначення горючості речовин введений безрозмірний коефіцієнт горючості (коефіцієнт Елея). Він розраховується за формулою:

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

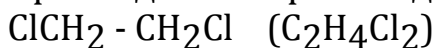
У цій формулі знайшли відображення найбільш органігенні елементи, елементи, що найчастіше зустрічаються в органічних сполуках. У формулі:

$K$  – коефіцієнт горючості;

$n_C, n_S, n_H, n_N, n_O, n_{Cl}, n_F, n_{Br}$  – кількість атомів карбону, сульфору, гідрогену, нітрогену, кисню, хлору, флюору та бром у молекулі даної речовини.

Вважається, що речовина негорюча, якщо  $K$  менший за одиницю, а чим  $K$  більший, тим більше горюча речовина.

Приклад. Чи є горючим дихлоретан?



$$n_C = 2; \quad n_H = 4; \quad n_{Cl} = 2$$

$$K = 4 \times 2 + 4 - 2 \times 2 = 8. \text{ Дихлоретан горючий.}$$

Інший приклад. Карбон тетрахлорид (чотирихлористий вуглець)

$CCl_4$ :

$$n_C = 1; \quad n_H = 0; \quad n_{Cl} = 4$$

$$K = 4 \times 1 + 0 - 4 \times 2 = -4.$$

Карбон тетрахлорид у повітрі горіти не здатний.

Температура у різних частинах зони горіння не однакова.

Як впливає з закону діючих мас, чим більша концентрація реагентів, тим більша швидкість реакції. Горіння – реакція екзотермічна. Отже, чим більша концентрація, тим більше виділяється в одиницю часу тепла. І тим до більшої температури розігріються продукти згорання.

Найбільшою концентрація і горючої речовини, і кисню є у нижній частині полум'я. До середньої частини більше половини горючого матеріалу і кисню вже витрачені і концентрація їх впала. До того ж вони вже розведені продуктами горіння, внаслідок чого концентрація ще падає. У верхній частині полум'я йде вже догорання,

реагуючих компонентів тут вже зовсім мало, а продуктів згорання, навпаки, вже багато. Відтак, тут швидкість реакції найменша.

Отже, найбільшою температурою повинна бути внизу. Але не все так просто. В нижній частині багато тепла витрачається на підготовку горючого матеріалу і повітря. Їм треба передати стільки фізичного тепла, щоб підігріти ці компоненти до температури займання. Крім того, якщо це рідина, її треба перевести в пар. А якщо тверда речовина – то розплавити і випарити або піролізувати.

В середній же частині всі компоненти вже готові. Тому температура найвища у середній частині.

Вгорі, хоч компоненти теж підготовлені, та концентрація їх незначна і тепла виділяється дуже мало, до того ж досить часто спостерігаються і недопали. Температура тут знов знижується.

### *Висновок із питання 1.2.3*

Залежно від перетину потоку горючих парів та газів і швидкості цього потоку полум'я може бути ламінарним або турбулентним. Ламінарне полум'я складається із зони горіння і зони парів. Світіння полум'я залежить від природи речовини, що горить, і від кількості повітря, що подається. Горючість речовин теж залежить від їх природи (від їх складу): чим більше в речовині горючих елементів (карбону, гідрогену, сульфуру) і чим менше окисників (оксигену, хлору, флюору, броду), тим вона більш горюча. Найбільша температура полум'я спостерігається в його середній частині.

### *Висновок із теми 1.2*

Горіння є хімічною реакцією взаємодії окисника з відновником. Залежно від умов, горіння може бути гомогенним або гетерогенним, кінетичним або дифузійним і проходити по ламінарному або турбулентному режиму. Горючість речовини і забарвлення полум'я залежать від природи речовини (її складу).

### *Контрольні питання до теми 1.2*

1. Яка речовина виступає донором і яка акцептором при горінні магнію в атмосфері флюору?

2. Яку валентність має атом фосфору у сполуках  $P_2O_5$ ,  $P_2O_3$ ,  $H_3PO_4$  ?

3. До гомогенного чи гетерогенного, кінетичного чи дифузійного горіння відноситься вибух попередньо перемішаних і підпалених метану і хлору?

4. Ламінарним чи турбулентним буде полум'я, коли його факел має діаметр 1 м, а швидкість підводу горючого газу і повітря перевищує 10 м/с?

5. Яку концентрацію має у зоні горіння водень, якщо суміш його з киснем, що подається на спалювання, містить водню вдвічі більше, ніж потрібно стехіометрично?

6. Який колір буде мати полум'я ксилолу, вуглеводню, що складається на 90,6% з карбону і на 9,4% з гідрогену?

*Література для поглибленого вивчення матеріалу даної теми*

1. ДСТУ 2272:2006 «Пожежна безпека. Терміни та визначення основних понять». – Київ: Держспоживстандарт України, 2007.

2. Абдурагимов И.М., Андросов А.С., Исаева Л.К., Крылов Е.В. Процессы горения: Учебное пособие. – М.: Высшая инженерно-техническая школа МВД СССР, 1984. – 268 с.

3. Абдурагимов И.М., Говоров В.Ю., Макаров В.Е. Физико-химические основы развития и тушения пожаров: Учебное пособие. – М.: Высшая инженерно-техническая школа МВД СССР, 1980. – 256 с.

4. Демидов П.Г., Саушев В.С. Горение и свойства горючих веществ: Учебное пособие. – М.: Высшая инженерно-техническая школа МВД СССР, 1975. – 280 с.

5. Демидов П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П. Горение и свойства горючих веществ: Учебное пособие. – М.: Химия, 1981. – 272 с.

6. Пожарная безопасность. Взрывобезопасность. Справочник под ред. Баратова А.Н. – М.: Химия, 1987. – 272 с.

7. Т.В. Магльована, Г.И.Елагин: Химические основы развития и тушения пожаров. - Черкаси 2018 – 225 с.

8. Г.І. Єлагін, М.Г. Шкарабура, М.А. Кришталь, О.М. Тищенко. Основи теорії розвитку та припинення горіння. – Черкаси 2001 – 447 с.

9. О.В. Тарахно. Теоретичні основи пожежовибухонебезпеки. – Харків: АЦЗУ, 2006 – 395 с.



## Тема 1.3. Матеріальний баланс процесу горіння

### 1.3.1. Складання хімічних рівнянь процесу горіння

Хімічні рівняння, які пишуться в курсах ТРтаПГ та Спеціальної хімії, дещо відрізняються від рівнянь, які пишуться в курсах загальної чи органічної хімії.

По-перше, всі розрахунки ведуться відносно 1 кг-моля горючої речовини. Тому перед формулою молекули горючої речовини не може бути ніякого коефіцієнта. Натомість, перед формулою молекули окисника коефіцієнт може бути будь-який, навіть якщо це не ціле число, а, наприклад, 2,5 або 3,75 і т. ін.

По-друге, окисником на пожежах у переважній більшості випадків є кисень повітря. Але до складу повітря, крім кисню, входять і інші гази. А значить, враховуючи кількість повітря, яка необхідна для згорання, або кількість газів, що виходять із зони горіння, ми повинні враховувати весь склад повітря. З чого складається повітря? З кисню, азоту та деяких домішок: аргону, гелію, вуглекислого газу, вологи. Але, крім азоту і кисню, решта міститься в дуже невеликих кількостях – у сумі не більше 1,1%. Тому в наших курсах, враховуючи, що горіння ці гази не підтримують, їх відносять до складу азоту. Таким чином, вважається, що повітря складається з азоту і кисню. Скільки чого? Конкретна цифра залежить від того, масові чи об'ємні відсотки ми маємо на увазі.

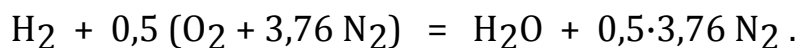
Кисню – 23% за масою, або 21 за об'ємом;

Азоту – 77% за масою, або 79 за об'ємом.

При розрахунках частіше використовують об'ємні відсотки. Тоді, на 21 м<sup>3</sup> кисню в повітрі припадає 79 м<sup>3</sup> азоту. Або на 1 м<sup>3</sup> кисню – 3,76 м<sup>3</sup> азоту. Згідно з законом Авогадро, однакова кількість молекул будь-якого газу займає однаковий об'єм. Звідси, на кожну молекулу кисню у повітрі припадає 3,76 молекул азоту.

Це – вихідні дані для написання рівнянь реакцій горіння. Розберемо алгоритм написання цих рівнянь. Почнемо з найпростіших.

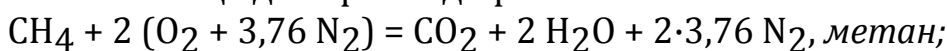
Спочатку пишуть хімічну формулу молекули горючої речовини:



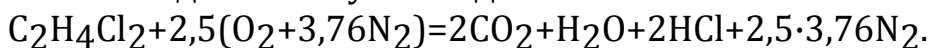
Потім записують знак “+” і умовну хімічну формулу молекули повітря, тобто молекулу кисню і з нею 3,76 молекул азоту. Далі – знак рівняння і продукти реакції, враховуючи азот. Безумовно, при написанні формул продуктів реакції треба знати валентність елементів. Про валентність ми вже говорили. В реальних реакціях горіння бере участь не так уже й багато елементів, тому їх валентність можна і завчити. В переважній більшості випадків горять вуглець і водень, з'єднуючись із киснем. Мінімум, який треба запам'ятати: валентність гідрогену – 1, оксигену – 2 і карбону – 4.

Після написання продуктів реакції потрібно порахувати, скільки атомів гідрогену, карбону й атомів інших горючих елементів у лівій частині рівняння і скільки тих самих атомів у правій частині рівняння. Потрібні коефіцієнти розставляються тільки у правій частині. Підбивши баланс по горючих елементах, переходять до кисню. Тут вже починають із правої частини рівняння. Скільки справа атомів кисню? У даному випадку – один. Скільки це молекул кисню  $O_2$ ? Половина. Значить, треба зробити так, щоб і у лівій частині рівняння було 0,5 молекули кисню, тобто перед дужкою треба поставити 0,5. В останню чергу рахують і пишуть коефіцієнт перед молекулою азоту. У лівій частині у даному випадку 1,88 молекули азоту, отже, і у правій частині повинно бути 1,88 молекули азоту.

Напишемо ще два приклади рівнянь:

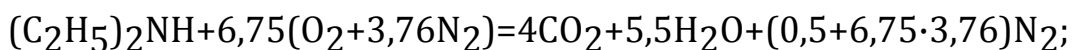


Якщо до складу речовини, що горить, входить хлор, він здебільшого виділяється у вигляді  $HCl$ :



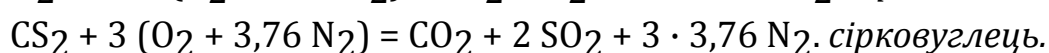
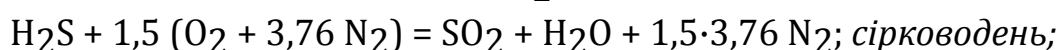
*дихлоретан.*

Нітроген, що входить до складу молекули горючої речовини і не має безпосередніх зв'язків з атомом кисню, при горінні виділяється у вигляді чистого  $N_2$ :



*дітиламін.*

Сірка згорає здебільшого до  $SO_2$ :



Коефіцієнт перед дужками (перед формулою “молекули” повітря) називається стехіометричним і позначається  $\beta$ . Цей коефіцієнт показує, що для спалювання 1 кг-моля даної горючої речовини необхідно  $\beta$  кг-молів кисню і  $3,76\beta$  кг-молів азоту.

За такими рівняннями обчислюють кількість повітря, яка необхідна для повного згорання речовини, і кількість продуктів згорання. Такі рівняння є основою теплових розрахунків.

### *Висновок із питання 1.3.1*

Рівняння реакцій горіння речовин у повітрі складаються за загальними правилами написання рівнянь хімічних реакцій з двома особливостями.

1. Реакцію пишуть для 1 кг-моля горючої речовини.
2. Вважається, що окисником у цій реакції є суміш 1 моль кисню і 3,76 моля азоту.

### 1.3.2. Розрахунок об'єму повітря, необхідного для спалювання речовини

Мінімальна кількість повітря, яка потрібна для повного згорання одиниці маси або одиниці об'єму горючої речовини, називається теоретично необхідною і позначається  $V_{\text{П}}^0$ . На практиці треба враховувати, що горіння часто йде з надлишком повітря. Надлишок записують через коефіцієнт надлишку  $\alpha$ , який вказує, в скільки разів повітря в наявності більше, ніж теоретично необхідно.

Безпосередньо з рівняння ми можемо визначити теоретично необхідну кількість повітря при нормальних умовах, знаючи, що кожен кг-моль газу займає об'єм  $22,4 \text{ м}^3$ . Але це об'єм, який газ займає за нормальних умов. Як відомо, розрізняють умови нормальні (температура  $273 \text{ К}$  і тиск  $101,325 \text{ кПа}$ ), стандартні (температура  $293 \text{ К}$  і тиск  $101,325 \text{ кПа}$ ), а також дійсні (ті, що склалися, або ті, що задані). Якщо умови відрізняються від нормальних, результат треба перераховувати, виходячи з рівняння універсального газового закону:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_1 V_1}{T_1}, \quad \text{звідки}$$

$$V_1 = \frac{V_0 P_0 T_1}{T_0 P_1}$$

Це стосується і повітря.

Розглянемо приклад.

Визначити кількість повітря, яка необхідна для спалювання  $1 \text{ кг-моль}$  ацетилену  $\text{C}_2\text{H}_2$  при нормальному тиску і температурі  $28^\circ\text{C}$ .

Записуємо умову задачі.

$\text{C}_2\text{H}_2$

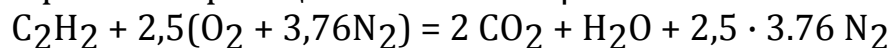
$1 \text{ кг-моль}$

$P_1 = 101,325$

$T_1 = 301 \text{ К}$

$V_{\text{пов}}^1 = ?$

Пишемо рівняння реакції і визначаємо  $\beta$ .



$$\beta = 2,5.$$

Таким чином, на  $1 \text{ кг-моль}$  ацетилену треба  $2,5 \times 4,76 \text{ кг-моля}$  повітря. За нормальних умов це буде:

$$V_{\text{пов}}^0 = 22,4 \times 2,5 \times 4,76 = 266,56 \text{ м}^3.$$

За умов досліду

$$V_n^1 \text{ (повітря)} = \frac{266,56 \cdot 101,325 \cdot 301}{273 \cdot 101,325} = 293,88 \text{ м}^3.$$

Можна йти трохи іншим шляхом. Обчислити об'єм 1 умовного кг-моля будь-якого ідеального газу за умов досліду:

$$V_{n_1}^1 = \frac{22,4 \cdot 101,325 \cdot 301}{273 \cdot 101,325} \text{ м}^3 \text{кг} \cdot \text{моль},$$

а потім помножити цей об'єм на сумарну кількість кг-молів кисню і азоту:

$$V_{\text{пов}}^1 = V_{\text{пов}1}^1 \cdot \beta \cdot 4,76.$$

Якщо в задачі дана кількість речовини не в кг-молях, а в масових одиницях, треба перераховувати кілограми в кілограм-молі.

Розглянемо дещо складніше завдання.

Обчислити кількість повітря, що необхідна для спалювання 5 кг толуолу  $C_7H_8$  при температурі  $(-10^\circ\text{C})$  і тиску 740 мм рт. ст., якщо горіння проходило з коефіцієнтом надлишку повітря  $\alpha = 1,3$ .

$C_7H_8$

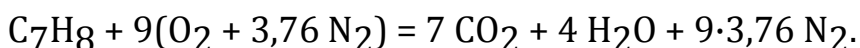
$$T_1 = -10^\circ\text{C}$$

$$P_1 = 740 \text{ мм рт. ст.}$$

$$\alpha = 1,3$$

$$m = 5 \text{ кг}$$

$$V_{\text{п}}^1 = ?$$



Обчислюємо молекулярну масу толуолу.

$$M = 7 \cdot 12 + 8 \cdot 1 = 92.$$

Складаємо пропорцію:

На 92 кг толуолу потрібно  $9 \times 4,76$  кг-молів повітря;

На 5 кг толуолу –  $x$  кг-молів повітря:

$$x = \frac{5 \cdot 9 \cdot 4,76}{92} \text{ кг-молів повітря.}$$

Це в кг-молях і при нормальних умовах.

А в кубічних метрах, за умов спалювання та при потрібному коефіцієнті буде:

$$V_n^1 = \frac{5 \cdot 9 \cdot 4,76 \cdot 22,4 \cdot 760 \cdot 263 \cdot 1,3}{92 \cdot 740 \cdot 273} \text{ м}^3.$$

З останнього прикладу видно, що такі задачі можна розв'язувати в одну дію, за однією формулою:

$$V_n^1 = \frac{m \cdot \beta \cdot 4,76 \cdot 22,4 \cdot P_0 \cdot T_1 \cdot \alpha}{M \cdot P_1 \cdot T_0} \text{ м}^3,$$

де:  $V_n^1$  – кількість повітря, потрібна за даних умов;

$m$  – маса спалюваної речовини, кг;

$M$  – маса 1 кг-молю спалюваної речовини, кг;

$\beta$  – стехіометричний коефіцієнт;

$\alpha$  – коефіцієнт надлишку повітря;

$P_0$  – тиск за нормальних умов;

$P_1$  – тиск за даних умов;

$T_0$  – температура за нормальних умов;

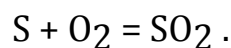
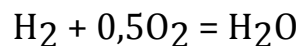
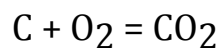
$T_1$  – температура за даних умов.

Це ми визначали об'єм повітря, який потрібен для згорання індивідуальних хімічних речовин. А як розраховувати кількість повітря, яка потрібна для повного згорання речовин невизначеної будови або суміші речовин? У таких випадках звичайно відомий, хоча б приблизно, кількісний поелементний склад речовини (скільки там відсотків карбону, гідрогену, кисню та інших елементів). Для таких випадків виведено спеціальну формулу для спалювання 1 кг речовини:

$$V_n^0 = 0,269 \left( \frac{[C]}{3} + [H] + \frac{[S] - [O]}{8} \right) \text{ м}^3.$$

В квадратних дужках тут – відсоткова кількість у речовині відповідно карбону, гідрогену, сульфуру, кисню. Хід міркувань при виводі цієї формули був таким.

При згорянні одного молю гідрогену або одного молю карбону (або одного молю іншого елемента) потрібна певна кількість молів кисню, наприклад:



Для згорання 1 кг-молю карбону або 12 кг вуглецю потрібно 32 кг кисню, для згорання 1 кг-молю гідрогену або 2 кг водню – 16 кг кисню, для 32 кг сірки – 32 кг кисню і т. д.

Для спалювання 1 кг вуглецю, отже, потрібно  $\frac{32}{12}$  кг кисню, 1 кг водню – 8 кг кисню, 1 кг сірки – 1 кг кисню і т. д.

Припустимо, ми маємо 100 кг речовини, в якій  $[C]$ % карбону,  $[H]$ % гідрогену,  $[S]$ % сульфуру,  $[O]$ % кисню. У такому разі в 100 кг речовини буде  $[C]$  кг вуглецю,  $[H]$  кг водню,  $[S]$  кг сірки і  $[O]$  кг кисню. Але ми щойно вивели кількість кг кисню, яка потрібна для спалювання 1 кг кожної з цих речовин.

Якщо на 1 кг вуглецю потрібно  $\frac{32}{12}$  кг кисню, то на  $[C]$  кг –  $\frac{32[C]}{12}$ , або  $\frac{8}{3}[C]$  кг кисню. Аналогічно, на  $[H]$  кг водню піде  $8[H]$  кг кисню, а на  $[S]$  кг сірки –  $[S]$  кг кисню.

Якщо до складу речовини входить якась кількість кисню, то на таку кількість його потрібно буде менше брати з повітря. Таким чином, кисню з повітря треба

$$\frac{8}{3}[C] + 8[H] + [S] - [O] \text{ кг.}$$

Повітря ж потрібно у 4,76 рази більше, ніж кисню.

Всього, таким чином, для спалювання 100 кг речовини необхідно повітря

$$L_n^{100} = 4,76 \left( \frac{8}{3}[C] + 8[H] + [S] - [O] \right),$$

або

$$L_n^{100} = 4,76 \cdot 8 \left( \frac{[C]}{3} + [H] + \frac{[S]}{8} - \frac{[O]}{8} \right) \text{ кг.}$$

Для спалювання 1 кг – в 100 разів менше:

$$L_n^1 = \frac{4,76 \cdot 8}{100} \left( \frac{[C]}{3} + [H] + \frac{[S]}{8} - \frac{[O]}{8} \right) \text{ кг,}$$

або

$$L_n^1 = 0,3478 \left( \frac{[C]}{3} + [H] + \frac{[S]}{8} - \frac{[O]}{8} \right) \text{ кг.}$$

За нормальних умов 1 м<sup>3</sup> повітря має масу 1,293 кг, тобто питома густина повітря  $\rho = 1,293 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ .

Зрештою, маємо формулу для визначення кількості повітря, необхідної для спалювання 1кг речовини:

$$V_n^0 = \frac{0,3478}{1,293} \left( \frac{[C]}{3} + [H] + \frac{[S] - [O]}{8} \right) \text{ м}^3;$$

$$V_n^0 = 0,269 \left( \frac{[C]}{3} + [H] + \frac{[S] - [O]}{8} \right) \text{ м}^3.$$

Це за нормальних умов і без урахування коефіцієнта надлишку повітря.

Якщо до складу речовини входять елементи і компоненти, що не горять і горіння не підтримують (нітроген, волога, мінеральні солі), їх при розрахунках просто відкидають, перераховуючи склад того, що горить.

Наприклад, дано:

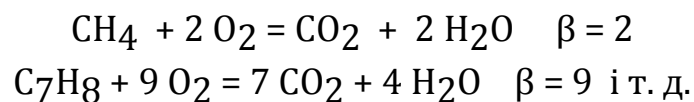
$$[C] = 20\%; [H] = 10\%; [O] = 10\%; [S] = 10\%;$$

$$[N] = 20\%; [H_2O] = 20\%; [\text{зола}] = 10\%.$$

Повітря тут потрібно:  $V_n^0 = 0,269 \left( \frac{20}{3} + 10 + \frac{10 - 10}{8} \right).$

Розрахунки за такою формулою навіть простіші, не має необхідності самому писати рівняння реакції. До речі, в індивідуальних речовинах досить легко визначити відсотковий склад (за хімічною формулою), а потім скористатися формулою, наведеною вище.

Ще одну формулу виведено для випадку, коли дається склад суміші газів. Звичайно його дають в об'ємних відсотках. Тут рівняння реакції писати необхідно, для визначення стехіометричного коефіцієнта  $\beta$ . Хоча можна писати за спрощеним варіантом, без азоту.



Знаючи відсоток кожного газу і його  $\beta$ , далі їх підставляють безпосередньо в спеціальну формулу. Виводити ми її не будемо, хоча вивід і нескладний. Враховується, що на спалювання 1 молекули газу треба  $\beta$  молекул кисню, тобто, за законом Авогадро, на 1 м<sup>3</sup> газу треба  $\beta$  м<sup>3</sup> кисню. Кінцева ж формула відноситься не до кисню, а до повітря, тому в знаменнику з'являється 21:

$$V_n^0 = \frac{\sum \beta_i \cdot A_i - [O]}{21} \cdot V_{гг} \cdot \alpha \text{ м}^3,$$

де:  $V_n^0$  – необхідна кількість повітря;

$V_{гг}$  – кількість суміші горючих газів,  $\text{м}^3$ ;

$\sum \beta_i A_i$  – сума добутків відсоткового вмісту кожного газу на стехіометричний коефіцієнт кисню при спалюванні цього газу;

$[O]$  – відсотковий вміст кисню в горючій суміші;

$\alpha$  – коефіцієнт надлишку повітря.

Формулу виведемо для нормальних умов, тому для приведення результату до дійсних умов  $V_n$  треба перераховувати згідно з формулою універсального газового закону:

$$V_n^1 = \frac{V_n^0 \cdot P_0 \cdot T_1}{T_0 \cdot P_1}.$$

Розглянемо приклад.

Горить  $5 \text{ м}^3$  суміші:  $[\text{CH}_4]$  – 50%,  $[\text{H}_2]$  – 30%,  $[\text{O}_2]$  – 20%.

Скільки теоретично потрібно повітря?

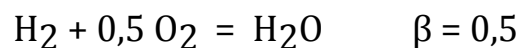
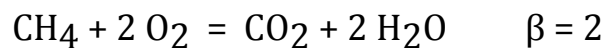
$$V_{\text{сум}} = 5 \text{ м}^3$$

$$[\text{CH}_4] = 50\%$$

$$[\text{H}_2] = 30\%$$

$$[\text{O}_2] = 20\%$$

$$V_n^0 = ?$$



$$V_n^0 = \frac{50 \cdot 2 + 30 \cdot 0,5 - 20}{21} \cdot 5 \cdot 1 = \frac{95 \cdot 5}{21} = 22,5 \text{ м}^3$$

### Висновок із питання 1.3.2

Розрахунок кількості повітря, необхідної для спалювання суміші речовин або речовини, для якої відомий лише відсотковий склад, проводиться за виведеними теоретично формулами, які враховують кількість повітря, необхідну для спалювання 1 кг-атома кожного елемента. Розрахунок кількості повітря, необхідної для спалювання індивідуальної речовини, можна проводити, базуючись на рівнянні хімічної реакції горіння; а можна за тими самими формулами, що і в попередньому випадку, визначивши відсотковий вміст у молекулі речовини кожного горючого елемента.



### 1.3.3. Продукти згорання. Дим

В умовах пожежі горючі речовини перетворюються в газоподібні: в  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  і таке інше. Але це за умови повного згорання. Та й то не завжди. Деякі прості речовини, згораючи, дають тверді оксиди. Так горять фосфор, усі метали: натрій, магній, алюміній, залізо та інші. Крім того, є речовини, які не горять, а розкладаються, утворюючи дрібні частинки солей та оксидів.

За умови неповного згорання палітра продуктів, що утворюються, ще різноманітніша. Тут з'являються і чадний газ  $\text{CO}$ , і частинки елементного вуглецю (сажа).

В суміші, що розлітається від пожежі, є й азот повітря. Кисень витратився, а азот лишився. Хоча буває так, що і частина кисню лишається (якщо його був надлишок або умови спалювання були несприятливими).

І все це входить у продукти згорання.

Отже, продуктами горіння, або продуктами згорання, називають речовини й агломерати, що утворюються в результаті горіння. Ці речовини можуть бути газоподібними, рідкими й твердими. До продуктів згорання належать попільжужіль, сажа, леткі продукти згорання.

Про газоподібні речовини все ясно. Про тверді теж щойно йшлося. Рідкі – це здебільшого продукти піролізу, які не встигли згоріти, або дуже висококиплячі рідини, які встигли вже й сконденсуватися. Наприклад, деякі легкі метали або їх оксиди. Тверді і рідкі продукти згорання утворюються в дрібнодисперсному стані і піднімаються вгору у вигляді диму. Що ж таке дим?

Згідно з ДСТУ 2272:2006, дим – це видима аерозольна складова летких продуктів згорання.

Дим – це дисперсна система, що складається з дуже дрібних твердих та (або) рідких частинок, які розподілені в суміші летких продуктів горіння з повітрям. Діаметр частинок диму коливається в межах від 1 до 0,01 мм.

Основну частину продуктів згорання складають усе ж таки газоподібні речовини, у тому числі водяна пара. Якщо до складу речовини входить водень, то в умовах горіння він дає воду. Крім того, вода часто міститься в горючій речовині – просто як домішок, що визначає вологість матеріалу, або як кристалізаційна, яка входить до складу кристалогідрату. Вся ця вода випаровується і переходить до складу продуктів горіння.

При розрахунках умовно продукти горіння ділять на сухі та вологі.

Вологими називають продукти горіння, кількість яких орозраховують разом із водяною парою.

Якщо ж вміст води в розрахункові формули не входить, продукти горіння називають сухими.

Для розрахунку кількості і складу продуктів горіння виведено формули для всіх випадків: і коли горить суміш із певним елементним складом, і для сухих продуктів, і для вологих. Почнемо з горіння індивідуальних речовин. Розв'яжемо завдання.

Маємо речовину А. Згорає  $m$  кг цієї речовини при температурі  $t_r$  і тиску  $P_r$ . Треба обчислити об'єм продуктів згорання за цих умов і відсотковий склад цих продуктів.

Записуємо умову задачі.

А

$m$  кг

$P_r$

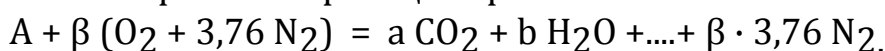
$T_r$

$V_{п.г.} = ?$

% = ?

Визначаємо масу кілограм-молекули даної речовини  $M$ .

Пишемо рівняння реакції горіння.



Загальне число кілограм-моль продуктів горіння:

$$\Sigma n_i = n_{CO_2} + n_{H_2O} + n_{N_2} + \dots .$$

У нашому випадку для одного кг-моля горючої речовини

$$\Sigma n_i = a + b + \beta \cdot 3,76 + \dots .$$

Далі треба визначити об'єм одного кг-моля газу за даних умов за формулою:

$$V_t = \frac{22,4 \cdot P_0 \cdot T_r}{P_r \cdot T_0}, \text{ м}^3.$$

Потім помножити цей об'єм на одержану суму кг-молів, одночасно складаючи пропорцію.

При згоранні  $M$  кг горючої речовини виділяється  $V_t \cdot \Sigma n_i$  продуктів горіння.

При згоранні  $m$  кг горючої речовини виділиться  $V_{п.г.}$  продуктів горіння.

$$V_{п.г.} = \frac{V_t \cdot \Sigma n_i \cdot m}{M}, \text{ м}^3.$$

За нормальних умов  $V_t = V_0 = 22,4 \text{ м}^3$ .

Отже, за нормальних умов:

$$V_{n.g.} = \frac{22,4 \cdot \sum n_i \cdot m}{M} \text{ м}^3.$$

Якщо треба розрахувати об'єм сухих продуктів горіння, розрахунок ведеться так само, але із загальної суми кг-молів відкидаються кг-молі води. Якщо горіння йде з надлишком повітря, то зрозуміло, що в продуктах горіння будуть надлишковий кисень і надлишковий азот. Азот, крім того, що лишився від повітря після спалювання кисню, ще й той, який є в надлишковому повітрі. Надлишкового кисню буде:

$$n_{O_2} = \beta (\alpha - 1) \text{ кг-моль},$$

$$n_{N_2} = 3,76 \beta (\alpha - 1) \text{ кг-моль},$$

всього ж азоту з повітря:

$$n_{N_2} = 3,76 \beta \cdot \alpha \text{ кг-моль}.$$

Може бути азот (нітроген) ще й у спалюваній речовині, і його теж треба враховувати.

Якщо кількість горючої речовини дається в об'ємних одиницях, то завдання значно спрощується. Не треба рахувати молекулярні маси. За законом Авогадро, кількість кг-молів пропорційна кількості об'ємів. Тобто, якщо Вам задано  $V_{г.г.} \text{ м}^3$  горючого газу, то Ви рахуєте тільки кількість кг-молів продуктів згорання ( $\sum n_i$ ), яку дасть 1 кг-моль горючого газу, а далі:

$$V_{п.г.}^0 = V_{г.г.} \cdot \sum n_i.$$

Природно, одержаний результат треба привести до умов даного горіння за формулою універсального газового закону.

Відсотковий склад отриманої суміші продуктів горіння рахують у мольних або, що в даному випадку те саме, в об'ємних відсотках:

$$\%CO_2 = \frac{n_{CO_2} \cdot 100}{\sum n_i} \quad ; \quad \%H_2O = \frac{n_{H_2O} \cdot 100}{\sum n_i} \quad ;$$

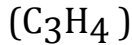
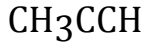
$$\%N_2 = \frac{n_{N_2(\text{загальн.})} \cdot 100}{\sum n_i} \quad ; \quad \%O_2 = \frac{n_{O_2} \cdot 100}{\sum n_i} \quad .$$

Розглянемо приклад.

Треба визначити об'єм продуктів згорання та їх відсотковий склад при спалюванні 5 кг метилацети  $CH_3 - C \equiv CH$

Коефіцієнт надлишку повітря  $\alpha = 1,5$ . Тиск – 760,0 мм рт. ст. Температура горіння – 2200°C.

Як завжди, записуємо умову задачі.



$$m = 5 \text{ кг}$$

$$\alpha = 1,5$$

$$P = 760 \text{ мм рт. ст.}$$

$$T_{г}^1 = 2473 \text{ К}$$

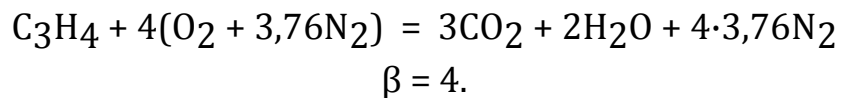
$$V_{п.г.} = ?$$

% склад?

Підраховуємо молекулярну масу метилацетилену:

$$M = 3 \cdot 12 + 4 \cdot 1 = 40.$$

Складаємо рівняння хімічної реакції:



З 1 кг-моля метилацетилену утворилося 3 кг-молі  $CO_2$  та 2 кг-молі  $H_2O$ . Витратилося 4 кг-молі кисню, отже, в продукти згорання пішло:  $4 \cdot 3,76 = 15,04$  кг-моля азоту. Але це не все. Повітря було у 1,5 рази більше, ніж треба. З кожним 1 кг-молем кисню, який витратився на горіння, в продукти згорання перейшло  $\alpha - 1 = 1,5 - 1 = 0,5$  кг-моля кисню, а з цим киснем –  $3,76(\alpha - 1) = 3,76(1,5 - 1) = 1,88$  кг-моля азоту. Оскільки в нас на згорання 1 кг-моля метилацетилену пішло не 1, а 4 кг-молі кисню, то в продукти згорання при цьому з надлишку повітря перейшло:

$$4 \cdot 0,5 = 2 \text{ кг-молі кисню і } 4 \cdot 1,88 = 7,52 \text{ кг-моля азоту.}$$

Усього ж у продуктах згорання азоту буде:

$$4 \cdot 3,76 + (1,5 - 1) \cdot 4 \cdot 3,76 = 15,04 + 7,52 = 22,56 \text{ кг-моля.}$$

Тепер підраховуємо загальну суму молів продуктів горіння.

$$\sum n_i = \sum n_{CO_2} + \sum n_{H_2O} + \sum n_{N_2} + \sum n_{O_2} = 3 + 2 + 22,56 + 2 = 29,56$$

Далі потрібно визначити об'єм одного кг-молю газу за умов горіння:

$$V_t = \frac{22,4 \cdot 760 \cdot 2473}{760 \cdot 273} = 202,9 \text{ м}^3,$$

а тепер

$$V_{n.z.} = \frac{202,9 \cdot 29,56 \cdot 5}{40} = 749,8 \text{ м}^3.$$

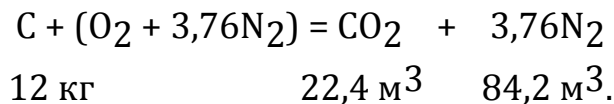
Лишається визначити відсотковий склад продуктів горіння:

$$\%CO_2 = \frac{3 \cdot 100}{29,56} = 10,1\%; \quad \%H_2O = \frac{2 \cdot 100}{29,56} = 6,8\%;$$

$$\%O_2 = \frac{2 \cdot 100}{29,56} = 6,8\%; \quad \%N_2 = \frac{22,56 \cdot 100}{29,56} = 76,3\%.$$

Перевіряємо:  $10,1 + 6,8 + 6,8 + 76,3 = 100 \%$ .

Це був розрахунок продуктів горіння індивідуальної речовини. Коли ж горючий матеріал – складна суміш речовин, то роблять приблизно те саме, що й при розрахунку потрібної кількості повітря. Горючі речовини складаються здебільшого із карбону та гідрогену. Іноді до їх складу входять сульфур, нітроген, фосфор, галогени. Для кожного елемента можна зробити розрахунок продуктів горіння.



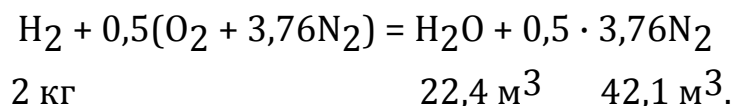
При спалюванні 1 кг-моля карбону (або 12 кг вуглецю) утворюється 1 кг-моль (або 22,4 м<sup>3</sup>) вуглекислого газу і лишається від повітря 3,76 кг-моля (або 84,2 м<sup>3</sup>) азоту.

При спалюванні 1 кг вуглецю

$$V_{CO_2} = \frac{22,4}{12} = 1,86 \cdot \text{м}^3; \quad V_{N_2} = \frac{84,2}{12} = 7,0 \cdot \text{м}^3,$$

тобто при спалюванні 1 кг вуглецю утворюється 1,86 м<sup>3</sup> вуглекислого газу і лишається від повітря 7,0 м<sup>3</sup> азоту.

Аналогічно:



При спалюванні 1 кг водню утворюється 11,2 м<sup>3</sup> води і лишається від повітря 21 м<sup>3</sup> азоту.

При спалюванні 1 кг суміші вуглецю і водню кількість CO<sub>2</sub> буде дорівнювати масовій частці вуглецю, помноженій на 1,86 м<sup>3</sup>; кількість води – масовій частці водню, помноженій на 11,2 м<sup>3</sup>; а кількість азоту – сумі масової частки вуглецю, помноженої на 7,0 м<sup>3</sup>, і масової частки водню, помноженої на 21 м<sup>3</sup>.

Наприклад, при спалюванні 1 кг суміші з 80% чистого вуглецю і 20% водню за нормальних умов об'єм продуктів горіння дорівнюватиме:

$$V_{CO_2} = 0,8 \cdot 1,86 = 1,49 \text{ м}^3; \quad V_{H_2O} = 0,2 \cdot 11,2 = 2,24 \text{ м}^3;$$

$$V_{N_2} = 0,8 \cdot 7,0 + 0,2 \cdot 21,0 = 5,6 + 4,2 = 9,8 \text{ м}^3.$$

Це був найпростіший випадок, коли кисень для горіння брався тільки з повітря. Коли ж кисень (кисисген) входить до складу горючої речовини, то з повітря його буде забиратися менше. Відповідно, менше буде азоту у продуктах горіння. Наскільки менше, неважко розрахувати.

У повітрі на 1 кг-моль кисню, або на 32 кг його, припадає 3,76 кг-моля азоту, що становить  $22,4 \cdot 3,76 = 84,2 \text{ м}^3$ . На кожен 1 кг кисню, отже, припадає  $= 2,63 \text{ м}^3$  азоту. Значить, якщо у спалюваній речовині буде, наприклад, 10% кисню (кисисгену), то у продуктах згорання цієї речовини буде на  $0,1 \cdot 2,63 = 0,263 \text{ м}^3$  азоту менше, ніж було би, якби кисень брався тільки з повітря (якби у складі горючої речовини його не було).

Що робити, коли до складу горючої речовини входять азот (нітроген) або волога? Вони при горінні перетворюються у відповідні газоподібні речовини, які треба додавати до загальної кількості азоту або водяної пари. За нормальних умов кожен кг азоту (нітрогену) дає

$$\frac{22,4}{28} = 0,8 \text{ м}^3 \text{ азоту, а кожен кг вологи - } \frac{22,4}{18} = 1,24 \text{ м}^3 \text{ водяної пари.}$$

Розглядаємо приклад.

Спалюється 2 кг речовини, що містить [C] – 50 %, [H] – 20 %, [N] – 10 %, [O] – 10 %, вологи – 10 %. Треба визначити, скільки і яких продуктів горіння утвориться за нормальних умов при  $\alpha = 1$ .

$$\underline{[C]=50\%, [H]=20\%, [N]=10\%, [O]=10\%, [H_2O]=10\%}$$

$$V_{\text{п.г.}} = ?$$

Краще всього такі завдання розв'язувати у формі таблиці.

Речовина	CO <sub>2</sub> , м <sup>3</sup>	H <sub>2</sub> O, м <sup>3</sup>	N <sub>2</sub> , м <sup>3</sup>
Карбон	2·0,5·1,86	–	2·0,5·7,0
Гідроген	–	2·0,2·11,2	2·0,2·21,0
Нітроген у паливі	–	–	2·0,1·0,8
Вода у паливі	–	2·0,1·1,24	–
Нітроген за рах. кисню	–	–	-2·0,1·2,63
∑	1,86	4,73	15,56 - 0,53

Усього: Vп.г. = 21,62 м<sup>3</sup>.

### *Висновок із питання 1.3.3*

Продукти горіння будь-якої горючої речовини в загальному випадку – це суміш газоподібних оксидів, азоту і залишків кисню з розподіленими в них дрібними рідкими та твердими частинками. Розрахунок об'єму продуктів згорання чистих речовин проводять за рівняннями хімічних реакцій горіння, базуючись на законі Авогадро. Розрахунок об'єму продуктів згорання суміші речовин проводять, базуючись на відсотковому складі цих речовин, за формулами, виведеними теоретично. В усіх випадках враховують відміну заданих умов горіння від нормальних.

### *Висновок із теми 1.3*

Основою майже всіх розрахунків в теорії розвитку і припинення горіння є рівняння хімічної реакції горіння, які пишуться з урахуванням присутності в повітрі азоту. Об'єм повітря, необхідного для спалювання горючої речовини, та об'єм продуктів згорання вираховують, виходячи з закону Авогадро.

### *Контрольні питання до теми 1.3*

1. Яка різниця між такими цифрами рівнянь хімічних реакцій, як індекс і стехіометричний коефіцієнт?
2. Для якої кількості горючої речовини пишуться рівняння хімічних реакцій у курсі ТРтаПГ?
3. Яким чином хімічні рівняння в курсі ТРтаПГ враховують наявність в окиснику (повітрі) аргону та гелію?
4. Молярна маса ацетилену 26 атомних одиниць маси. Який об'єм займають 26 кг ацетилену при температурі 0 °С і тиску 380 мм рт. ст.?
5. Який об'єм займає та ж кількість ацетилену при тиску 101,325 кПа і температурі +273 °С?

6. Для спалювання одного моля водню теоретично необхідно 0,5 моля кисню. Скільки кубічних метрів повітря необхідно для спалювання за нормальних умов 2 кг водню?

*Література для поглибленого вивчення матеріалу даної теми*

1. ДСТУ 2272:2006 «Пожежна безпека. Терміни та визначення основних понять». – Київ: Держспоживстандарт України, 2007.

2. Абдурагимов И.М., Андросов А.С., Исаева Л.К., Крылов Е.В. Процессы горения: Учебное пособие. – М.: Высшая инженерно-техническая школа МВД СССР, 1984. – 268 с.

3. Абдурагимов И.М., Говоров В.Ю., Макаров В.Е. Физико-химические основы развития и тушения пожаров: Учебное пособие. – М.: Высшая инженерно-техническая школа МВД СССР, 1980. – 256 с.

4. Демидов П.Г., Саушев В.С. Горение и свойства горючих веществ: Учебное пособие. – М.: Высшая инженерно-техническая школа МВД СССР, 1975. – 280 с.

5. Демидов П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П. Горение и свойства горючих веществ: Учебное пособие. – М.: Химия, 1981. – 272 с.

6. Пожарная безопасность. Взрывобезопасность. Справочник под ред. Баратова А.Н. – М.: Химия, 1987. - 272 с.

7. Т.В. Магльована, Г.И.Елагин: Химические основы развития и тушения пожаров. - Черкаси 2018 – 225 с.

8. Г.І. Єлагін, М.Г. Шкарабура, М.А. Кришталь, О.М. Тищенко. Основи теорії розвитку та припинення горіння. – Черкаси 2001 – 447 с.

9. О.В. Тарахно. Теоретичні основи пожежовибухонебезпеки. - Харків: АЦЗУ, 2006 – 395 с.



## Тема 1.4. Теплота згорання і її баланс

### 1.4.1. Закони термохімії.

#### Теплота утворення і теплота згорання речовин

Внаслідок хімічних реакцій виділяється або поглинається енергія. Хімічна термодинаміка поділяє реакції на екзо- та ендотермічні.

Реакції, при яких енергія виділяється, називаються екзотермічними (екзо – назовні).

Реакції, при яких енергія поглинається, називаються ендотермічними (ендо – всередину).

Кількість тепла, яка виділяється при хімічній реакції, називається тепловим ефектом реакції.

Виділяється енергія у тому випадку, коли на розрив старих зв'язків її витрачається менше, ніж виділяється при утворенні нових, тобто, коли в системі є надлишок енергії. Саме такими є реакції окисно-відновні, ті реакції, що спричиняють горіння і пожежу.

При горінні енергія виділяється у вигляді теплової і світлової. Остання, однак, відносно невелика, і тому всю енергію, що виділяється, ототожнюють з енергією тепловою. В нашому курсі енергія і теплота в переважній більшості випадків – синоніми. Теплотою згорання називається кількість теплоти, яка може виділитися при повному згоранні одиниці маси речовини або матеріалу.

В практичних підрахунках теплоту згорання визначають не тільки для одиниці маси, а й для одного моля і для одиниці об'єму.

Теплота згорання дуже тісно пов'язана з таким поняттям, як теплота утворення (ентальпія  $\Delta H_{298}^0$ ).

Теплотою утворення даної сполуки називається кількість теплоти, що виділяється при утворенні одного моля сполуки з простих речовин.

Теплоти утворення найбільш стійких за нормальних умов простих речовин прийняті рівними нулю.

Нулю дорівнює теплота утворення  $H_2$ . Нулю дорівнює теплота утворення  $O_2$ :

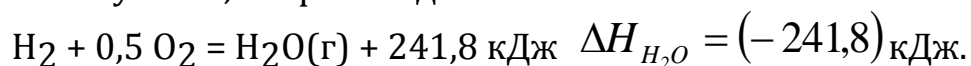
$$\Delta H_{H_2} = 0; \Delta H_{O_2} = 0.$$

Але вже для  $O_3$  вона від нуля відрізняється:

$$\Delta H_{O_3} = + 142,5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

У хімічній термодинаміці теплота, що виділяється із системи при даному процесі, береться із знаком “-”; а теплота, що поглинається системою, збільшує запас її енергії, – із знаком “+”.

Теплота утворення газоподібної води з водню і кисню  $\Delta H_{H_2O} = (-241,8)$  кДж/моль. Тобто, при згоранні водню запас енергії в системі зменшується, енергія виділяється.



Усі термохімічні розрахунки, які проводяться в нашому курсі, базуються на формулюванні першого і другого законів термохімії, які є окремим випадком загального закону збереження енергії.

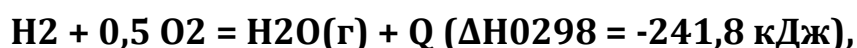
Перший закон термохімії було встановлено ще наприкінці XVIII століття. Згідно з цим законом, якщо при утворенні будь-якої сполуки виділяється (або поглинається) деяка кількість теплоти, то при розкладі цієї сполуки у тих же умовах така ж кількість теплоти поглинається (або виділяється).

Другий закон термохімії було введено у 1840 р. російським академіком І.І. Гессом. Нижче наведено найбільш вдале формулювання цього закону і найбільш важливий його наслідок.

Закон констатує. Тепловий ефект хімічної реакції не залежить від характеру і послідовності окремих її стадій і визначається лише початковими та кінцевими продуктами реакції та їх фізичним станом.

Звідси випливає: тепловий ефект хімічної реакції дорівнює сумі теплот утворення отриманих речовин за мінусом суми теплот утворення вихідних речовин.

Таким чином, теплота утворення молю води є в той же час тепловим ефектом хімічної реакції згорання молю водню:



оскільки теплоти утворення простих речовин ( $H_2$  та  $O_2$ ) дорівнюють нулю.

$$H_{зг}(H_2) = H_{утв}(H_2O) - H_{утв}(H_2) - H_{утв}(O_2).$$

Наведений наслідок, до речі, доводить неможливість існування вічного двигуна на основі хімічних реакцій. Скільки б і яких хитромудрих хімічних стадій не вигадувати, закон термохімії обійти не вдасться.

Простіше всього це положення можна проілюструвати на прикладі.

Вуглець у кисні можна спалити до чадного газу:

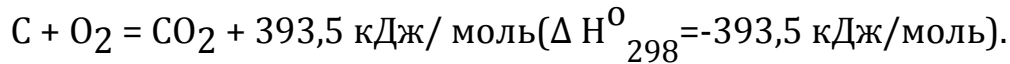


Чадний газ можна зібрати і спалити до  $CO_2$ :



Кожного разу виділяється певна кількість теплоти, у першому випадку – 110,5 кДж/моль, у другому – 283,0 кДж/моль.

А можна спалити вуглець відразу до вуглекислого газу:



Сума теплових ефектів двох перших реакцій буде точно такою, як тепловий ефект третьої.

Внаслідок реакцій згорання серед інших продуктів дуже часто утворюється вода. Воду при згоранні дають речовини, які містять водень. Крім того, вода може міститись у горючому матеріалі або як домішка (вологість), або як складова частина кристалогідрату. Випаровування всієї цієї води – і тієї, що тільки-но утворилася, і тієї, що була у речовині, – вимагає певної витрати теплоти, теплоти випаровування. З огляду на різницю виділення теплоти за умови утворення рідкої і газоподібної води, розрізняють вищу і нижчу теплоту згорання.

Вищою теплотою згорання  $Q_V$  називають кількість тепла, що виділяється при повному згоранні 1 кг або 1 м<sup>3</sup> горючої речовини за умови, що весь водень, який міститься в ній, згорає з утворенням рідкої води.

Нижчою теплотою згорання  $Q_H$  називають кількість тепла, що виділяється при повному згоранні 1 кг або 1 м<sup>3</sup> горючої речовини за умови згорання водню до утворення водяної пари і випаровування вологи горючої речовини.

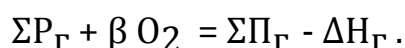
Розрахувати одну, знаючи другу, досить легко. Треба просто врахувати теплоту випаровування води. А вона становить  $\approx (+44)$  кДж/моль. Теплота утворення газоподібної води становить  $(-241,8)$  кДж/моль, а рідкої –  $(-285,8)$  кДж/моль.

#### *Висновок із питання 1.4.1*

Реакція згорання речовин, як правило, відноситься до екзотермічних хімічних реакцій, внаслідок яких енергія з системи виділяється в оточуюче середовище. Тепловий ефект реакції горіння, як і будь-якої хімічної реакції, дорівнює сумі теплот утворення продуктів реакції за мінусом суми теплот утворення вихідних речовин.

### 1.4.2. Розрахунок теплоти згорання індивідуальних речовин і їх сумішей

У довідниках є теплоти утворення майже всіх існуючих на теперішній час речовин, у тому числі продуктів згорання органічних речовин: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, HCl і інших. Здебільшого вони наводяться для стандартних умов (див. стор. 32). Якщо ж у довіднику цієї величини немає, або просто в задачі ставиться завдання розрахувати її самому, треба скористатися математичним виразом, що виходить із другого закону термодинаміки. Якщо ми маємо суміш горючих речовин ΣP<sub>Г</sub>, то при горінні в повітрі, реагуючи з киснем, вона дасть суміш продуктів згорання ΣП<sub>Г</sub> і тепло ΔH<sub>Г</sub>:



Наслідок другого закону термодинаміки в цьому випадку записується таким чином:

$$\Delta H_{Г} = \sum H_{\text{п.г.}} - \sum H_{\text{р.г.}} - \beta H_{O_2},$$

але  $\beta H_{O_2} = 0$ , звідки:

$$H_{Г} = \sum H_{\text{п.г.}} - \sum H_{\text{р.г.}}$$

де: ΔH<sub>Г</sub> – теплота реакції горіння (або, якщо поміняти знак на протилежний, тепловий ефект реакції);

ΣH<sub>пг</sub> – сума теплот утворення продуктів реакції;

ΣH<sub>рг</sub> – сума теплот утворення вихідних горючих речовин.

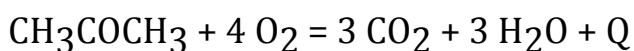
Таким чином, коли горить індивідуальна хімічна сполука, то теплоту реакції горіння підрахувати досить просто.

Наприклад.

Горить ацетон. Треба визначити нижчу теплоту згорання.

Взагалі-то, ця величина є у довідниках. Але, припустимо, у Вас є сумніви відносно саме цих табличних даних і Ви хочете перевірити їх розрахунком.

З чого починати? З рівняння хімічної реакції. Азот у даному випадку можна проігнорувати: його кількість однакова і в лівій, і в правій частині хімічного рівняння, до того ж теплота утворення азоту дорівнює нулю.



$$H_{\text{утв}}(\text{ац}) = - 248,45 \text{ кДж/моль (табл. 2 додатку);}$$

$$H_{\text{утв}}(CO_2)_{\text{газ}} = - 393,78 \text{ кДж/моль(табл. 2 додатку);}$$

$$H_{\text{утв}}(H_2O)_{\text{газ}} = - 241,80 \text{ кДж/моль(табл. 2 додатку);}$$

$$H_{\text{утв}}(\text{O}_2) = 0$$

$$\Delta H_{\text{r}}(\text{ац}) = 3 \cdot (-393,78) + 3 \cdot (-241,80) - (-248,45) = -1181,3 - 725,4 + 248,5 = -1906,7 + 248,5 = -1658,2 \text{ кДж/моль.}$$

Що робити, коли маємо суміш індивідуальних речовин? Розраховувати або визначати за довідниками теплоту згорання для кожної окремо, визначати частки молю кожної у суміші і підсумовувати загальний тепловий ефект, враховуючи внесок кожної компоненти.

Наприклад, горить суміш із 20 кг ацетону і 2 кг водню. Треба визначити вищу теплоту згорання цієї суміші.

$$H_{\text{зг}}(\text{ац}) = -1786,9 \text{ кДж/моль (вища, табл. 2 додатку);}$$

$$H_{\text{зг}}(\text{H}_2) = -285,8 \text{ кДж/моль (вища).}$$

Як вирахувати частки молю? Поділити масову кількість (кілограми) на масу 1 кг-моль.

$$\text{Ацетон: } \text{C}_3\text{H}_6\text{O}, M = 3 \cdot 12 + 1 \cdot 6 + 16 = 58;$$

$$r_{\text{ац}} = 20/58 = 0,345 \text{ кг-моль.}$$

$$\text{Водень: } \text{H}_2, M = 2; r_{\text{вод}} = 2/2 = 1 \text{ кг-моль.}$$

Загальна теплота згорання цієї суміші:

$$\Delta H_{\text{в}} = 0,345 \cdot (-1786,9) \cdot 10^3 + 1 \cdot (-285,8) \cdot 10^3 = -616500 - 285800 = -902300 \text{ кДж.}$$

У практичних підрахунках частіше використовують теплоти згорання не кг-молю, а масових або об'ємних одиниць розрахунку.

Якщо то індивідуальна речовина, то перерахунок мольної теплоти у масову проводиться за формулою, яку легко вивести самому:

$$Q_{\text{в}} = 1000 H_{\text{зг}}/M \text{ кДж/кг,}$$

$H_{\text{зг}}$  – теплота згорання в кДж/моль,

$M$  – молекулярна маса.

Для перерахунку в об'ємні одиниці:

$$Q_{\text{в}} = 1000 H_{\text{зг}}/V_{\text{т}} \text{ кДж/м}^3,$$

$V_{\text{т}}$  у цій формулі – об'єм одного моля речовини при заданих умовах.

Якщо горить матеріал, для якого замість хімічної формули відомий лише відсотковий склад, орієнтовну вищу теплоту згорання можна вирахувати за формулою Д.І. Менделєєва:

$$Q_{\text{в}} = 339,4\text{C} + 1257\text{H} - 108,9 (\text{O} + \text{N} - \text{S}) \text{ кДж/кг.}$$

У цій формулі  $\text{C}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{S}$  – масова відсоткова кількість у суміші відповідно вуглецю, водню, кисню, азоту, сірки.

Формула для визначення нижчої теплоти згорання відрізняється тим, що враховує теплоту випаровування води:

$$Q_H = 339,4C + 1257H - 108,9(O+N-S) - 25(9H + W) \text{ кДж/кг.}$$

Нижча теплота згорання найбільш енерговмісних речовин:

водню 142,5 тисячі кДж/кг;

метану 55,6 тисячі кДж/кг;

вуглецю 32,75 тисячі кДж/кг.

Значення теплоти згорання усіх вуглеводнів перебуває між значеннями її для вуглецю і для водню.

Якщо в молекулі є сульфур, нітроген, а особливо галогени й кисень, то теплота згорання значно знижується. Так, вже для метанолу  $\text{CH}_3\text{OH}$  вона має значення 23,8 тис. кДж/кг, а для мурашиної кислоти  $\text{HCOOH}$  – всього 5,7 тис. кДж/кг. Порівняйте із значенням для метану.

Існує межа значення теплоти згорання, нижче якої речовини в атмосфері повітря горіти не здатні. Це речовини, теплота згорання яких не перебільшує 2100 кДж/кг.

#### *Висновок із питання 1.4.2*

Теплоти утворення і згорання переважної більшості індивідуальних речовин можна знайти в довідниках. У разі потреби їх можна обчислити, користуючись законом Гесса, або за формулою Менделєєва. Теплоту згорання суміші речовин можна розрахувати за мольними частками компонентів або за формулою Менделєєва.

### **1.4.3. Температура горіння, її експериментальне та розрахункове визначення**

Теплота згорання – це кількість тепла, яка теоретично могла б виділитися при повному згоранні речовини. Практично, у зоні горіння при пожежі ця теплота повністю не виділяється, оскільки горіння супроводжується недопалами. При горінні речовин із великим вмістом вуглецю виділяється 80–90 відсотків від теоретично можливої кількості тепла.

Тепло, що виділяється у зоні горіння, здебільшого передається продуктам згорання, які нагріваються до певної температури.

Та максимальна температура, до якої в процесі горіння нагріваються продукти згорання, включаючи азот, називається температурою горіння.

Розрізняють калориметричну, теоретичну та дійсну температуру горіння. Підручники подають неоднакові визначення. Іноді виходить, що калориметрична і теоретична температура – те саме. Але все ж таки потрібно розрізнити їх. Найлегше – то з дійсною

температурою. Дійсна – це та температура, що існує в зоні пожежі реально.

Калориметричною є температура, до якої нагріваються продукти повного згорання за таких умов:

1. Усе тепло, що виділяється, витрачається на нагрів продуктів згорання. Втрати тепла дорівнюють нулю.

2. Початкова температура повітря і горючої речовини дорівнює нулю (за Цельсієм).

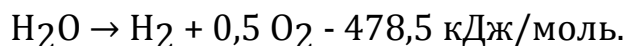
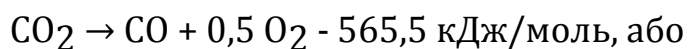
3. Кількість повітря дорівнює теоретично необхідній ( $\alpha = 1$ ).

4. Відбувається повне згорання.

Таким чином, калориметрична температура – це та температура, яка може бути досягнутою за найсприятливіших для пожежі умов, але, коли горіння починається при  $0^{\circ}\text{C}$ . Тепло, що виділяється, нагріває умовно продукти згорання до калориметричної температури. Надлишку повітря немає, і зайве тепло на нагрів надлишків не витрачається, інших втрат тепла теж немає (ніякого нагріву конструкцій будівель чи випромінювання тепла).

Теоретична температура трохи нижча за калориметричну. Теоретична температура – це температура, яка враховує ендотермічні процеси дисоціації продуктів згорання при високій температурі.

Наприклад:



У цьому випадку тепловий ефект «з мінусом», тобто у процесі теплота поглинається. Ясно, що чим більша кількість теплоти поглинається у процесі дисоціації, тим менша її кількість лишається на нагрів продуктів згорання. Практично, дисоціація стає помітною лише при температурах, вищих за  $1700^{\circ}\text{C}$ . При дифузійному горінні в умовах звичайної пожежі така температура не досягається.

У практичних розрахунках для оцінки можливої максимальної температури використовують калориметричну, а для оцінки реальної ситуації – дійсну температуру.

Дійсна температура – це, як вже говорилося, реальна температура пожежі. Розрізняють температуру внутрішньої і зовнішньої пожежі.

Температура внутрішньої пожежі – це середня температура диму в приміщенні, у якому пожежа відбувається.

Температура зовнішньої пожежі – це, власне, температура полум'я.

Енергія, яка витрачається на нагрів продуктів згорання від  $0^{\circ}\text{C}$  до калориметричної температури, – це та теплота, що виділяється при

горінні. Оскільки ця енергія витрачається не тільки на збільшення тепловмісту продуктів згорання, а й на випаровування води, це буде нижча теплота згорання. Таким чином, тепло, що йде на нагрів продуктів згорання до калориметричної температури, дорівнює нижчій теплоті згорання:  $q_{\Gamma} = Q_{\text{H}}$ , або  $Q_{\text{H}} = q_{\Gamma}$ , тобто теплоті, що виділяється.

Це тепло йде на нагрів продуктів згорання і, по суті, є тепловмістом продуктів згорання. Як відомо з фізики, тепловміст можна визначити за формулою:

$$Q_{\Gamma} = V_{\text{п.г.}} \cdot c_{\text{pm}} \cdot T_{\Gamma},$$

де:  $V_{\text{п.г.}}$  = об'єм продуктів згорання;

$c_{\text{pm}}$  = середня об'ємна теплоємність продуктів згорання;

$T_{\Gamma}$  = температура горіння, К.

Продукти згорання – це суміш речовин, основними з яких є газоподібні  $\text{CO}_2$  (г),  $\text{H}_2\text{O}$  (г),  $\text{SO}_2$  (г),  $\text{N}_2$  (г). Тому

$$q_{\Gamma} = q_{\text{CO}_2} + q_{\text{H}_2\text{O}} + q_{\text{SO}_2} + q_{\text{N}_2} + \text{і т. д.},$$

або

$$q_{\Gamma} = V_{\text{CO}_2} \cdot c_{\text{CO}_2} \cdot T_{\Gamma} + V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot T_{\Gamma} + V_{\text{SO}_2} \cdot c_{\text{SO}_2} \cdot T_{\Gamma} + V_{\text{N}_2} \cdot c_{\text{N}_2} \cdot T_{\Gamma}.$$

Об'ємна теплоємність для  $\text{CO}_2$  та  $\text{SO}_2$  має досить близькі значення, тому  $V_{\text{CO}_2}$  та  $V_{\text{SO}_2}$  об'єднують у  $V_{\text{RO}_2} = V_{\text{CO}_2} + V_{\text{SO}_2}$ .

Теплоємність цієї суміші вважають рівною  $C_{\text{CO}_2}$ . Виходить:

$$q_{\Gamma} = V_{\text{RO}_2} \cdot c_{\text{CO}_2} \cdot T_{\Gamma} + V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot T_{\Gamma} + V_{\text{N}_2} \cdot c_{\text{N}_2} \cdot T_{\Gamma}$$

Теплоємність майже всіх речовин подано в довідниках. У більшості випадків для найбільш поширених продуктів згорання в довідниках наводяться прямо значення тепловмісту для  $1 \text{ м}^3$ , тобто  $\text{с} \cdot \text{Т}$ . Для кожної речовини з точністю до 1 чи 10 градусів зробити це практично неможливо, але для найважливіших продуктів згорання такі величини через кожні  $100^\circ\text{C}$  є в таблицях (наприклад табл. 5 та 6 додатку).

Наприклад, тепловміст  $\text{CO}_2$ :

$$\text{при } 1500^\circ\text{C} \quad q(1500) = 3505,7 \text{ кДж/м}^3;$$

$$\text{при } 1600^\circ\text{C} = 3771,4 \text{ кДж/м}^3.$$

А що робити, коли треба знайти тепловміст, припустимо, при  $1542^\circ\text{C}$ ? Треба робити інтерполяцію. Хід міркувань тут простий. На кожні  $100^\circ$  у даному інтервалі припадає  $3771,4 - 3505,7 = 265,7 \text{ кДж/м}^3$  тепловмісту, на  $1^\circ$  припадає  $2,657 \text{ кДж/м}^3$ . Значить, при  $1542^\circ\text{C}$  тепловміст буде дорівнювати:  $3505,7 + 42 \cdot 2,657 = 3617,3 \text{ кДж/м}^3$ .



Інтерполяцію не можна замінювати екстраполяцією, тобто не можна визначати тепловміст для, наприклад, 1325 °С, маючи значення для 1100° і 1200° або для 1400° і 1500°, треба брати значення тільки для 1300° і 1400°, щоб Ваше значення було між обраними.

Як розрахувати температуру горіння в кожному окремому випадку? Для розв'язання таких завдань треба спочатку визначити дві речі:  $Q_H$  – нижчу теплоту згорання і  $V_i$  – об'єм кожного продукту, що утворюється при спалюванні 1кг заданого матеріалу.

Розглянемо хід виконання таких завдань на прикладі. Одночасно будуть подаватися алгоритм розв'язання й ілюстрація його прикладом. Як завжди, може бути два випадки: горить індивідуальна речовина або матеріал, для якого визначено елементний склад. Розрахунок відрізняється не набагато. Візьмемо другий випадок.

Треба визначити температуру горіння суміші речовин, яка має склад:

[C] = 50%; [H] = 5%; [O]=30%; [N] = 2%; [W] = 13%;  $\alpha = 1$ .  
Початкові умови горіння – нормальні, тобто  $P_0=101,325$  кПа і  $T_0=273^\circ\text{C}$ .

1. Визначаємо нижчу теплоту згорання. У даному випадку – за формулою Менделєєва:

$$Q_H = 339,4C + 1257H - 108,9(O+N-S) - 25(9H + W);$$

$$Q_H = 339,4 \cdot 50 + 1257 \cdot 5 - 108,9(30+2) - 25(9 \cdot 5 + 13) =$$

$$16970 + 6285 - 3485 - 1450 = 3235 - 4938 = 18320 \text{ кДж/кг.}$$

2. Далі треба визначити об'єм і склад продуктів горіння. Значить, треба скласти таблицю, яка наводилася на стор. 43.

Речовина	CO <sub>2</sub> , м <sup>3</sup> /кг	H <sub>2</sub> O, м <sup>3</sup> /кг	N <sub>2</sub> , м <sup>3</sup> /кг
Вуглець	$(50/100) \cdot 1,86 = 0,93$	–	$(50/100) \cdot 7,0 = 3,5$
Водень	–	$0,05 \cdot 11,2 = 0,56$	$0,05 \cdot 21 = 1,05$
Азот у паливі	–	–	$0,02 \cdot 0,8 = 0,016$
Вода у паливі	–	$0,13 \cdot 1,24 = 0,16$	–
Азот за рахунок кисню	–	–	$-0,3 \cdot 2,63 = -0,79$
<b>V<sub>п.г.</sub></b>	<b>0,93</b>	<b>0,72</b>	<b><math>4,57 - 0,79 = 3,78</math></b>

Усього  $V_{п.г.} = 0,93 + 0,72 + 3,78 = 5,43 \text{ м}^3/\text{кг}$ .

3. Тепер визначаємо середній тепловміст продуктів згорання:

$$q_{н.г.} = \frac{Q_H}{V_{н.г.}} = \frac{18320}{5,43} = 3373,8 \text{ кДж/м}^3.$$

Більше всього у наших продуктах згорання азоту, значить, середній тепловміст суміші продуктів згорання здебільшого визначається тепловмістом саме азоту. Тому в довідниках відшукуємо, при якій температурі тепловміст азоту становить приблизно 3374 кДж/м<sup>3</sup> (див., наприклад, таблицю 4 у додатку). При 2200 °С – 3306,3 кДж/м<sup>3</sup>, при 2300 °С – 3469 кДж/м<sup>3</sup>.

Для решти газів (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) при цих температурах тепловміст ще більший, ніж для азоту. Отже, якщо замінити частину азоту на воду і вуглекислий газ, то тепловміст суміші буде більшим, ніж для чистого азоту. При 2300 °С буде більшим за 3469,3, а при 2200 °С – більшим за 3306,3 кДж/м<sup>3</sup>.

А нам треба всього 3400,9, тобто менше 3469,3. Та й при 2200 °С тепловміст, мабуть, буде зavelикий. Обираємо 2000 °С і обчислюємо q<sub>Г</sub> нашого складу продуктів при цій температурі за формулою q<sub>Г</sub>=q<sub>i</sub>·V<sub>i</sub>:

$$\begin{aligned} q_{Г} &= q(\text{CO}_2) \cdot V(\text{CO}_2) + q(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O}) + q(\text{N}_2) \cdot V(\text{N}_2); \\ q_{Г} &= 0,93 \cdot 4847,8 + 0,72 \cdot 3928,5 + 3,78 \cdot 2979,9 = \\ &= 4508,5 + 2828,5 + 11230,8 = 18567,8 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

А в нас 18320 кДж, тобто ще менше. Тому друге з потрібних значень шукаємо при ще меншій температурі, при 1900 °С. Для 1900 °С:

$$\begin{aligned} q_{Г} &= 0,93 \cdot 4579,7 + 0,72 \cdot 3693,5 + 3,78 \cdot 2812,2 = \\ &= 4259,1 + 2659,3 + 10602,0 = 17520,4 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Тепер ми маємо значення при 2000 °С, яке більше нашого, і при 1900 °С, яке менше нашого. Можна приступати до інтерполяції.

На різницю 18567,8 – 17520,4 кДж припадає 100°. Вираховуємо, скільки ж припаде на різницю між нашим значенням і тим, що ми маємо при 1900 °С:

$$\frac{(2000 - 1900) \cdot (18320,0 - 17520,4)}{18567,8 - 17520,4} = \frac{100 \cdot 799,6}{1074,4} = 76$$

Температура горіння у нашому випадку дорівнює:

$$1900 \text{ °С} + 76 \text{ °С} = 1976 \text{ °С.}$$

З наведеного прикладу видно, що загальна формула інтерполяції виглядає таким чином:

$$t_{Г} = t_{М} + \frac{(t_{Б} - t_{М}) \cdot (Q_{Н} - q_{М})}{q_{Б} - q_{М}}$$

де: t<sub>Г</sub> – калориметрична температура горіння даного матеріалу (речовини);

$t_M$  – менше із значень температури, знайдених у таблиці;  
 $t_6$  – більше із значень температури, знайдених у таблиці;  
 $q_M$  – менше із значень тепловмісту, знайдених у таблиці;  
 $q_6$  – більше із значень тепловмісту, знайдених у таблиці;  
 $Q_H$  – нижча теплота згорання матеріалу.

Звичайно розрахунком визначають калориметричну температуру горіння.

У випадку, коли горить індивідуальна хімічна речовина, завдання трохи полегшується.  $Q_H$  у цьому випадку можна визначати як різницю між теплотами утворення кінцевих та початкових речовин або безпосередньо з табличних даних. У таблицях наведені теплоти горіння майже всіх органічних речовин.

Калориметрична температура має порядок 1900-2000 °С. Для вуглеводнів, до складу яких не входить кисень, ця температура досягає 2600–3000 °С. Але це калориметрична температура, тобто ідеальна і середня по всьому об'єму. Дійсна температура у різних точках пожежі різна. Найбільша вона у зоні горіння, у зоні полум'я. З висотою полум'я вона досить різко змінюється. А взагалі, на відміну від калориметричної, дійсна температура на пожежі не перевищує 1000–1500 °С.

#### *Висновок із питання 1.4.3*

Температурою горіння називається максимальна температура, до якої нагріваються продукти згорання в процесі пожежі. Розрізняють калориметричну, теоретичну і дійсну температуру горіння. Для розрахунку калориметричної температури горіння необхідно знайти теплоту згорання даного матеріалу та об'єм кожного з продуктів згорання, а потім за довідниками знайти тепловміст кожного з цих продуктів згорання.

#### *Висновок із теми 1.4*

Базою для теплових розрахунків в теорії розвитку і припинення горіння є рівняння хімічної реакції горіння, матеріальний баланс процесу горіння і другий закон хімічної термодинаміки. При розрахунках використовуються формули і величини, виведені теоретичним шляхом (закон Гесса, формули Менделєєва і т. ін.), й експериментальні табличні дані (теплоти утворення речовин, теплоємність, тепловміст найбільш поширених продуктів згорання й ін.).

#### *Контрольні питання до теми 1.4*

1. У яких одиницях вимірюються теплота утворення і теплота згорання?

2. Яку величину має теплота утворення молекули хлору?
3. На яку величину теплота утворення води більша за теплоту згорання водню, якщо обидва процеси розглядаються за нормальних умов?
4. Вищою чи нижчою буде вважатися теплота згорання бензину при пожежі на складі ПММ?
5. Скільки кДж тепла виділиться при спалюванні 1 кг водню, якщо теплота його згорання дорівнює (- 241,8) кДж/моль?
6. Скільки відсотків карбону і скільки – гідрогену у молекулі метану  $\text{CH}_4$ ?

*Література для поглибленого вивчення матеріалу даної теми*

1. Абдурагимов И.М., Андросов А.С., Исаева Л.К., Крылов Е.В. Процессы горения: Учебное пособие. – М.: Высшая инженерно-техническая школа МВД СССР, 1984. – 268 с.
2. Бронишевский Б.П., Шандыба В.А. Специальная химия: Учебное пособие. – М.: Учебно-методический кабинет МВД СССР, 1979. – 64 с.
3. Демидов П.Г., Саушев В.С. Горение и свойства горючих веществ: Учебное пособие. – М.: Высшая инженерно-техническая школа МВД СССР, 1975. – 280 с.
4. Демидов П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П. Горение и свойства горючих веществ: Учебное пособие. – М.: Химия, 1981. – 272 с.
5. Менделеев Д.И. О теплоте горения углей и другого топлива / Журнал Русского физико-химического общества. – 1897. – Т. 29. – Вып. 2. – Часть химическая. – С. 144.
6. Менделеев Д.И. Сочинения. – М.: Изд-во АН СССР. – Т. XV – 1949, С. 627.
7. Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. – М.: Химия, 1979. – 423 с.
8. Handrick G.R. / Ind. Eng. Chem. – 1956, V.48, p. 1366.
9. Пожарная безопасность. Взрывобезопасность. Справочник под ред. Баратова А.Н. – М.: Химия, 1987. - 272 с.
10. Т.В. Магльована, Г.И.Елагин: Химические основы развития и тушения пожаров. - Черкаси 2018 – 225 с.
11. Г.І. Єлагін, М.Г. Шкарабура, М.А. Кришталь, О.М. Тищенко. Основи теорії розвитку та припинення горіння. – Черкаси 2001 – 447 с.
12. О.В. Тарахно. Теоретичні основи пожежовибухонебезпеки. – Харків: АЦЗУ, 2006 – 395 с.

## РОЗДІЛ 2. ВИНИКНЕННЯ ПРОЦЕСУ ГОРІННЯ

### Тема 2.1. Самозаймання горючих систем

#### 2.1.1. Перебіг і швидкість реакцій горіння

Перебіг і швидкість горіння залежить від природи речовини, в першу чергу від її агрегатного стану. При горінні кожна речовина проходить певні стадії. Найменше їх при горінні газів та парів. Тут достатньо лише перемішати горючу компоненту з газоподібним окисником (наприклад, киснем чи повітрям) і підпалити суміш, яка горить гомогенно. Рідини здебільшого горять лише після випаровування і змішування парів з газоподібним окисником, тобто в загальному випадку горіння відбувається знов-таки гомогенно над поверхнею рідини. Горіння ж твердих речовин вимагає більшої підготовки. Під дією теплового імпульсу (від зовнішнього джерела або від пожежі) деякі тверді речовини, такі як метали, вищі вуглеводні і т.п., насамперед плавляться до рідини, потім випаровуються і вже потім горять над поверхнею речовини. Інші тверді речовини (полімерні сполуки, частково деревина) розкладаються, утворюючи рідину або газ і потім проходять стадії, притаманні вже цим агрегатним станам. Є і такі речовини, що горять гетерогенно, без попереднього розкладу, окислюючись газоподібним окисником безпосередньо з поверхні. Прикладом такого горіння можуть слугувати графіт, антрацит, деревина у пізніх стадіях згоряння.

Від чого ж залежить швидкість горіння? І у випадку гомогенного і у випадку гетерогенного горіння ця швидкість підкоряється законам кінетики хімічних реакцій.

У випадку гомогенної реакції її швидкість відносять до молю речовини, тобто вимірюють кількість молів, що прореагувала (або утворилася) в одиницю об'єму в одиницю часу. Враховуючи ж, що кількість молів в одиниці об'єму – це концентрація речовини, швидкість гомогенної хімічної реакції вимірюють зміною у часі концентрації вихідних речовин або концентрації продуктів, що утворюються.

У випадку гетерогенної реакції вимірюють зміну концентрації на одиниці поверхні.

Швидкість реакції горіння, як і будь-якої іншої хімічної реакції, залежить від природи речовин, їх концентрації і від температури. Як же впливає кожен з цих факторів? І чому одна реакція протікає, та ще з прискоренням, а друга швидко припиняється?

Насамперед це пояснюється міцністю зв'язків в існуючих молекулах: чим вони слабші, тим легше під дією зовнішнього імпульсу

енергії розриваються. При хімічних реакціях існуючі зв'язки між атомами в молекулі розриваються, молекула гине.

Натомість утворюються нові зв'язки, нові молекули. Розрив старих зв'язків вимагає витрат енергії, а при утворенні нових – енергія виділяється. Якщо при утворенні нових зв'язків енергії виділяється більше, ніж потрібно для розриву старих, реакція йде з прискоренням. Якщо ж нових зв'язків утворюється мало, або вони мають більшу енергію утворення, реакція припиняється.

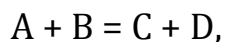
В реакціях горіння, як правило, розриваються зв'язки С-Н та С-С, утворюються ж зв'язки С-О та Н-О. Для того, щоб реакція почалася, треба витратити якусь енергію. розірвати декілька старих зв'язків, роз'єднати декілька пар електронів, що з'єднують атоми. Неспарені електрони атомів тут же утворюють нові пари, з іншими атомами, що супроводжується виділенням енергії. Для продовження реакції цієї енергії повинно бути виділено більше, ніж було витрачено на попереднє руйнування старих молекул.

Для того, щоб почалася реакція горіння суміші треба передати якусь енергію шляхом підпалу, нагріву або внесенням активних частинок горіння, частинок з неспареним електроном. Енергія. Яка потрібна для початку конкретної хімічної реакції називається енергією її активації ( $E_{\text{акт.}}$ ). Якщо  $E_{\text{акт.}}$  більша за 120 кДж/моль, реакція важко розпочинається і йде дуже повільно, розтягуючись на роки. Якщо ж енергія активації, менша за 40 кДж/моль, взаємодія відбувається дуже швидко і зовні спостерігається як вибух. При реакціях дифузійного горіння  $E_{\text{акт.}}$  має порядок 60-80 кДж/моль.

Обумовлюється енергія активації природою речовини.

Другий фактор, від якого залежить швидкість реакції, – це концентрація реагуючих речовин. Чим більша концентрація, тим більше молекул міститься в даному об'ємі або на даній поверхні і тим частіше вони зустрічаються. Як відомо з хімії, залежність швидкості реакції від концентрації речовин відповідає закону діючих мас: при постійній температурі швидкість хімічної реакції прямо пропорційна добутку концентрацій речовин, що реагують.

Якщо ми маємо бімолекулярну реакцію, тобто реакцію двох речовин



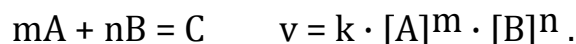
у концентраціях відповідно А та В, то за цим законом:

$$v = k \cdot [A] \cdot [B], \text{ де}$$

$v$  – швидкість реакції;

$k$  – коефіцієнт пропорційності, який називають константою швидкості реакції. Останній залежить від природи речовин, що реагують, і від температури середовища. При участі у реакції більшої кількості речовин швидкість залежить від усіх концентрацій з

урахуванням стехіометричних коефіцієнтів враховувати кожного з учасників реакції. При чому ці коефіцієнти відображаються як показники ступеня при відповідних концентраціях:



Останній фактор, від якого залежить швидкість хімічної реакції – температура середовища.

Чим більша температура, тим з більшою кінетичною енергією рухаються молекули, тим частіше вони зіштовхуються і тим більше енергії при цьому виділяється. За рівнянням Ареніуса:

$$k_T = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} ,$$

де:  $k_0$  – це константа швидкості реакції при початковій температурі;

$k_T$  – константа швидкості реакції при даній температурі;

$E$  – енергія активації, величина для даної температури для даних речовин постійна;

$e$  – основа натурального логарифма;

$R$  – універсальна газова стала;

$T$  – температура за шкалою Кельвіна.

Об'єднання рівняння Ареніуса з рівнянням закону діючих мас, дає повне рівняння швидкості хімічної реакції:

$$v_T = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot [A]^m \cdot [B]^n .$$

Як впливає з цього рівняння, із збільшенням  $T$  при постійних  $k$ ,  $E$ ,  $R$  і концентраціях значення  $\frac{E}{RT}$  зменшується, абсолютне значення

$-\frac{E}{RT}$  збільшується і весь вираз із збільшенням  $T$  збільшується.

А значить, і швидкість реакції зростає.

Збільшення швидкості реакції із збільшенням температури прийнято називати температурним коефіцієнтом реакції.

Цей коефіцієнт показує, в скільки разів зростає швидкість реакції при підвищенні температури на 10 °С. За емпіричним правилом Вант-Гоффа, таке збільшення досягає 2-4 рази.

Наведене рівняння швидкості хімічної реакції справедливе для гомогенних процесів. Швидкість гетерогенної реакції теж залежить від температури, природи речовин, що реагують, і їх концентрації, але

концентрація лімітується площею поверхні розділу і швидкістю підводу речовин в зону реакції.

В гетерогенних процесах виділяють три стадії:

1. Підвід речовини, що реагує, до поверхні.
2. Хімічна реакція на поверхні.
3. Відвід продуктів реакції.

Швидкість хімічної реакції можна змінювати, не тільки змінюючи температуру або концентрацію речовин, що реагують, а й застосовуючи спеціальні речовини-каталізатори.

Каталізатором називається речовина, що змінює швидкість хімічної реакції, але в результаті реакції залишається без змін.

Позитивним вважається каталізатор, що прискорює хімічну реакцію; негативним – каталізатор, що уповільнює її.

Якщо каталізатор і речовини, що реагують, перебувають в одній фазі, то говорять про гомогенний каталіз; якщо в різних, – про гетерогенний.

Вважається, що каталізатор може діяти за одним з двох альтернативних фізико-хімічних механізмів.

За першим з них, каталізатор (переважно в тій же гомогенній фазі) швидко реагує з одним із реагентів, утворюючи проміжну речовину. Проміжна ж речовина швидко взаємодіє з другим реагентом, утворюючи кінцевий продукт реакції і вивільнюючи каталізатор.

За другим механізмом, каталізатор (переважно твердий, який діє гетерогенно) володіє селективною здатністю адсорбувати на поверхні саме ці реагуючі речовини, що в десятки і сотні разів збільшує на даній ділянці їх концентрацію.

Окремо розглядаються ланцюгові реакції. В таких реакціях головними є збуджені активні частинки (атоми з неспареним електроном або йони із некомпенсованим електричним зарядом).

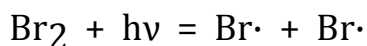
У ланцюгових реакціях розрізняють три стадії:

1. Виникнення ланцюга.
2. Розвиток ланцюга.
3. Обрив ланцюга.

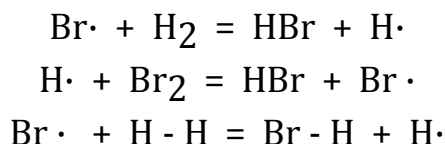
Виникнення ланцюга викликається потраплянням в систему порції енергії ззовні, або за рахунок внутрішніх процесів. Ця енергія викликає появу активної частинки, яка передає свою енергію новим частинкам і починає ланцюг послідовних перетворень (розвиток ланцюга). Обрив ланцюга можливий або за рахунок взаємодії двох активних частинок між собою. Або за рахунок утворення малоактивної частинки.



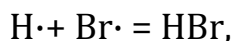
В якості класичного прикладу звичайно розглядають реакцію бромю з воднем, яка при опромінюванні сонячним світлом проходить із вибухом. Перша стадія – це розпад молекули бромю на 2 вільних радикали. Процес відбувається за рахунок кванту світла, який і вносить ззовні енергію, необхідну для розриву молекули бромю на два вільні радикали, які прийнято позначати як атоми з крапкою.



Розвиток ланцюга проходить за рахунок почергових процесів взаємодії радикалу бромю з молекулою гідрогену, радикалу гідрогену, що при цьому утворився, з новою молекулою бромю з утворенням нового радикалу бромю і т.д.:

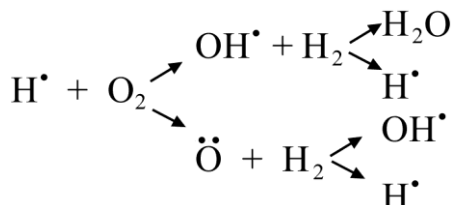


Вільнорадикальні реакції проходять за частки секунди і від концентрації речовини практично не залежать. Обрив ланцюга відбувається або внаслідок перетворення в кінцеві продукти одного з двох реагентів, або внаслідок реакції диспропорціювання:



або, внаслідок реакції з інгібітором. Інгібітор – це молекула, яка в результаті взаємодії з вільним радикалом дає новий вільний радикал, але не такий активний, щоб розвивати ланцюг.

За рахунок утворення великої кількості нових зв'язків енергії може виділятися набагато більше, ніж необхідно для розриву такої ж кількості старих. В цьому випадку утворення одної нової молекули може викликати руйнування двох і більше старих. Тобто починається розгалуження ланцюгу. Саме такими є реакції горіння. За класичний приклад частіше всього беруть горіння водню.



Вільний радикал гідрогену руйнує молекулу кисню. Утворюється бірадикал оксигену, який має два неспарені електрони, і

відповідно руйнує молекулу водню з утворенням двох нових вільних радикалів.

За М.М. Семеновим швидкість ланцюгових реакцій може бути описаною рівнянням:

$$\frac{dx}{d\tau} = n_0 + fx - gx,$$

де  $n_0$  – константа, швидкості виникнення ланцюгів;

$f$  – константа швидкості розвитку ланцюгів;

$g$  – константа швидкості обриву ланцюгів.

### *Висновок із питання 2.1.1*

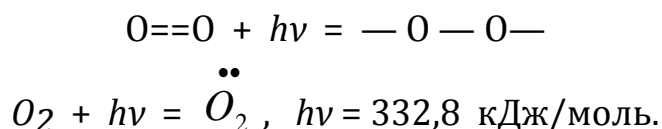
Швидкість хімічних реакцій визначається як залежність зміни концентрації речовини в часі від природи речовини, початкової концентрації і температури. В ланцюгових реакціях, зокрема реакціях горіння, швидкість реакції з часом за рахунок розгалуження ланцюга збільшується.

### **2.1.2. Сучасні теорії виникнення і розвитку горіння**

Першою науково обґрунтованою теорією виникнення і розвитку горіння була висунута у 1897 р. академіком Російської Академії наук О.М. Бахом та німецьким хіміком К. Енглером пероксидна теорія автоокиснення. На основі того, що першими продуктами окиснення більшості органічних сполук були алкілгідропероксиди і діалкілпероксиди

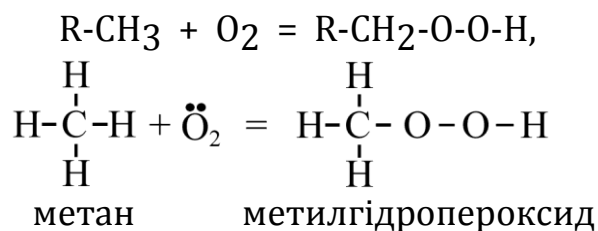


було висунуто гіпотезу про те, що окиснення починається з потрапляння в систему з киснем і горючою речовиною надлишкової енергії. Ця енергія руйнує молекулу кисню.



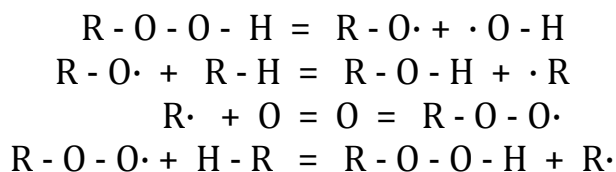
З молекули кисню утворюється бірадикал. Потрібна для розриву одного окисген-окисгенового зв'язку енергія дорівнює 332,8 кДж/моль. Отже, бірадикал, який утворився, має надлишок енергії у 332,8 кДж/моль. Час існування такого вільного радикалу  $10^{-7}$  -  $10^{-9}$  секунди. Далі він реагує з найближчим зв'язком, для розриву якого

енергії треба менше, ніж 332,8 кДж/моль, як правило це зв'язок С-Н, утворюючи алкілгідроперокси:

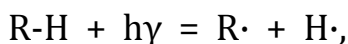


До складу алкілгідропероксидів входить ланцюжок з двох атомів кисню, енергія розриву якого складає лише 120 -167 кДж/моль. Далі пероксидні сполуки розкладаються, утворюючи проміжні продукти: спирти, альдегіди і под. Кінцевими продуктами окиснення є карбон діоксид та вода.

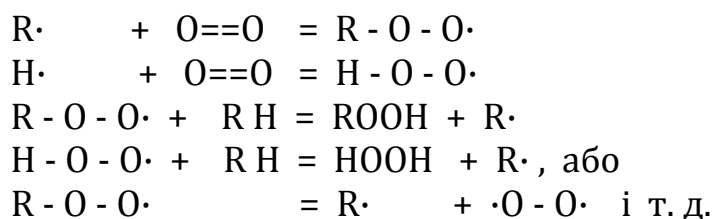
У 1928 р. академік М.М. Семенов поєднав пероксидну теорію автоокиснення з теорією ланцюгових реакцій, висунувши і довівши припущення про те, що алкілгідропероксидні і діалкілпероксидні сполуки теж розкладаються з утворенням вільних радикалів і, таким чином, продовжують ланцюг:



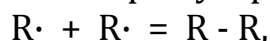
За сучасними ж поглядами, виникнення ланцюга проходить активацією не кисню, а горючої речовини, розрив карбон-гідрогенного зв'язку якої вимагає 170-300 кДж/моль, а не 332,8 кДж/моль, потрібні для розриву кисень-кисневого зв'язку:



Погляди ж на розвиток ланцюга з часів Семенова лишилися незмінними:



Обрив ланцюга проходить або при зустрічі вільних радикалів:



але, частіше при взаємодії з вільного радикала з молекулою інгібітору. Така молекула, розкладаючись, дає теж вільний радикал, але малоактивний, який може існувати вже не мільйонні, а десяті частки секунди, а то і цілі секунди. За цей час система встигає охолотитися і нових вільних радикалів не утворює.

#### *Висновок із питання 2.1.2*

Реакція горіння починається з поглинання енергії, яка витрачається на подолання потенційного бар'єру, на розрив старих хімічних зв'язків. Розвиток реакції горіння здійснюється за ланцюговим механізмом, із проміжним утворенням алкілгідропероксидних і діалкілпероксидних сполук.

### **2.1.3. Теплова теорія самозаймання**

Як впливає з попередніх підрозділів, процес горіння починається з реакції активації, з появи у системі надлишкової енергії. Але чому далі відносно повільна реакція окиснення переходить у бурхливу реакцію горіння?

Як впливає з попередніх підрозділів, процес горіння починається з реакції активації, з появи у системі надлишкової енергії. Але чому далі відносно повільна реакція окиснення переходить у бурхливу реакцію горіння?

На останнє запитання відповів відомий вчений Я.Г. Вант-Гофф: «Умова теплового самозаймання полягає у неможливості теплової рівноваги між системою, яка реагує, й оточуючим середовищем», тобто повільна реакція окиснення трансформується в бурхливе горіння у тому випадку, коли реакція окиснення отримує можливість самоприскорюватися. Прискорення екзотермічної реакції окиснення супроводжується прискоренням виділення теплоти. Але збільшення виділення теплоти при незмінному, або такому, що змінюється мало, об'ємі системи, викликає підвищення в ній температури. Останнє викликає збільшення швидкості реакції, що, в свою чергу, знов викликає підвищення температури. Якщо тепло з системи не відводиться, вона розігривається до температури, при якій виникає горіння.

Отже, за Вант-Гоффом причиною виникнення горіння є перевищення виділення тепла над його відведенням; при тепловому займанні теплота є як причиною самозаймання, так і його наслідком.

Поєднавши цю ідею з теорією ланцюгових реакцій, М.М. Семенов розробив теплову теорію самозаймання (теорію теплового вибуху). Ним було запропоновано модель виникнення горіння при тепловому самозайманні (рис. 2.1) та графіки залежності тепла, що виділяється в системі, і тепла, яке може бути відведене в оточуюче середовище, від

температури (діаграми Семенова). Припустимо, ми маємо суміш горючого газу з повітрям, яка міститься в колбочці.

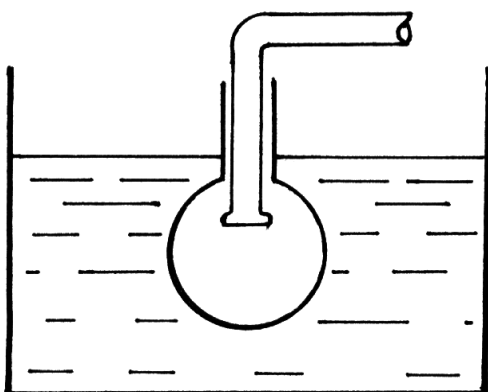


Рис. 2.1. – Модель виникнення полум'я при тепловому самозайманні

Стінки цієї колби виготовлено з теплопровідного матеріалу. Саму ж колбу помістили у великий термостат із певною температурою. Великі розміри термостату й абсолютна теплопровідність стінки дозволяють нехтувати зміною температури в термостаті і зміною температури стінки зі сторони термостату залежно від зміни температури колби. Таким чином, всередині колби досягається температура, яка обумовлена горінням суміші, а термостат і стінка мають температуру зовнішнього по

відношенню до системи середовища.

У перший момент, при температурі відносно низькій, реакція окиснення йде дуже повільно.

Штучно піднявши температуру в термостаті до  $T_{з1}$ , крізь теплопровідну стінку підніmemo до  $T_{з1}$  і температуру усієї суміші. З підвищенням температури швидкість реакції окиснення збільшується, в системі починає виділятися більша кількість тепла ( $q_{вид}$ ), яку можна виразити як добуток питомої теплоти горіння речовини ( $Q_{Г}$ ), об'ємної кількості суміші ( $V$ ) і швидкості реакції ( $v$ ).

$$q_{вид} = Q_{Г} \cdot V \cdot v, \text{ де.}$$

За законом Ареніуса:

$$v = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n \cdot e^{-\frac{E}{RT}},$$

звідки: 
$$q_{вид} = Q_{Г} \cdot V \cdot k \cdot [A]^m \cdot [B]^n \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

$$\underbrace{\hspace{10em}}_{K_{сп}}$$

В початковий момент реакції концентрація горючої речовини та концентрація окисника вважаються постійними і в наведеній формулі 5 параметрів ( $Q$ ,  $V$ ,  $k$ ,  $[A]$  та  $[B]$ ) можуть бути замінені спільною константою  $K_{сп}$ . Тоді

$$q_{\text{вид}} = K_{\text{СП}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

Графічно така залежність відображається як експоненціальна крива. Чим більше  $T$ , тим стрімкіша крива (рис. 2.2.).

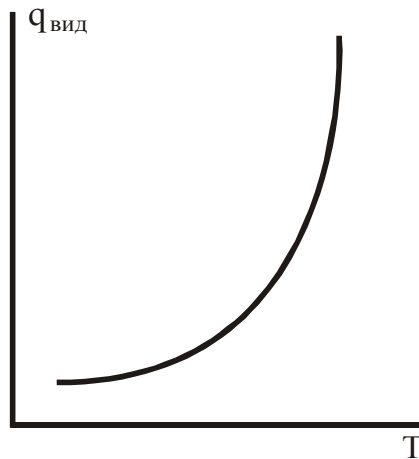


Рис. 2.2. – Залежність кількості тепла, що виділяється, від температури

Збільшення кількості тепла при сталому об'ємі суміші означає підвищення температури суміші і внутрішньої стінки термостату. Весь же термостат за умовою дуже великий і не нагрівається.

Кількість тепла, що забирається крізь теплопровідну стінку термостатом, пропорційна коефіцієнту теплопередачі від суміші до стінки ( $\alpha$ ), площі поверхні цієї стінки ( $S$ ) та різниці температур (температури горіння і температури стінки):

$$q_{\text{зн}} = \alpha \cdot S \cdot (T_{\text{г}} - T_{\text{зн}}) .$$

Так як  $\alpha$  і  $S$  – сталі,  $T_{\text{зн}}$  у великому термостаті не змінюється, то:

$$q_{\text{зн}} = \text{const} \cdot (T_{\text{г}} - T_{\text{const}}) .$$

Графічно – це пряма, нахил якої залежить від  $\alpha$  та  $S$ ; а  $q_0$  залежить від  $T_{\text{зн}}$  – температури у термостаті. (рис. 2.3.): Чим більше  $T_{\text{зн}}$ , тим меншу кількість теплоти можна зняти, бо тим менша різниця  $T_{\text{г}} - T_{\text{зн}}$ .

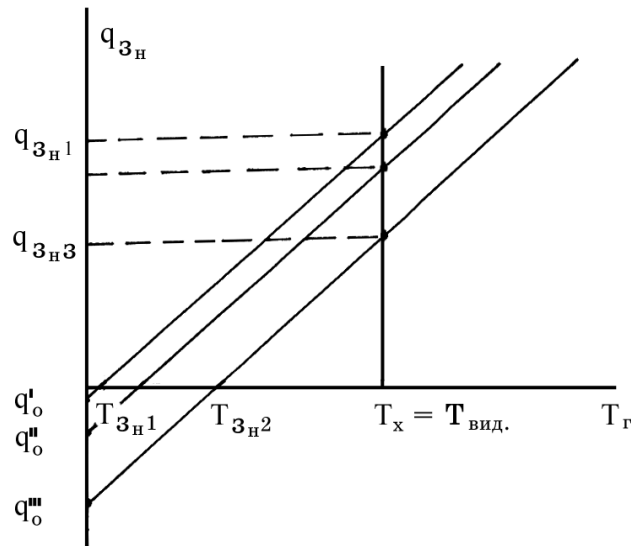


Рис. 2.3. – Залежність кількості тепла, що знімається, від температури

Таким чином, прямі на графіку позначають залежності кількості тепла, що знімається термостатом (на практиці оточуючим середовищем), від температури всередині, від температури реакції. А відрізок, який кожна пряма відсікає на осі абсцис відображає температуру термостата, зовнішню температуру стінки (на практиці температуру оточуючого середовища).

Далі М.М. Семенов розглядав три можливі випадки співіснування прямих  $q_{zn}^1$ ,  $q_{zn}^{11}$ , та  $q_{zn}^{111}$  з кривою тепловиділення (рис. 2.4).

Перший граничний випадок  $q_{zn}^1$ . Поки суміш окиснюється при температурі, нижчій  $T_1$ , крива  $q_{вид}$  іде вище прямої  $q_{zn}^1$ , тобто тепла виділяється більше, ніж знімається, і суміш розігрівається.

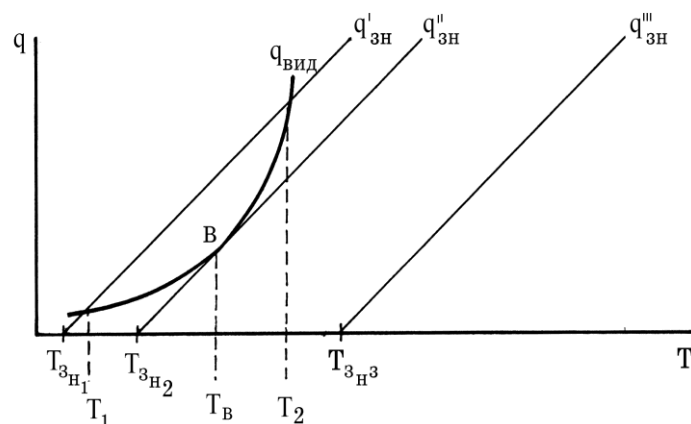


Рис. 2.4. – Співіснування залежностей від температури кількості тепла, що виділяється, і кількості тепла, що знімається

При температурі  $T_1$  спостерігається стан рівноваги: скільки тепла виділяється, стільки ж знімається. Тепер сама суміш розігріватися не буде. Як тільки температура в цій точці підвищиться, пряма буде розташовуватися вище від кривої, тобто будь-яке підвищення температури викличе перевищення кількості тепла, що знімається, над кількістю тепла, що виділяється, тобто самостійний розігрів системи до температури, більшої за  $T_1$  неможливий.

Інша ситуація виникає коли всередину потрапляє додаткова кількість тепла ззовні, наприклад при внесенні всередину розпеченої кульки. Чим більше тепла буде внесено, тим більшою буде температура всередині і тим більшою різниця між цією температурою і температурою стінки. У відповідності ж з формулою  $q_{\text{зн}} = \alpha \cdot S \cdot (T_{\text{г}} - T_{\text{зн}})$ , тим більше тепла буде термостатом відводиться.

Але і реакція окиснення з підвищенням температури прискорюється, тобто і виділяється тепла більше. Як видно з діаграми, до точки  $T_2$  пряма йде вище, ніж крива, тепла відводиться більше, ніж виділяється, отже саморозігріву знов не буде.

Починаючи з точки  $T_2$ , експоненціальна залежність більш стрімка, ніж залежність прямо пропорційна,  $q_{\text{вид}}$  вже більше за  $q_{\text{зн}}$ . Так що, коли суміш штучно підігріти до цієї температури, далі реакція вже піде з саморозігрівом, аж поки суміш не загориться.

Другий граничний випадок – температура термостата (і, відповідно, стінки)  $T_{\text{зн3}}$ . Тут при будь-якій температурі крива  $q_{\text{вид}}$  іде вище, ніж пряма  $q_{\text{зн}}$ . У будь-якому випадку тут тепла виділяється більше, ніж знімається, реакція все більше прискорюється і при певній температурі спостерігається загорання.

Найбільш цікавим за Семеновим є проміжний випадок: температура термостата і стінки  $T_{\text{зн2}}$ , залежність тепла, що знімається, від температури суміші –  $q_{\text{зн2}}$ . До точки “В” з температурою  $T_{\text{В}}$  крива тепловиділення ( $q_{\text{вид}}$ ) іде вище прямої теплозйому ( $q_{\text{зн}}$ ). Точка “В” – точка дотику кривої і прямої, тобто тут маємо рівновагу: скільки тепла дає реакція, стільки ж відводиться термостатом. Але ця рівновага відрізняється від рівноваги у точці з температурою  $T_1$ . Там при збільшенні температури кількість тепла, що відводилася, зростала швидше, ніж кількість тепла, що давала реакція. В результаті система самостійно охолоджувалася до температури  $T_1$ . В точці ж “В”, при незначному збільшенні температури швидкість тепловиділення буде перевищувати швидкість тепловідведення. Рівновага тут нестійка, реакція, і тепловиділення різко прискорюються. З точки зору ланцюгової теорії, іде розгалуження ланцюга. Центрів (вільних радикалів) усе більше, і процес іде з самоприскоренням.



В реальних умовах при зберіганні або транспортуванні горючих речовин умови відведення тепла довгий час змінюються мало. Тепловиділення ж, яке в першу чергу залежить від концентрацій речовин, що реагують, може зазнати більших змін. За Семеновим, це може бути відображеним графіком на рис. 2.5.

З нього видно, що, коли швидкість реакції окиснення відносно мала (крива  $q^1_{\text{вид}}$ ), суміш може розігрітися лише до точки А, після якої настає стійка рівновага і при підвищенні температури система самостійно повертається в цю точку.

Коли швидкість реакції окиснення дуже велика (крива  $q^{111}_{\text{вид}}$ ), суміш розігрівається і загорається при будь-якій температурі оточуючого середовища.

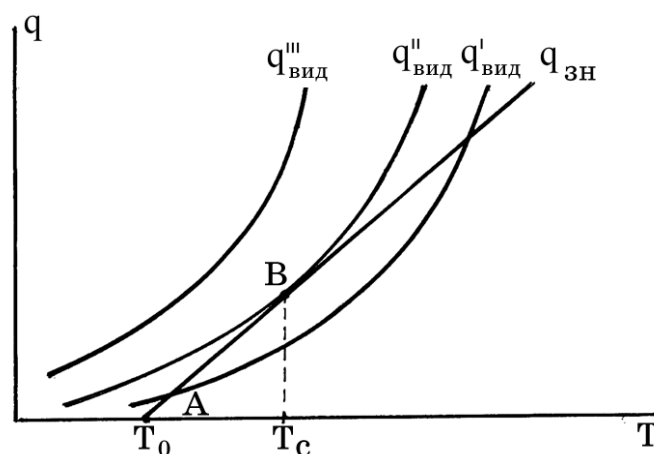


Рис. 2.5. – Залежність кількості теплотворення, що виділяється, від температури для процесів із різним тепловиділенням при однаковій кількості теплотворення, яка знімається

Найбільш поширена і найбільш цікава ситуація виникає, коли до стабільної системи ( $q^{11}_{\text{вид}}$ ) потрапляє додаткова кількість теплотворення. До цього моменту (точка В) реакція саморегулювалася, чим вищою була температура, тим меншою була різниця між тим теплом, що відводилося і тим, що виділялося. Аж до повної рівноваги. Потрапляння ж додаткової кількості теплотворення змінює цю рівновагу на користь кількості тепловиділення. Починається розігрів суміші. Який закінчується загоранням. Температура в точці В є температурою самозаймання. За ДСТУ 2272:2006 самозайманням називається займання внаслідок самонагрівання, а самонагріванням – підвищування температури матеріалу внаслідок екзотермічного процесу всередині матеріалу.

Отже, температурою самозаймання є та найнижча температура речовини, або матеріалу, або суміші, при якій відбувається різке

збільшення швидкості екзотермічних реакцій, що закінчується виникненням полум'яного горіння.

Температура у точці В дуже швидко зростає і вловити момент, коли це почалося, важко. Тому практично вимірюють ту найменшу температуру стінки або оточуючого середовища, при якій у даних умовах відбувається самозаймання речовини, тобто  $T_0$ . За температуру самозаймання приймають найменшу температуру навколишнього середовища, за якої при визначених умовах випробувань спостерігається самозаймання речовини або матеріалу.

Час із моменту досягнення температури  $T_0$  до моменту досягнення температури  $T_c$  називається періодом індукції, або часом запізнення самозаймання. Вимірюють період індукції від моменту нагріву речовини до моменту появи полум'я.

Температура самозаймання речовини залежить від швидкості тепловиділення і швидкості теплозйому. А вони визначаються кількістю горючої речовини, її концентрацією, тиском і формою ємності, в якій горіння відбувається, зокрема відношенням поверхні тепловідведення до загального об'єму ємності. Зменшення поверхні при тому ж об'ємі веде до зменшення тепловідведення при тому ж тепловиділенні. Температура самозаймання у малій ємності буде вищою за температуру самозаймання в великій. Таке збільшення цієї температури із зниженням об'єму не є безмежним. Граничним тут є 12 л. Саме в об'ємі 12 л у початковій фазі суміш займається і у великих об'ємах, а вже потім поширюється на всю кількість.

В ємностях з дуже великими поверхнями тепловідведення значно перевищує тепловиділення, тому температура самозаймання стає практично недосяжною. Цей принцип покладено в основу різноманітних типів вогнеперешкоджуючих пристроїв, в яких великий об'єм суміші розподіляють на численні малі об'єми, біля кожного з яких знаходиться стінка з поглинаючого тепло матеріалу.

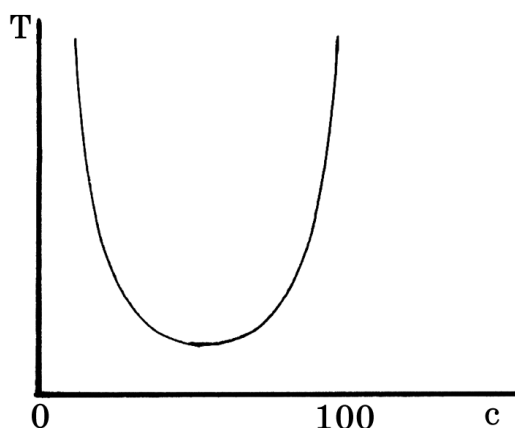


Рис. 2.6. – Залежність температури самоспалахування суміші від концентрації у ній горючої речовини

Крім концентрації температура самозаймання сумішей і від їх кількісного складу. Графічно ця залежність має вигляд параболи (рис. 2.6.). Найнижчою, є температура самозаймання сумішей зі стехіометричним співвідношенням горючого газ і окисника, найвищою, аж до повного виключення можливості самозаймання, – при значному надлишку одного з компонентів.

Збільшення тиску в системі адекватно підвищує концентрацію обох газоподібних компонентів, що викликає прискорення реакції і прискорення виділення тепла. Отже, за однакових інших умов, чим більший тиск, тим швидша реакція, тим більше виділяється тепла і тим при меншій температурі буде досягнуто самозаймання. Результат – із збільшенням тиску температура самозаймання знижується.

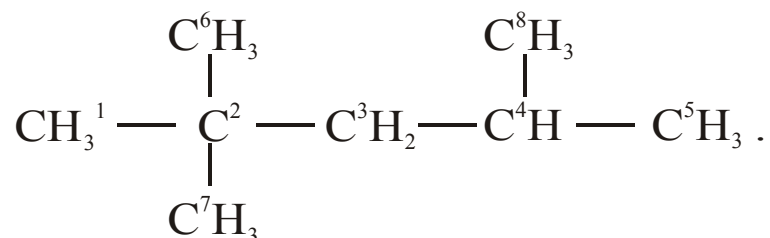
В гетерогенних системах збільшення поверхні горючого матеріалу викликає збільшення швидкості реакції окиснення і, отже, збільшення тепловиділення. Тому чим більше подрібнений матеріал, тим нижча температура його самозаймання.

Зі впливом на швидкість реакції пов'язаний вплив на температуру самозаймання каталізаторів. Каталізатори, які прискорюють реакцію, знижують температуру самозаймання.

Експериментально температуру самозаймання визначають за стандартною методикою ГОСТ 13920-68, наведеною нижче у переліку літератури до цього підрозділу.

В основу розрахункового методу взято залежність цієї температури самозаймання від середньої довжини вуглецевого ланцюга молекули насичених і ароматичних вуглеводнів та спиртів, користуючись спеціальними таблицями (наприклад, табл. 3 додатка), Останню розраховують, виходячи зі структурної формули молекули.

Наприклад, треба вирахувати температуру самозаймання 2,2,4-триметилпентану, структурна формула якого наведена нижче.



Верхні індекси – це нумерація атомів вуглецю, яка допомагає рахувати ланцюги. Загальна кількість вуглецевих ланцюгів визначається за формулою:

$$m = \frac{M_p(M_p - 1)}{2}$$

де:  $m$  – кількість карбонних ланцюгів, що складаються з  $C_i$  атомів карбону;

$M_p$  – кількість груп  $CN_3$  в даній молекулі.

В даній молекулі  $M_p = 5$ , значить,

$$m = \frac{5(5-1)}{2} = 10.$$

Рахуємо кількість кожного з ланцюгів:

$n(C) = 5$ : 1,2,3,4,5; 1,2,3,4,8; 6,2,3,4,5;  
6,2,3,4,8; 7,2,3,4,5; 7,2,3,4,8.  $m_5 = 6.$

$n(C) = 4$ :  $m_4 = 0.$

$n(C) = 3$ : 1,2,6; 1,2,7; 5,4,8; 6,2,7.  $m_3 = 4.$

Середню довжину вуглецевого ланцюга визначаємо за формулою:

$$l_{сер} = \frac{\sum m_i \cdot c_i}{\sum m_i} = \frac{2 \sum m_i \cdot c_i}{M_p (M_p - 1)};$$

$$l_{сер} = \frac{5 \cdot 6 + 3 \cdot 4}{10} = 4,2, \text{ або } l_{сер} = \frac{2(5 \cdot 6 + 3 \cdot 4)}{5(5-1)} = 4,2$$

За табличними даними (табл. 3 додатка)  $T_{ссп} = 673 \text{ К}.$

Температура самозаймання речовини показує при якій температурі зовнішнього середовища вона може загорітися навіть без стороннього джерела запалювання. Згідно з ОСТ 12.1.004-85 в процесах, де використовують горючі речовини, будь-яка поверхня повинна мати температуру, нижчу за 80 % від стандартної температури самозаймання речовини, яка у цьому приміщенні займається найлегше.

$$t_{доп} < 0,8 t_{ссп}.$$

### *Висновок із питання 2.1.3*

Причиною виникнення горіння є перевищення виділення тепла над його відведенням, що веде до різкого збільшення швидкості екзотермічних реакцій. Температура самозаймання залежить від природи речовини, її концентрації, об'єму та форми ємності і від наявності каталізатора.

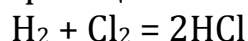
### *Висновок із теми 2.1*

Швидкість реакції залежить від природи речовини, концентрації її і температури. Розвиток реакції горіння здійснюється за ланцюговим механізмом із проміжним утворенням пероксидних сполук. Причиною виникнення горіння є перевищення виділення тепла в якомусь процесі над його відведенням, яке веде до самозаймання. Температура самозаймання залежить від природи речовини, її концентрації, об'єму та форми ємності і від наявності каталізаторів. Визначають температуру самозаймання експериментально за ГОСТ 13920-68 і розрахунково, на основі кількості і довжини у молекулі вуглецевих ланцюгів.

### *Контрольні питання до теми 2.1*

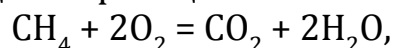
1. При якій реакції виділяється більше тепла, там, де енергія активації 40 кДж/моль, чи там, де енергія активації 400 кДж/моль?

2. Як зміниться швидкість реакції



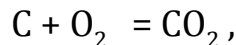
якщо концентрації обох вихідних речовин зменшити у два рази?

3. Як зміниться швидкість реакції



якщо тиск збільшити у два рази?

4. Як зміниться швидкість реакції



якщо тиск збільшити у два рази?

5. Який вигляд має графік функції залежності виділення тепла хімічної реакції від температури?

6. Який вигляд має графік функції залежності кількості тепла, що знімається з певної поверхні, від температури?

7. Що називається температурою самозаймання?

### *Література для поглибленого вивчення матеріалу даної теми*

1. Абдурагимов И.М., Андросов А.С., Исаева Л.К., Крылов Е.В. Процессы горения: Учебное пособие. – М.: Высшая инженерно-техническая школа МВД СССР, 1984. – 268 с.

2. Бах А.Н. Сборник избранных трудов. – Л.: ОНТИ. Химтеорет., 1937. – 732 с.

3. Бронишевский Б.П., Шандыба В.А. Специальная химия: Учебное пособие.– М.: Учебно-методический кабинет МВД СССР, 1979.– 54 с.

4. Вант-Гофф Я.Г. Очерки по химической динамике. – М.: ОНТИ, 1936. – 178 с.

5. Глинка Н.Л. Общая химия: Учебное пособие. – М.: Химия, 1988. – 731 с.

6. Демидов П.Г., Саушев В.С. Горение и свойства горючих веществ: Учебное пособие. – М.: Высшая инженерно-техническая школа МВД СССР, 1975. – 280 с.
7. Демидов П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П. Горение и свойства горючих веществ: Учебное пособие. – М.: Химия, 1981. – 272 с.
8. Иванов К.И. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов. – М.: Гостопиздат, 1949. – 38 с.
9. Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. – М.: Химия, 1979. – 423 с.
10. Семенов Н.Н. К теории кинетики химических реакций // Журнал Русского физико-химического общества. – 1928. – Т.50. – №6. – С.533-537.
11. Семенов Н.Н. Развитие теории цепных реакций и теплового воспламенения. – М.: Знание, 1969. – 96 с.
12. Семенов Н.Н. Цепные реакции. – М.: Госхимиздат, 1934 – 555с.
13. Специальная химия: Задания и методические указания для выполнения контрольной работы слушателями-заочниками пожарно-технических училищ МВД СССР. –М.: МССШМ, 1989 –34 с.
14. Франк-Каменецкий Д.А. Распределение температур в реакционном сосуде и стационарная теория теплового взрыва // Докл. АН СССР. – 1938. – Т.18.–№ 7. – С. 411-412.
15. Степаненко С.Г., Білкун Д.Г., Яник Я.М., Тимошук Ю.Т. Дослідження пожеж. – Київ: Пожінформтехніка, 1999. – 223 с.
16. Г.І. Єлагін, М.Г. Шкарабура, М.А. Кришталь, О.М. Тищенко. Основи теорії розвитку та припинення горіння. – Черкаси 2001 – 447 с.

## Тема 2.2. Самозагорання горючих систем

### 2.2.1. Визначення процесів самонагрівання і температури самонагрівання

Горіння починається з появою в суміші горючої речовини і окисника енергетичного імпульсу. В звичайному випадку ця енергія надходить ззовні у вигляді порції тепла або активної частинки. Але це не обов'язково. У багатьох випадках система сама виділяє тепло у кількості, достатній для початку саморозігріву. В суміші горючої речовини і окисника, або суміші інших речовин, здатних реагувати одна з одною, завжди проходить хімічна реакція, переважно з виділенням тепла. Але при низьких температурах швидкість реакції відносно мала і тепло, що виділяється, відводиться в оточуюче середовище. Інша ситуація виникає, коли з якихось причин з якихось причин тепловиділення буде меншим, ніж тепловиділення. В суміші почне підвищуватися температура, яка адекватно буде прискорювати хімічну реакцію. Підвищення температури матеріалу внаслідок екзотермічного процесу всередині матеріалу називається самонагріванням. Якщо в цей процес не втрутитися, температура підніметься до температури самозаймання, тобто до займання внаслідок самонагрівання.

Температурою самонагрівання називається найнижча температура речовини (матеріалу, суміші), при якій виникає її самонагрівання, тобто та температура, вище якої речовина за рахунок внутрішніх процесів починає підвищувати свою температуру самостійно.

Експериментально температуру самонагрівання визначають у термостаті. Зразок матеріалу певний час нагрівають при заданій температурі, вимірюючи кількість тепла, яка підводиться, і кількість тепла, яка виділяється. Якщо кількість тепла, що виділяється більша за ту, що була підведена, значить при даній температурі система схильна до самонагрівання. Проводячи дослід при різних температурах, визначають ту мінімальну, при якій і починається самонагрівання. В найбільш загальному випадку самонагрівання спостерігається при контакті певних горючих речовин з повітрям. Температура самонагрівання тут визначається природою речовини і площею поверхні її контакту з повітрям. Час, який проходить від температури самонагрівання до займання (самозаймання), також залежить від природи речовини і поверхні її контакту з повітрям. Температуру, при якій виникає самонагрівання, і час розігріву до спалахування можна визначити за емпіричними формулами:

$$\lg t = A_p + n_p \cdot \lg S$$

$$\lg t = A_b - n_b \cdot \lg t.$$

$t$  – температура оточуючого середовища, °C;

$S$  – питома поверхня зразка, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup> (м<sup>-1</sup>);

$t$  – час нагрівання зразка, год.;

Константи  $A_p$ ,  $A_b$ ,  $n_p$ ,  $n_b$ , які використовуються у цих формулах визначені дослідним шляхом і наводяться у довідниках.

Особливу небезпеку становлять матеріали, температура самонагрівання яких може виявитися нижчою, ніж в даний момент температура в оточуючому середовищі. При зберіганні, транспортуванні і використанні таких матеріалів потрібно слідкувати за тим, щоб вони при температурі середовища не контактували з окисниками, у тому числі з повітрям. Особливо це стосується матеріалів, які умовно названі пірофорними, тобто матеріалів, що мають температуру самонагрівання, нижчу за 50 °C.

Процес виникнення горіння в результаті самонагрівання називається самозагоранням. Якщо говорити мовою ДСТУ 2272:2006, самозагорання – це загорання внаслідок самонагрівання.

Залежно від причини виділення тепла у початковій фазі самонагрівання речовин розрізняють теплове, мікробіологічне та хімічне самозагорання.

#### *Висновок із питання 2.2.1*

Самонагрівання – це процес, що починається при відносно низькій температурі і проходить із виділенням тепла, кількість якого перевищує кількість тепла, що відводиться. Самонагрівання веде до поступового збільшення температури в системі – від температури самонагрівання до температури самозаймання. Температурою самонагрівання називається найнижча температура речовини, матеріалу, суміші, при якій починається їх самонагрівання.

### **2.2.2. Теплове самозагорання речовин**

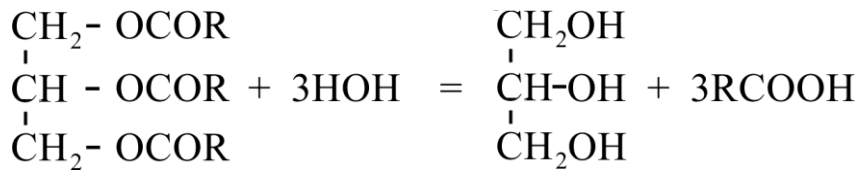
Тепловим називається самозагорання, що викликане самонагріванням, яке виникло під дією зовнішнього нагріву речовини (матеріалу, суміші) вище температури самонагрівання.

До теплового самозагорання мають нахил багато речовин і матеріалів, особливо це стосується пірофорів. До найбільш поширених відносяться масла й жири, кам'яне вугілля, сульфід заліза, білий фосфор, фосфін, силіциди, силан, порошок деяких металів, деякі органічні речовини.

Класичний приклад – це масла та жири. У виробництві і побуті використовуються три види масел: мінеральні, рослинні та тваринні.



Рослинні масла і тваринні жири є естерами гліцерину і жирних кислот, при гідролізі вони дають гліцерин і органічні кислоти.



Якщо такі органічні кислоти подвійних зв'язків не містять, до самозагорання даний жир не схильний. Якщо ж у суміші є гліцериди ненасичених кислот, їх подвійні зв'язки здатні до реакцій з виділенням теплоти, до окиснення, або до полімеризації.

Схильність масел до самозагорання визначається чотирма показниками.

1. Вмістом кількості ненасичених гліцеридів.
2. Поверхнею окиснення.
3. Просочуванням маслом горючого, особливо пористого матеріалу.
4. Ущільненістю останнього.

Гліцериди ненасичених кислот мають різну кількість подвійних зв'язків. Деякі дуже велику. Наприклад, тригліцерид ліноленової кислоти



має їх 9 в одній молекулі. Подвійний зв'язок розривається за реакцією, для якої потрібна невелика енергія активації, майже вдвічі менша, ніж для розриву звичайного карбон-карбонового зв'язку. Тому реакції полімеризації й окиснення йдуть вже при відносно низьких температурах.

Чим більше подвійних зв'язків, тим більша здатність масла до самонагрівання.

Для оцінки кількості ненасичених зв'язків у матеріалі введено йодне число. Йодне число – це кількість грамів йоду, що приєднується до 100 г жиру (поглинається 100 г жиру) в певних умовах.

Молекула тригліцериду ліноленової кислоти приєднує 9 молекул йоду. Молярна маса цього тригліцериду  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COO})_3$  дорівнює 872. Молярна маса молекули йоду ( $\text{I}_2$ )–254. Йодне число чистого масла, що складається тільки з тригліцериду ліноленової кислоти, дорівнює

$$\frac{254 \cdot 9 \cdot 100}{872} = 262$$

Чим більше йодне число, тим більше масло схильне до самозагорання.

Експериментально здатність масел до самозагорання визначають за допомогою приладу Маккея.

Другий показник схильності системи до самозагорання – поверхня контакту матеріалу з повітрям. Чим більша поверхня, тим більше кисню реагує з матеріалом в даний момент, тим більше тепла виділяється.

Третій і четвертий показники напряму пов'язані з другим. Просочення маслом горючого пористого матеріалу збільшує поверхню контакту матеріалу з повітрям і знижує його теплоємність. Останнє сприяє накопиченню тепла саме біля поверхні. А мала ущільненість матеріалу приводить до того, що повітря вільно потрапляє до розвиненої поверхні.

Мінеральні масла – машинне, трансформаторне, солярове – одержують при переробці нафти. За своїм складом вони є сумішшю вуглеводнів, головним чином насичених. Насичені вуглеводні, особливо ті, що мають велику молекулярну масу, окиснюються тільки при високих температурах і до самозагорання не схильні. Правда, при використанні насичені вуглеводні можуть відщеплювати гідроген з утворенням нестійких подвійних зв'язків. Тому відпрацьовані мінеральні масла теж вважаються пожежонебезпечними.

Крім масел з ненасиченими зв'язками, за фізико-хімічним механізмом теплового самонагрівання здатні загорятися деякі типи кам'яного вугілля. За цією здатністю вугілля поділяють на дві категорії: А – небезпечне, та Б – стійке. До категорії А відносять буре вугілля, кам'яне, за винятком марки "Т", і суміш різних марок. До категорії Б – антрацити і кам'яне вугілля марки "Т".

Вугілля здатне до хімічної реакції окиснення і до фізичного процесу адсорбції парів та газів. Обидва процеси протікають з виділенням невеликої кількості тепла. При окисненні виділяється до 12,5 кДж на 1 літр кисню, що прореагував. При адсорбції – ще менше. Але лежить вугілля здебільшого у великих купах. І в ділянках, далеких від поверхні купи, тепловідведення практично відсутнє. Вважається, що самонагрівання вугілля починається на відстані приблизно 0,5 м від поверхні. При цьому, до температури біля 60 °С (критична температура) нагрів іде повільно і його можна зупинити, провітривши купу, просто перемішуючи її шари. Потім зробити це простим провітрюванням вже неможливо, треба охолоджувати, навіть водою, хоча це і викликає наступну необхідність висушувати паливо.

Проникнення повітря всередину купи прискорюється під впливом вітру, тож самозагорання починається з тої сторони, яка обдувається вітром. Схильність вугілля до самозагорання, як і в усіх подібних випадках підвищується при розвиненні поверхні контакту горючої речовини і окисника тобто при подрібненні матеріалу. Крім

того, цю схильність підвищують деякі домішки, які або самі здатні до самозаймання, або діють як каталізатори

Для попередження самозагорання вугілля обмежують висоту купи та (або) ущільнюють купу, знижуючи її проникненість для повітря, здебільшого просто проїжджають по купі тракторами.

До теплового самонагрівання відносять також самонагрівання сульфідів металів, білого та жовтого фосфору, фосфінів, силіцидів, силану, карбідів металів і металів у подрібненому стані, особливо металів активних, тобто тих, що знаходяться у лівому нижньому кутку періодичної таблиці (рубідій, цезій).

При просоченні ними пористого горючого матеріалу до теплового самонагрівання здатні деякі органічні рідини, наприклад медичний ефір та скипидар.

### *Висновок із питання 2.2.2*

Тепловим самозагоранням вважається самозагорання, яке виникає нагрівом системи з горючого матеріалу і повітря до температури самонагрівання під впливом тепла, яке передане системі із зовнішнього середовища. До теплового самозагорання схильні масла та жири, які мають подвійні зв'язки, деякі типи вугілля, найбільш типові метали і деякі інші органічні і неорганічні речовини.

### **2.2.3. Мікробіологічне самозагорання**

Мікробіологічним називається самозагорання в результаті самонагрівання, що виникло під дією життєдіяльності мікроорганізмів. Перш за все, це – вологі матеріали рослинного походження: торф, сіно, листя, бавовна, тирса.

Мікроорганізми, що завжди присутні в оточуючому середовищі, потрапивши у вологий полісахаридний матеріал, живляться ним і розмножуються. Багато з них при цьому розігріваються до температур в 60-70 °С. Таке підвищення температури викликає прискорення реакції окиснення субстрату і відщеплення від нього молекул води з обугленням. Утворюються порожнисте активоване вугілля, здатне і до активного окиснення і до адсорбції. Тобто до процесів розглянутих вище, процесів, що протікають при самозагоранні вугілля.

### *Висновок із питання 2.2.3*

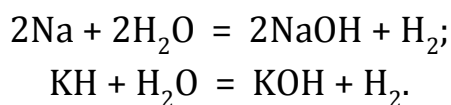
Мікробіологічним самозагоранням вважається самозагорання, яке виникає за рахунок нагріву системи в результаті життєдіяльності мікроорганізмів. Найбільш схильні до такого загорання подрібнені матеріали рослинного походження.

#### 2.2.4. Хімічне самозагорання

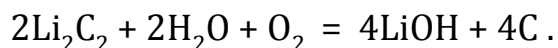
Хімічним вважається самозагорання в результаті самонагрівання, яке виникло під дією хімічної взаємодії речовин. Взагалі, різниця між хімічним і тепловим самозагоранням досить умовна. Але прийнято до теплового відносити самозаймання при взаємодії матеріалу з повітрям, а до хімічного – всі інші типи взаємодії речовин між собою.

Як не дивно, у багатьох випадках причиною пожежі стає вода.

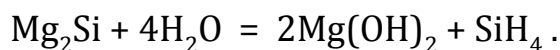
Лужні метали і гідриди цих металів при взаємодії з водою утворюють гідроксид металу і водень. Реакція екзотермічна і водень займається:



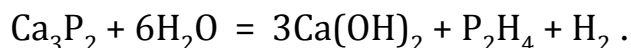
Карбіди металів при реакції з водою виділяють ацетилен, який під дією тепла екзотермічної реакції загоряється. Крім того, карбіди лужних металів при реакції з водою вибухають. При цьому утворюються гідроксиди металів і вуглець у вільному стані:



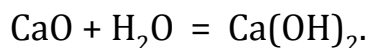
Сполуки металів із кремнієм (силіциди) реагують з водою з виділенням легкозаймистого силану:



Фосфіди металів реагують з водою з виділенням легкозаймистого дифосфіну:



Негашене вапно ( $\text{CaO}$ ) при взаємодії з водою розігривається:



і, якщо води недостатньо для того, щоб суміш охолодити, то надлишковий  $\text{CaO}$  розігривається, розтріскується, розлітається розпеченими сколками і може підпалити горючий матеріал, яких на будівництві зазвичай досить багато.

З виділенням великої кількості тепла, здатним викликати самозагорання, проходять і деякі інші реакції. Лужні метали

викликають вибух при потраплянні на їх поверхню галогенопохідних вуглеводнів, наприклад хлороформу.

Особливої уваги при зберіганні і використанні вимагають активні окисники і відновники. Найчастіше з окисників у промисловості і побуті використовуються: нітратна кислота і її солі, пероксидні сполуки (пероксиди гідрогену, барію, натрію), стиснений кисень, хлор і інші галогени, калію біхромат і калію перманганат, хлорне вапно. Найвідоміші активні відновники: цукор, гліцерин, етанол. Взаємодія окисників з відновниками найчастіше проходить з виділенням тепла, а іноді і з вибухом. Суміш чистого гліцерину з сухим калію перманганатом займається навіть при низьких температурах. Стислий кисень особливо чутливий до масла та жиру, при контакті з якими балон може вибухнути. Суміш відновників з галогенами особливо чутлива до опромінювання ультрафіолетовим світлом, у тому числі сонячним.

При роботі з хімічними речовинами і при зберіганні їх необхідно зважати на можливість хімічної між ними взаємодії і не допускати безконтрольного перебування таких пар в одному приміщенні.

#### *Висновок із питання 2.2.4*

Взаємодія хімічних речовин між собою часто проходить з виділенням великої кількості тепла. Якщо цей процес не контролюється, така взаємодія може привести до хімічного samozagorannya і пожежі. За статистикою, найчастішими є випадки samozagorannya при взаємодії окисників з відновниками (особливо в місцях сумісного зберігання балонів із стисненим киснем та горючих відновників) і при контакті карбїду кальцію з водою.

#### *Висновок із теми 2.2*

В системах, в яких кількість тепла, що відводиться, менша за кількість тепла, що виділяється внаслідок окиснення горючих речовин повітрям, життєдіяльності мікроорганізмів або хімічної взаємодії речовин між собою, починається самонагрівання. Та найнижча температура, при якій виникає самонагрівання, називається температурою самонагрівання. За фізико-хімічним механізмом процесу, який викликав початкове виділення тепла, розрізняють теплове, мікробіологічне та хімічне самонагрівання.

#### *Контрольні питання до теми 2.2*

1. Як визначається йодне число, і що воно відображає?
2. Які мінеральні масла схильні до samozagorannya, свіжі чи відпрацьовані?

3. Якою повинна бути товщина купи бурого вугілля для унеможливлення її самозагорання?
4. Що робити, якщо температура купи бурого вугілля на глибині 0,3 м досягає температури в 30 °С?
5. Чому купа погано висушеного сіна здатна до самозагорання?
6. Разом із якими речовинами не можна зберігати спирти, цукор, гліцерин?
7. Від чого при зберіганні і використанні слід оберегати кальцію фосфід, лужні метали та карбід кальцію?

*Література для поглибленого вивчення матеріалу даної теми*

1. Абдурагимов И.М., Андросов А.С., Исаева Л.К., Крылов Е.В. Процессы горения: Учебное пособие. – М.: Высшая инженерно-техническая школа МВД СССР, 1984. – 268 с.
2. Баратов А.Н. и др. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочное издание. – М.: Химия, книга первая, 1990. – 496 с.
3. Баратов А.Н. и др. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочное издание. – М.: Химия, книга вторая, 1990. – 384 с.
4. Демидов П.Г., Саушев В.С. Горение и свойства горючих веществ: Учебное пособие. – М.: Высшая инженерно-техническая школа МВД СССР, 1975. – 280 с.
5. Демидов П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П. Горение и свойства горючих веществ: Учебное пособие. – М.: Химия, 1981. – 272 с.
6. Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. – М.: Химия, 1979. – 424 с.
7. Степаненко С.Г., Білкун Д.Г., Яник Я.М., Тимощук Ю.Т. Дослідження пожеж. – Київ: Пожінформтехніка, 1999. – 223 с.
8. Г.І. Єлагін, М.Г. Шкарабура, М.А. Кришталь, О.М. Тищенко. Основи теорії розвитку та припинення горіння. – Черкаси 2001 – 447 с.

## **Тема 2.3. Вимушене запалювання горючих систем**

### **2.3.1. Різниця між вимушеним запалюванням і самоспалахуванням. Види джерел запалювання**

Загорання в горючих системах може відбуватися не тільки за рахунок внутрішніх процесів самонагрівання, а і вимушено, під дією стороннього джерела запалювання. Вимушеним загоранням називається виникнення горіння під впливом джерела запалювання.

Запалюванням називається процес ініціювання горіння.

За своєю фізичною суттю запалювання або вимушене загорання від процесу самозагорання не відрізняється. В обох випадках швидкість реакції окиснення помітно починає зростати після підвищення температури до певного критичного значення. Але досягається це значення різними шляхами.

При самозагоранні переважна частина суміш прогрівається поступово і одночасно, критична температура по всій суміші практично досягається практично в один і той же момент, тобто горіння може виникнути у будь-якій точці системи. В результаті, від початку самонагрівання до власне спалахування проходить достатньо великий проміжок часу, який називають періодом індукції. В момент виникнення горіння вся суміш вже має температуру, близьку до температури самоспалахування. У результаті, тепловідведення від точки виникнення полум'я всередину суміші, завдяки нульовому значенню градієнта температур між цією точкою і рештою суміші має незначну величину. Перехід до власне горіння не вимагає великої енергії і відбувається при температурі самоспалахування.

При вимушеному запалюванні стороннє джерело вносить енергію в цілком визначену ділянку холодної суміші і вносить її дуже швидко. Саме тут практично раптово досягається температура, не просто критична, а значно вища від останньої, і саме тут починається різке збільшення швидкості реакції і швидкості тепловиділення. Тепла виділяється значно більше і воно із зони підпалу поширюється на всю систему з великою швидкістю. Індукційний період практично не помітний. В цьому випадку, завдяки помітній різниці температур між зоною запалювання і рештою суміші, тепловідведення всередину холодної суміші має значну величину і потрібен надлишок енергії для компенсації цього відведення. В результаті для всіх горючих систем температура вимушеного спалахування перевищує температуру самоспалахування.

Джерелом запалювання може бути відкрите полум'я; розпечена частинка; електричний розряд; іскра від тертя, горіння чи електричного розряду; іноді тепловий, світловий чи ультрафіолетовий промінь.

### *Висновок із питання 2.3.1*

За фізичною суттю вимушене загорання і самозагорання не відрізняються. В обох випадках горюча суміш отримує початковий енергетичний імпульс. Різниця полягає в тому, що при самозагоранні вся суміш прогрівається одночасно і поступово, від початку самонагрівання до виникнення полум'я проходить певний час, індукційний період. При вимушеному загоранні тільки частина суміші отримує потрібний для початку процесу енергетичний імпульс, решта ж суміші в цей момент лишається холодною. Але цей енергетичний імпульс достатньо потужний, щоб надлишкова енергія дала поштовх швидкій, практично без індукційного періоду, хімічній реакції з виділенням великої кількості тепла.

### **2.3.2. Теплова теорія і критичні умови загорання**

Особливістю розпеченою частинки є нагріта поверхня. Саме загорання, ініційоване нагрітою поверхнею і розглядається у більшості теоретичних теорій. В найбільш показовому випадку експериментально змодельовано загорання сумішей світильного газу з повітрям, започатковане розпеченими платиновими та кварцовими кульками різного діаметра.

Експериментально доведено, що температура запалювання такої суміші при інших рівних факторах залежить від поверхні кульки, тобто при правильній сферичній формі – від її діаметру. Чим більший діаметр, тим нижча температура її поверхні, потрібна для ініціювання загорання. Із зменшенням діаметру (поверхні) кількість тепла, що виділяється біля поверхні зменшується, а кількість тепла, що відводиться в поки що холодну суміш, не змінюється. При дуже малому розмірі кульки температура, потрібна для запалювання, стає практично недосяжною. Тобто розпечене тіло, іскра будь-якого походження і т. інше при дуже малому розмірі підпалити суміш нездатні при будь-якій температурі поверхні.

Математичну теорію запалювання нагрітим тілом розробив Я.Б. Зельдович. Він розглядав два варіанти (рис. 2.7).



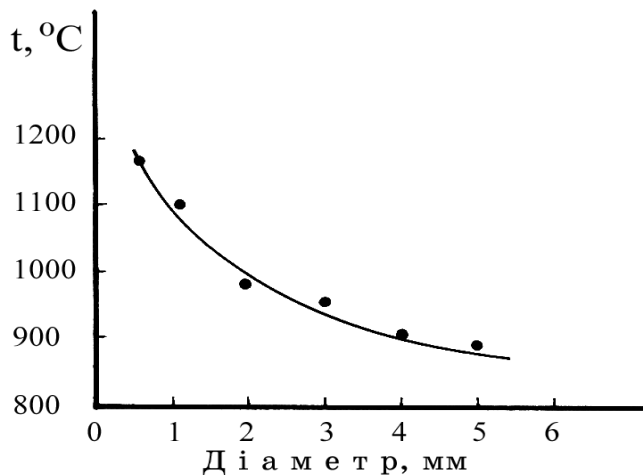


Рис. 2.7. – Залежність температури загорання суміші від діаметра кульки, що підпалює

Варіант А: негорюча суміш; суміш азоту з повітрям.

Варіант Б: горюча суміш, тобто суміш горючого газу з окисником.

При внесенні у ці суміші кульок з різною температурою змінюється і температура у точках суміші, розташованих на різних відстанях від кульок.

Випадок перший.

Кулька має температуру  $T_1$ , яка не набагато перевищує початкову температуру суміші.

У варіанті А чим далі від поверхні, тим температура нижча.

У варіанті Б підвищення температури на декілька градусів викликає незначне прискорення реакції окиснення і незначне виділення тепла.

Крива залежності зниження температури від відстані до поверхні у цьому варіанті буде йти спочатку трохи вище, ніж у варіанті А. Але на певній відстані від поверхні кульки температура майже зрівняється з початковою.

Випадок другий. Температура кульки  $T_2$ .

У варіанті А залежність температури в суміші від відстані до поверхні знов експоненціальна, хоча крива цього разу стрімкіша.

У варіанті Б реакція окиснення ще більше прискорюється. Стінка кульки ще віддає тепло в суміш, але вже менше. Вже більшу частину теплоти суміш отримує за рахунок екзотермічної реакції.

Гradient температури  $\frac{dT}{dy}$  зменшується, але знаку не змінює,

температура поверхні кульки більша за температуру точки на будь-якій відстані від поверхні кульки.

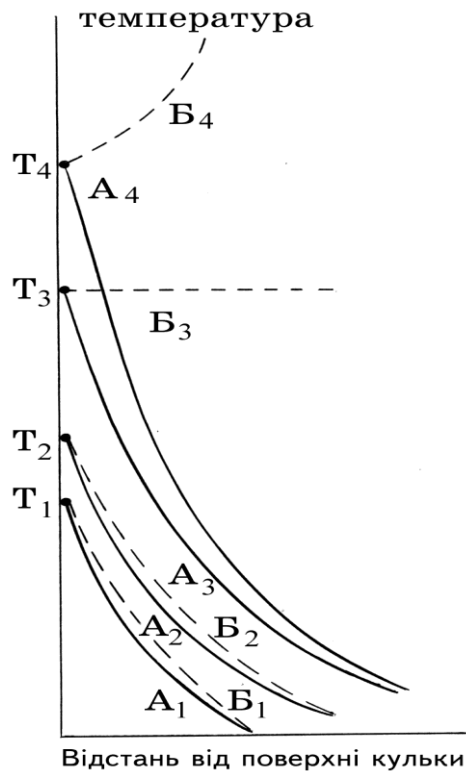


Рис. 2.8. – Розподіл температури при нагріванні горючої і негорючої суміші

Третій випадок. При певній температурі кульки тепло, що виділяється за рахунок реакції, дорівнює теплу, що віддається стінкою кульки.

У варіанті **А** крива знов іде по експоненті, ще стрімкішій, ніж у перших двох варіантах.

У варіанті **Б** крива перетворюється на пряму, що йде паралельно осі, яка відтворює відстань від поверхні. Тобто у будь-якій точці суміші температура буде такою ж, як і на поверхні кульки. У всякому разі в точках, не дуже віддалених від поверхні.

Гradient температури тут дорівнює 0:

$$\left(\frac{dT}{dy}\right)_{\text{біл.ст.}} = 0 \quad (\text{при } y \rightarrow 0).$$

У четвертому з розглянутих Я.Б. Зельдовичем випадків температура стінки забезпечує біля стінки прискорення реакції окиснення так, кількість тепла реакції перевищує ту кількість, що віддає поверхня кульки. У варіанті **А** крива і далі йде по експоненті, ще стрімкішій, так як починається вона при більшій температурі, а закінчується при тій же, що і в попередніх випадках.

У варіанті ж **Б** поверхня кульки суміш вже не нагріває, а охолоджує: вже суміш нагріває кульку. Чим далі від поверхні, тим менше реакція охолоджується поверхнею і тим вища в суміші температура. Градієнт температури  $\frac{dT}{dy}$  змінює знак на протилежний.

Таким чином, згідно з тепловою теорією Я.Б. Зельдовича, умову  $(\frac{dT}{dy})_{\text{біл.см.}} = 0$  можна вважати критичною умовою вимушеного загорання.

### Висновок із питання 2.3.2

За тепловою теорією, вимушене загорання можливе лише у випадку, коли температура джерела запалювання перевищує температуру горючої суміші в даній точці. Критичною умовою примусового загорання є нульове значення градієнта температури між поверхнею джерела запалювання і горючою сумішшю.

### 2.3.3. Запалювання нагрітою поверхнею

Ще детальніше вимушене запалювання розглядав Д.А. Франк-Каменецький.

Розбираючи описані вище перший, другий і третій варіант при температурах  $T_1 - T_3$  він розглядав смугу біля стінки товщиною  $\delta$ , що прямує до 0.. Ця смуга вважається значно меншою, ніж відстань до будь-якої реальної точки суміші, наприклад, точки  $y_i$ . Тобто  $\delta \ll y_i$ . У такому випадку середній градієнт температури між гарячою стінкою і будь-якою реальною точкою в суміші можна виразити як  $\frac{dT}{dy} = \frac{T_{\text{см.}} - T_i}{y_i}$ , а тепловий потік від стінки до цієї точки – як

$$q_{\Gamma} = \lambda \frac{T_{\text{см.}} - T_i}{y_i},$$

де  $\lambda$  – теплопровідність газової суміші.

Критичними умовами підпалювання Д.А. Франк-Каменецький вважав ті, при яких в суміші, яка реагує, стає неможливим стаціонарний розподіл температури.

Якщо в нескінченно вузькій смугі потік тепла від стінки до суміші впав до нуля, а потік від цієї смужки всередину газової суміші лишився попереднім. то кількість тепла, що виділяється в результаті хімічної реакції біля стінки, дорівнює кількості тепла, яке передається у цю смугу стінкою:  $q_{\text{ст}} = q_{\delta}$ .

Взагалі-то, внаслідок хімічної реакції концентрація речовин, що реагують, а з нею і швидкість реакції, знижуються. Але ми розглядаємо При дуже малому початковому проміжку часу можна знехтувати зміною концентрацій і зміною дифузних явищ. Що дає змогу вважати, що все тепло хімічної реакції витрачається на теплопровідність:

$$\lambda \frac{\partial^2 T}{dy^2} = -q_r \cdot v_p,$$

де  $q_r$  – тепловий ефект реакції в приграничному шарі;

$v_p$  – швидкість реакції, яка залежить від температури.

Згідно з рівнянням кінетики хімічної реакції  $v_p$  можна виразити через константу швидкості реакції. Температуру концентрації і енергію активації:

$$v_p = k \cdot C^\gamma \cdot e^{-\frac{E}{RT}},$$

звідки

$$\lambda \frac{d^2 T}{dy^2} = -q_r \cdot k \cdot C^\gamma \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

Розв'язуючи це рівняння для граничних умов:  $y=0$   $T=T_{ct}$  та  $y=y_i=l$   $T=T_i=T_0$ , Д.А. Франк-Каменецький зробив наближені перетворення. Тому вираз, який він отримав для критичних умов, має наближений характер:

$$\left(\frac{dT}{dy}\right)_{кр} = \sqrt{\frac{2}{\lambda} \cdot q_r \cdot v_p \cdot \frac{RT_{cm}^2}{E}}$$

З цього виразу випливає зв'язок геометричних розмірів системи з температурою нагрітої поверхні і фізико-хімічними параметрами горючої суміші. І знайти, до якої температури повинне бути нагріта поверхня, щоб при даних розмірах кульки і даних фізико-хімічних параметрах суміші ця суміш загорілася.

Якщо це – стінка посудини з товщиною  $l$ , то

$$\frac{2}{\lambda} \cdot q_r \cdot v_p \cdot \frac{R \cdot T_{cm}^2}{E} = \left(\frac{T_{cm} - T_0}{l}\right)^2,$$

або

$$l = \sqrt{\frac{\lambda}{2q_2} \cdot \frac{(T_{cm} - T_0)^2 \cdot E}{v_p \cdot R T_{cm}^2}}.$$

Якщо діаметр кульки, то:

$$d = \sqrt{\frac{\lambda}{2q_2} \cdot \frac{(T_{cm} - T_0)^2 \cdot E}{v_p \cdot R T_{cm}^2}}.$$

У випадку вимушеного запалювання умови для теплопередачі всередину суміші кращі, ніж у випадку самозагорання. Тому для компенсації цих витрат тепла температура при вимушеному запалюванні вища, ніж при самозагоранні. Крім того, при реакції біля стінки в перший же момент починає падати концентрація вихідних речовин, що викликає зниження швидкості реакції і зменшення кількості тепла, що виділяється. Це теж вимагає компенсації і виливається у необхідності ще більшої потрібної для загорання температури поверхні.

Якщо ж поверхня має ще й каталітичні властивості, то горюча речовина на каталізаторі так швидко витрачається, що горіння не встигає розповсюджуватися за межі пристінної смуги. Це вимагає ще вищої температури, щоб на залишках концентрації горючого і окисника швидкість реакції знов досягла необхідної для забезпечення виділення потрібної кількості тепла.

Характерно також, що критична температура запалювання біля поверхні каталітичних металів тим вища, чим ближчий до стехіометричного склад суміші.

Крім типу поверхні, на величину температури запалювання впливають: площа запалювальної поверхні, а також тиск і природа горючої суміші.

Залежність від площі має вигляд кривої з одним плавним перегином. Наприклад, для суміші природного газу з повітрям при великій площі (більшій 200 см<sup>2</sup>), тобто при великих розмірах тіла, ця крива асимптотично наближається до мінімальної температури, якою у випадку, наведеному на рис. 2.9, є 900 °С.

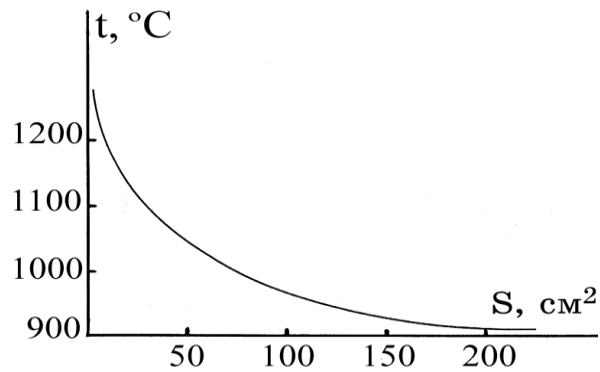


Рис. 2.9. – Вплив площі запалювальної поверхні на температуру запалювання суміші природного газу з повітрям

При зниженні площі до 50 см<sup>2</sup>, температура запалювання трохи збільшується (до 1020-1030 °С). При подальшому ж зменшенні площі температура запалювання росте дуже різко, прямуючи до нескінченності. Нагріті тіла з дуже малою поверхнею, наприклад, кульки з діаметром, набагато меншим, ніж 1 мм, підпалити суміш практично не здатні.

При зниженні тиску температура запалювання збільшується, при збільшенні тиску вона знижується. Для різних сумішей кількісно ця залежність неоднакова, але в середньому можна вважати, що в інтервалі 0-5 атм. підвищення тиску в 2 рази знижує температуру запалювання на 50-100 °С.

Індукційний період при вимушеному запалюванні практично непомітний, але він має місце. Величина цього періоду залежить від температури джерела запалювання, тиску і складу горючої суміші. При зниженні температури нагрітої поверхні індукційний період зростає. Для газових сумішей він має порядок від часток секунди до десятка секунд при дуже низьких температурах. Горючі рідини займаються тільки після переходу у газову фазу, після випаровування, що вимагає деякого часу. Тут індукційний період становить від 1-2 секунд при температурах 300-400 °С і 20-25 секунд при температурах, менших за 250 °С.

Коли горюча суміш і джерело підпалювання рухаються одне відносно другого, тепловіддача з шару біля стінки до товщі суміші іде з більшою швидкістю. І ці втрати теплоти теж необхідно компенсувати. В таких випадках (іскра, що влітає в горючу суміш, горюча суміш що рухається вздовж розпеченої технологічної поверхні і інше) для реалізації вимушеного підпалювання потрібна ще більша температура, яка залежить ще й від відносної швидкості руху суміші і джерела підпалювання.

### *Висновок із питання 2.3.3*

Температура джерела запалювання (критична температура), необхідна для вимушеного запалювання конкретної горючої суміші, залежить від властивостей суміші, параметрів джерела запалювання і швидкості їх взаємного переміщення. У суміші в першу чергу важливими є константа швидкості і енергія активації реакції окиснення а також концентрація горючого та окисника. У джерелі запалювання – величина поверхні і каталітичні властивості.

### **2.3.4. Запалювання іскрами різного походження**

Найчастішими причинами вимушеного запалювання є відкрите полум'я і іскри різного походження. Полум'я практично завжди має температуру набагато більшу, ніж необхідна для запалювання критична.

А от ситуація з іскрами не так однозначна. Іскри виникають від електричного розряду, тертя і від удару. що виникли від удару, тертя або електричного розряду. Останні два випадки підкоряються наведеним вище закономірностям і рівнянням Зельдовича та Франк-Каменецького, зрозуміло з урахуванням нестационарності процесу, швидкості, з якою іскра влітає в горючу суміш.

Запалювання же електричним розрядом набагато складніше. Енергія електричного розряду витрачається не тільки на розплавлення іскор металу і їх подальший нагрів. В іскровому проміжку утворюються активні частинки – вільні радикали та йони, які у відповідності з теорією Семенова сприяють зародженню ланцюгових реакцій. Відповідно було висунуто дві концепції вимушеного запалювання електричними іскрами: теплова та йонна.

За першою з них, розробленою Я.Б. Зельдовичем, електрична іскра є точковим джерелом запалювання. Вона несе кількість тепла, достатню, щоб нагріти певну ділянку суміші до температури, більшої за температуру загорання. Детально розроблена теплова теорія вилилася у емпіричні та теоретичні формули, що пов'язують можливість запалювання електричними іскрами з фізико-хімічними властивостями горючої суміші і параметрами іскри.

За цією теорією, для кожної горючої суміші існує деяке найменше значення потужності електричного розряду (критична енергія запалювання даної суміші), перевищення якого призводить до вимушеного запалювання цієї суміші. Ця енергія залежить, від складу, тиску і температури суміші, а також від діаметра і типу електродів.

Іскра, що влетіла в суміш, потрапляє в холодне середовище і енергійно, особливо при великій швидкості руху, віддає тепло оточуючим шарам суміші. Ці шари нагріваються, а сама іскра охолоджується. Якщо тепла було достатньо, енергія іскри була

більшою, ніж критична, в суміші виникає велика кількість центрів хімічної реакції, виділяється велика кількість тепла, яке не встигає без наслідків відводитися в холодну суміш. Реакція окиснення прискорюється, тепла виділяється все більше і в процес включаються все нові ділянки. Якщо енергія іскри менша від критичної, охолодження нагрітої нею ділянки проходить інтенсивніше, ніж нагрів за рахунок тепла поодиноких центрів хімічної реакції.

Я.Б. Зельдович вивів рівняння залежності розподілу температури на відстані  $r$  до нагрітого сферичного тіла від часу і рівняння залежності часу охолодження іскри від температури горючої суміші:

$$T = T_n + \frac{Q}{c_p \cdot \rho (4 \cdot \pi \cdot \alpha \cdot \tau)^2} \cdot e^{-\frac{r^2}{4 \cdot \alpha \cdot \tau}},$$

у формулі:

$Q$  – кількість витраченого джерелом тепла, кДж;

$T_n$  – початкова температура суміші, К;

$T$  – температура в точці на відстані  $r$  в момент  $t$ ;

$c_p$  – теплоємність суміші, кДж/кг·К;

$\rho$  – питома густина суміші при  $T_n$ , кг/м<sup>3</sup>;

$\alpha$  – температуропровідність суміші, м<sup>2</sup>/с.

$$\Delta \tau_{ох} \cong \frac{\theta}{6 \cdot \pi \cdot \alpha (T_c - T_n)} \cdot \left[ \frac{Q}{c_p \cdot \rho (T_c - T_n)} \right]^{\frac{2}{3}},$$

у формулі:

$T_c$  – температура, до якої суміш у точці на відстані  $r$  повинна бути нагріта для початку горіння;

$\theta$  – характеристичний інтервал температур,

$$\theta = \frac{R \cdot T_c^2}{E},$$

тобто інтервал, при зменшенні на який швидкість реакції падає в  $e$  разів.

Розв'язуючи ці два рівняння і припускаючи, що час хімічної реакції  $t_x \gg 10^{-4}$  секунд, Я.Б. Зельдович показав, що

$$r_{екв} \geq 3,7 \cdot \delta_{пол}.$$

Якщо на відстані від іскри  $r_{екв}$ , що дорівнює (або більше) товщині фронту полум'я, помноженій на 3,7, температура падає до значення, на



$\theta_K$  нижчої температури горіння, швидше, ніж за  $10^{-4}$  секунд, – горіння не буде.

У протилежному випадку воно відбудеться.

Для більшості горючих газових сумішей, склад яких близький до стехіометричного, при нормальному тиску, в ламінарному режимі  $\delta_{\text{пол}} \approx 0,1$  мм, звідки  $r_{\text{кр}} \approx 0,4 - 0,5$  мм.

Кількість тепла, яка потрібна, щоб нагріти сферичний об'єм із радіусом  $r_{\text{кр}}$  від  $T_{\text{п}}$  до  $T_{\text{г}}$ , обчислюється за формулою:

$$Q_{\text{min}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_{\text{кр}}^3 \cdot c_p \cdot \rho (T_{\text{г}} - T_{\text{п}}).$$

Якщо ж врахувати тепловіддачу цього об'єму, то загальна кількість енергії, потрібна для запалювання, знаходиться з виразу:

$$Q = \frac{\lambda_{\text{г}}^3 \cdot T_{\text{п}}^2 (T_{\text{г}} - T_{\text{п}})}{u_{\text{н}}^3 \cdot P_0^2 \cdot c_p^2},$$

де:  $\lambda$  – теплопровідність продуктів горіння при температурі горіння, Вт/м·кал;

$u_{\text{н}}$  – нормальна швидкість поширення полум'я при горінні даної суміші, м/с;

$P_0$  – початковий тиск суміші, Па.

За цією формулою можна розрахувати критичну енергію запалювання в стаціонарних умовах.

Для більшості сумішей вуглеводнів із повітрям вона перебуває в районі  $E_{\text{кр}} = 0,1$  мДж.

Для нестационарних умов необхідно вносити поправки, що пов'язують мінімальну енергію запалювання тепла ( $Q$  або  $E_{\text{min}}$ ) з теплотою реакції горіння  $q$ , швидкістю цієї реакції  $v_p$  та відстанню  $l$ , яку потік повз стінку, або іскра в потоці проходять за час охолодження від температури  $T_{\text{г}}$  до температури  $T_{\text{п}}$ :

$$Q = E_{\text{min}} \cong \frac{l \cdot \lambda \cdot c_p \cdot \rho (T_{\text{г}} - T_{\text{п}})}{q \cdot v_p},$$

Емпірично мінімальну енергію запалювання для кожної суміші можна розрахувати за певними методиками. Найбільш зручною є порівняльна методика розрахунку, яка базується на порівнянні нормальних швидкостей горіння:

$$\frac{E_{кр}^1}{E_{кр}^{11}} = \frac{(u_n^{11})^2}{(u'_n)^2}$$

Застосовується вона для речовин, близьких за хімічною будовою. Чим більше відрізняються речовини за будовою, тим більша похибка. Так, для більшості органічних речовин як модель використовують н-бутан, для якого  $E_{кр} = 0,25$  мДж, а  $u_n = 0,38$  м/с.

Тоді, для речовини, для якої  $E_{кр}$  розраховують:

$$E_{кр} = \frac{0,036}{(u_n)^2} p.$$

Друга методика за основу бере критичний діаметр гасіння, (стор. 112):

$$E_{кр} = 0,01 d_{кр}^{2,5}.$$

Для більшості газів і парів рідин  $u_n$  та  $d_{кр}$  наведені у довідковій літературі.

Обидві формули застосовуються для сумішей речовин із повітрям при кімнатній температурі й атмосферному тиску.

Експериментально критичну енергію запалювання суміші визначають як найменше значення енергії електричного конденсатора, при розряді якого крізь повітряний проміжок виникає іскра, що запалює суміш даної речовини, яка найбільш легко спалахує, з повітрям з вірогідністю 0,01.

Дослід проводять за стандартизованої методикою. У реакційній колбі готують однорідну суміш горючої речовини з повітрям. Цю суміш підпалюють іскрою електричного розряду від конденсатора відомої ємності  $C$  (ємність визначається у фарадах  $\Phi$ ). Напругу на обкладинках конденсатора до розрядження ( $U_0$ ) і після нього ( $U_p$ ) фіксують. Енергію запалювання підраховують за формулою:

$$e = 0,5 \cdot C (U_0^2 - U_p^2) \text{ мВ.}$$

Напруга на обкладинках розрядженого конденсатора  $U_p \ll U_0$ , тому нею можна знехтувати і вважати, що

$$e = 0,5 \cdot C \cdot U_0^2.$$

Отже, теплова теорія дає можливість для кожної суміші визначити критичну енергію вимушеного підпалювання

експериментально і, у першому наближенні, розрахувати її теоретично.

Але у деяких випадках і експеримент і математичний розрахунок дають значні похибки. Іноді дані експерименту, особливо в перший момент, пояснити в рамках теплової теорії не вдається. У звичайному випадку, кількість тепла, що виділяється при нагріві електричним струмом пропорційна квадрату сили струму  $Q \sim I^2R$ . А експериментальні дані показують, що в перший момент і швидкість реакції і запалювальна здатність електричної іскри пропорційні першому ступеню сили струму. Це можна пояснити тільки в рамках іонної теорії, якщо врахувати, що саме кількість йонів і радикалів, що продукується електричним розрядом, прямо пропорційні силі струму у першому ступені. Це означає, що в перший момент запалювання відбувається за рахунок йонно-радикального механізму, за рахунок активних частинок горіння. Але ці частинки існують у вільному вигляді не більше  $10^{-7}$  -  $10^{-9}$  секунд, і далі запалювання розвивається так, як і пояснює теплова теорія.

#### *Висновок із питання 2.3.4*

Вимушене запалювання електричною іскрою відбувається за рахунок тепла поверхні іскри і наявності в зоні електричного розряду активних частинок – йонів та вільних радикалів. Найменше значення потужності електричної іскри, при якому відбувається запалювання і подальше поширення горіння, називається критичною енергією запалювання. Критична енергія запалювання суміші залежить від початкової температури суміші, температури і нормальної швидкості горіння, а також від фізико-хімічних властивостей суміші. Визначають критичну енергію запалювання експериментальним шляхом або, у першому наближенні, за емпіричними формулами.

#### *Висновок із теми 2.3*

Вимушене запалювання відбувається при дії стороннього високоенергетичного джерела запалювання. Критичною умовою загорання при вимушеному запалюванні є нульовий градієнт температури між джерелом запалювання і горючою сумішшю. Критичні умови запалювання нагрітою поверхнею залежать від запасу тепла і температури джерела запалювання і від фізико-хімічних властивостей горючої суміші. При запалюванні електричною іскрою, крім теплових характеристик іскри, має значення наявність у зоні розряду активних частинок – йонів та вільних радикалів.

#### *Контрольні питання до теми 2.3*

1. У чому полягає відміна вимушеного запалювання від самозагорання?

2. Що таке індукційний період і коли він має більшу тривалість – при самозагоранні чи при вимушеному запалюванні?

3. Яку величину має градієнт температури біля нагрітої поверхні при критичній умові запалювання за Я.Б. Зельдовичем?

4. Від яких властивостей горючої суміші і яких параметрів джерела запалювання згідно з рівнянням Д.А.Франк-Каменецького залежить температура нагріву поверхні запалювального тіла, здатного викликати вимушене запалювання горючої суміші?

5. Від яких властивостей горючої суміші і яких параметрів джерела запалювання згідно з рівнянням Д.А.Франк-Каменецького залежать критичні розміри тіла, поверхня якого здатна запалити дану горючу суміш.

6. Яка температура для даної речовини є найбільшою і яка найменшою:

а) температура самозагорання;

б) критична температура запалювальної поверхні;

в) температура загорання?

7. Що називається критичною енергією запалювання даної суміші і як вона визначається?

*Література для поглибленого вивчення матеріалу даної теми*

1. Абдурагимов И.М., Андросов А.С., Исаева Л.К., Крылов Е.В. Процессы горения: Учебное пособие. – М.: Высшая инженерно-техническая школа МВД СССР, 1984. – 268 с.

2. Баратов А.Н. и др. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочное издание. – М.: Химия, книга первая, 1990. – 496 с.

3. Баратов А.Н. и др. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочное издание. – М.: Химия, книга вторая, 1990. – 384 с.

4. Демидов П.Г., Саушев В.С. Горение и свойства горючих веществ: Учебное пособие. – М.: Высшая инженерно-техническая школа МВД СССР, 1975. – 280 с.

5. Зельдович Я.Б., Биренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. – М.: Наука, 1980. – 478 с.

6. Зельдович Я.Б. К теории зажигания // Доклады АН СССР. – М., 1963.– Т. 150. – С. 283-285.

7. Зельдович Я.Б. Теория горения и детонации газов. – М.: Изд-во АН СССР, 1944. – 66 с.

8. Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. – М.: Химия, 1979. – 423 с.

9. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1987. – 491 с.

10. Г.І. Єлагін, М.Г. Шкарабура, М.А. Кришталь, О.М. Тищенко. Основи теорії розвитку та припинення горіння. – Черкаси 2001 – 447 с.

## РОЗДІЛ 3. РОЗВИТОК ПРОЦЕСІВ ГОРІННЯ

### Тема 3.1. Горіння парогазових сумішей

#### 3.1.1. Теорія горіння газових сумішей.

##### Визначення основних понять

Полум'я здатне довільно поширюватися, захоплюючи все нові і нові об'єми і площі. Це поширення відбувається з певною швидкістю. Визначення зв'язку швидкості поширення полум'я зі швидкістю хімічної реакції горіння та теплофізичними характеристиками горючої суміші є однією з основних задач теорії горіння. Знання законів розповсюдження горіння дозволяє визначати або прогнозувати динаміку розвитку пожежі. Основними кількісними параметрами, які характеризують динаміку розвитку пожежі, якраз і є швидкість поширення полум'я і швидкість вигорання.

Для виникнення пожежі, горіння, необхідна наявність в одному місці і в той самий час трьох речей: горючого матеріалу, окисника і джерела запалювання. За цієї умови в зоні дії джерела запалювання прискорюється реакція окиснення і починається горіння. Як вже говорилося, речовини різного агрегатного стану при горінні проходять певні стадії.

Найменше цих стадій при горінні газоподібних речовин, газів. Основні положення теорії горіння газів були висунуті в 1942 р. академіком Я.Б. Зельдовичем. Залежно від динаміки горіння теорія поділяє його на дефлаграційне і детонаційне. У свою чергу, в дефлаграційному горінні розрізняють кінетичне і дифузійне.

Кінетичне горіння – це взаємодія попередньо перемішаних кількостей горючого матеріалу й окисника. За ДЖСТУ 2272:2006 кінетичне горіння – це горіння без дифузійних обмежень. В теоретичному плані ця система є найпростішою. В реальному житті зустрічається досить рідко і за зовнішнім виглядом спостерігається як вибух або спалах. Але для розуміння механізму поширення полум'я саме цей тип горіння підходить найкраще.

Полум'я, що початково виникає в якомусь малому (елементарному) об'ємі суміші, поширюється на все середовище. Теорія доводить, що навіть кінетичне горіння, не кажучи вже про дифузійне, – явище не миттєве.

На межі суміші, що вже горить, з рештою середовища виникає фронт полум'я. Фронт – це зовнішня межа зони полуменевого горіння, вузька смуга, що світиться і відокремлює вихідну суміш від продуктів горіння.

У зоні горіння і починається, і завершується хімічна реакція взаємодії горючої речовини з окисником. Тут виділяється вся

потенційна енергія, хімічна енергія. Виділяється вона здебільшого у вигляді тепла, тому температура тут піднімається до максимального значення – температури горіння. Залежно від складу горючої суміші температура піднімається до 1000 градусів і більше.

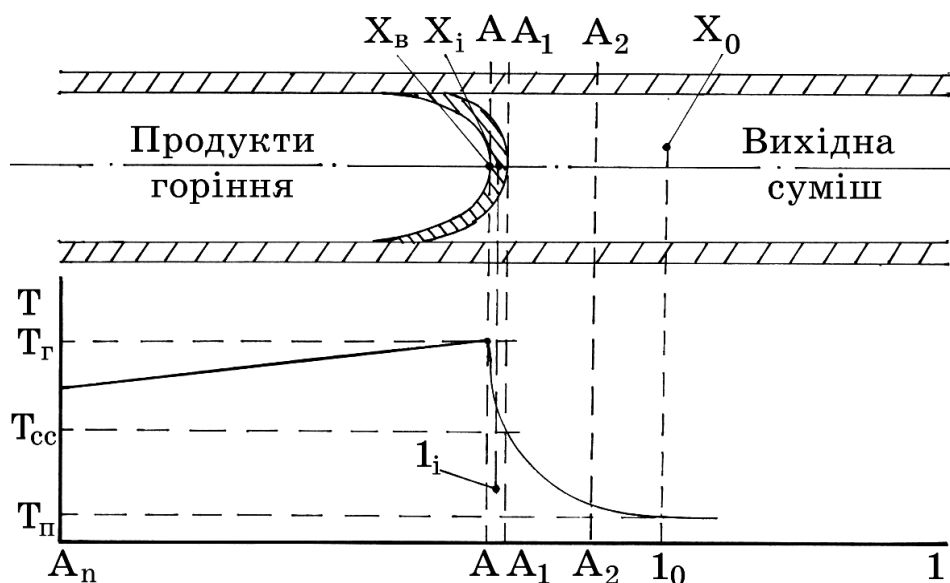


Рис. 3.1. – Розподіл концентрації горючої речовини, температури і тиску в газоповітряній суміші, яка горить

По горючій суміші полум'я поширюється в бік свіжих компонентів.

Полум'я має вигляд сфери. Товщина фронту полум'я, як правило, не перевищує часток міліметра, тому при теоретичних викладах фронт часто розглядають як поверхню.

Давайте розглянемо, як змінюються по зонах горіння температура, концентрації речовин і тиск.

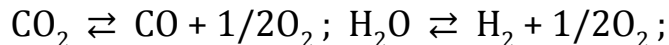
Спочатку тиск. Температура продуктів горіння в кількасот разів вища за температуру вихідних речовин. Об'єм газу зі збільшенням температури різко підвищується. Тому тиск у зоні горіння і в зоні продуктів горіння в 10 і більше разів перевищує початковий. Цей тиск передається і вихідним речовинам. Безпосередньо перед зоною горіння він майже такий, як і у зоні горіння. А далі по вихідній суміші поступово (по кривій) знижується до початкового.

Температура. У зоні горіння вона найвища (область А - А<sub>1</sub>). За зоною горіння, в продуктах горіння, внаслідок тепловіддачі в оточуюче середовище вона поступово знижується (А - А<sub>п</sub>). На передній поверхні зони горіння вона дорівнює температурі самозагорання, а далі дуже повільно знижується. Перед фронтом полум'я вихідна суміш нагріта, і чим ближче до фронту, – тим більше. Чим це пояснюється? Причин аж чотири. По-перше, підвищений тиск, про який щойно

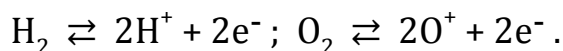
говорилося. В ізохорному процесі (процесі при постійному об'ємі) підвищення температури однозначно результується в підвищення тиску. При горінні, при поширенні полум'я, процес не є ізохорним в повному розумінні цього слова, але й об'єм повністю поширюватися слідом за підвищенням температури не встигає. Так що якась частка ізохорності існує, і температура підвищується. По-друге, тепло передається через теплопровідність, тобто Броунівським рухом. По-третє, має місце випромінювання тепла. І по-четверте, у вихідну суміш дифундує якась частина нагрітих продуктів реакції горіння, яка несе із собою фізичне тепло, має якийсь тепловміст.

Концентрація. В об'ємі вихідної суміші, розташованому досить далеко від зони горіння, від фронту полум'я, концентрація горючого газу й окисника майже такі, якими були до початку горіння. Безпосередньо перед фронтом, перед зоною хімічної реакції, їх концентрація дещо знижується внаслідок розведення продуктами реакції. У самій зоні горіння концентрації вихідних речовин різко знижуються; тієї речовини, якої було менше, ніж стехіометрично потрібно, – теоретично до нуля.

Внаслідок хімічної взаємодії утворюються продукти реакції окиснення; а це здебільшого  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  і деякі інші. Крім продуктів реакції окиснення, в газах горіння містяться також продукти дисоціації їх молекул:



а також продукти іонізації – катіони та електрони:



Для вивчення швидкості поширення полум'я в експериментальних роботах як модель використовують горіння суміші в довгій трубі, краще з термостійкого скла.

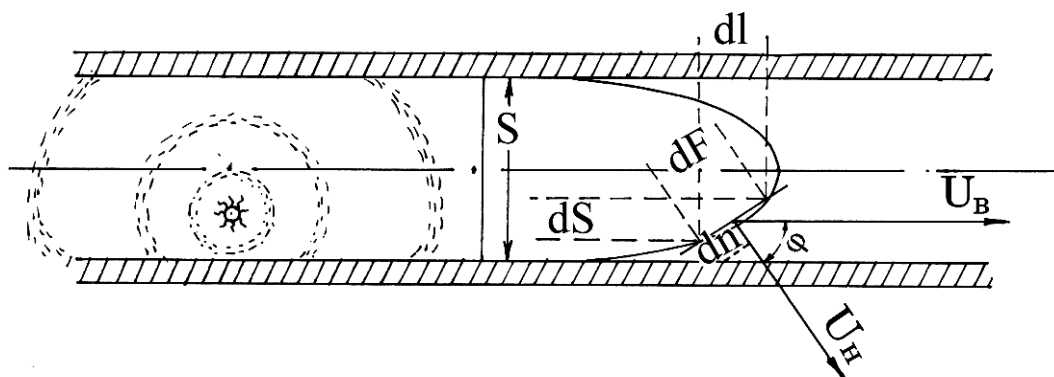


Рис. 3.2. – Нормальна і масова швидкість поширення полум'я

При виникненні полум'я в якійсь точці далі воно поширюється сферично. Поверхня горіння швидко зростає, причому з прискоренням. Прискорення йде до того моменту, поки полум'я не

торкнеться стінок труби. Біля стінки поширення гальмується, полум'я все більше витягується в довжину і просувається по трубі з певною швидкістю.

Розрізняють нормальну, видиму і масову швидкість горіння.

Нормальна, або фундаментальна, швидкість – це швидкість поширення фронту полум'я відносно свіжої суміші в напрямку по нормалі до поверхні фронту [перпендикуляр до дотичної поверхні фронту ( $U_H$ )].

Видима швидкість – це швидкість переміщення фронту полум'я відносно стінок труби ( $U_B$ ).

Масова швидкість – це кількість речовини, що прореагувала в одиницю часу на одиниці поверхні фронту полум'я ( $U_M$ ).

$$U_H = \frac{dn}{d\tau} \frac{m}{c}; \quad U_B = \frac{dl}{d\tau} \frac{m}{c}; \quad U_M = \rho_0 \cdot U_H \frac{kg}{m^2 \cdot c};$$

$\rho_0$  – питома маса суміші при початкових умовах.

Нормальна і видима швидкість пов'язані між собою співвідношенням, що називається законом косинусу:

$$U_H = U_B \cdot \cos \varphi$$

$\varphi$  – кут між векторами видимої і нормальної швидкості.

Залежно від умов проходження горіння фронт полум'я може бути нерухомим або рухатися. У першому випадку кажуть про стаціонарне полум'я, у другому – про нестаціонарне.

Стаціонарне виникає тоді, коли швидкість підводу вихідних речовин дорівнює швидкості горіння:

$$v_{\text{сум}} = U_B,$$

де  $v_{\text{сум}}$  – швидкість потоку газової суміші.

Але швидкість потоку – то є швидкість проходження певного об'єму суміші крізь певний перетин за даний час:

$$v_{\text{сум}} = \frac{V_{\text{сум}}}{\tau \cdot S} \frac{m^3}{c \cdot m^2},$$

звідки

$$U_B = \frac{V_{\text{сум}}}{\tau \cdot S},$$

По аналогії, замінюючи перетин труби площею фронту полум'я:

$$U_B = \frac{V_{\text{сум}}}{\tau \cdot F},$$



З останніх двох рівнянь:

$$\frac{U_H}{U_B} = \frac{v_{\text{сум}} \cdot S}{F \cdot v_{\text{сум}}} = \frac{S}{F}, \text{ або } U_H = U_B \cdot \frac{S}{F},$$

тобто нормальна швидкість полум'я в стільки разів менша за видиму, в скільки поверхня фронту полум'я більша за перетин труби.

Нормальну швидкість поширення полум'я розраховують при визначенні мінімальної енергії запалювання, критичного діаметра гасіння і в деяких інших випадках. Розрахунок її лежить в основі теоретичних досліджень. Теорія розглядає залежність нормальної швидкості поширення полум'я, або, що те ж саме, швидкості горіння, від умов горіння і фізико-хімічних параметрів суміші.

Існують дві теорії, які пояснюють природу поширення полум'я по горючій суміші: дифузійна і теплова.

Згідно з першою з них, переміщення зони хімічної реакції в просторі пов'язане з дифузією активних частинок – радикалів; із зони горіння, де вони при високій температурі утворюються у великій кількості, радикали переходять у свіжу суміш. Висока реакційна здатність спонукає ці частинки навіть при нормальній температурі ініціювати хімічну реакцію взаємодії горючого з окисником. Хімічна реакція дає теплоту, що підтримує горіння, й утворює нові активні частинки, які дифундують у нові порції свіжої суміші.

Згідно з тепловою теорією, головним є розігрів передфронткової смуги свіжої суміші за рахунок теплопроводності, потоку тепла.

Розігриваючись до температури самозагорання, суміш загорається і розігриває наступні передфронткові смуги.

В дійсності важливі обидва механізми: і тепловиток, і ланцюгова реакція, започаткована активними частинками – вільними радикалами; але як теорія більше розроблена теплова.

Я.Б. Зельдович і Д.А. Франк-Каменецький показали, що в таких процесах існує подібність розподілу температур і розподілу концентрацій. Для того, щоб це краще зрозуміти, повернемося до малюнку горіння в трубі (мал. 3.1).

В точці, довільно обраній у вихідній суміші, точці  $X_0$ , ми маємо параметри:

$c_0$  – концентрація горючої речовини (для спрощення вважаємо, що концентрації і горючої речовини, й окисника стехіометричні);

$T_0$  – температура у цій суміші.

В точці, так само довільно обраній у зоні горіння ( $A - A_1$ ), або у зоні підігріву ( $A_1 - A_2$ ), точці  $X_1$  на відстані  $l_r$ , – параметри:

$c_1$  – концентрація горючої речовини;

$T_i$  – температура.

Теорія подібності поля температур і поля концентрацій доводить, що:

$$\frac{c_0 - c_i}{c_0} = \frac{T_i - T_0}{T_2 - T_0},$$

тобто температура горіння стає максимальною у той момент, коли спалюється остання молекула горючої речовини (точка  $X_B$ ). А мінімальною температура була, коли концентрація горючої речовини дорівнювала початковій.

Отже, коли  $c_i = c_0$ ,

$$\frac{c_0 - c_i}{c_0} = 0.$$

У цей момент  $\frac{T_i - T_0}{T_\Gamma - T_0} = 0$   $T_i - T_0 = 0$ ;  $T_i = T_0$ .

Коли  $c_i = 0$ ,

$$\frac{c_0 - c_i}{c_0} = 1.$$

У цей момент  $\frac{T_i - T_0}{T_\Gamma - T_0} = 1$ ;  $T_i - T_0 = T_\Gamma - T_0$ ;  $T_i = T_\Gamma$ .

Для виводу рівняння залежності нормальної швидкості поширення полум'я від параметрів процесу Я.Б. Зельдович і Д.А. Франк-Каменецький написали вирази для швидкості передачі тепла і для швидкості виділення тепла за рахунок хімічної реакції горіння. Рівняння теплового балансу у такому разі має вигляд:

$$\frac{d}{dl} \left( \lambda \frac{dT}{dl} \right) - c_p \cdot \rho_0 \cdot u_n \frac{dT}{dl} = - Q \cdot v_p.$$

передача тепла

виділення тепла

Розв'язуючи це рівняння і замінюючи  $v_p$  її Ареніусовським

еквівалентом  $v = k \cdot \varphi_2^n \cdot \varphi_{ок}^n \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ , врешті-решт вони дійшли до

формули, яка пов'язує швидкість поширення полум'я з кінетикою хімічної реакції:

$$u_H = \frac{\sqrt{2 \cdot Q \cdot \lambda \cdot k \cdot \varphi_2^{n_1} \cdot \varphi_{OK}^{n_2} \cdot e^{-\frac{E}{RT_2}} \cdot \frac{RT_2^2}{E}}}{c_p \cdot \rho_0 (T_2 - T_0)}.$$

У цій формулі:

Q – тепловий ефект реакції;

$\lambda$  – теплопровідність горючої суміші;

$c_p$  – питома теплоємність (початкова) суміші;

$\rho_0$  – питома густина горючої суміші при початковій температурі;

$T_r$  – температура горіння, К;

$T_0$  – температура початкової суміші;

E – енергія активації реакції;

R – газова стала;

K – константа швидкості реакції горіння при  $T_r$ ;

$\varphi_r$  та  $\varphi_{OK}$  – концентрації горючої речовини й окисника;

$n_1$  та  $n_2$  – стехіометричні коефіцієнти.

Для суміші даної горючої речовини з даним окисником параметри Q,  $\lambda$ ,  $c_p$ ,  $\rho_0$  є постійними, тому їх комбінацію можна замінити спільною константою:

$$K_{cn} = \frac{\sqrt{2 \cdot Q \cdot \lambda}}{c_p \cdot \rho_0},$$

тоді:

$$u_H = K_{cn} \frac{\sqrt{k \cdot \varphi_2^{n_1} \cdot \varphi_{OK}^{n_2} \cdot e^{-\frac{E}{RT_r}} \cdot \frac{RT_r}{E}}}{T_2 - T_0},$$

тобто теорія доводить, що швидкість поширення полум'я залежить від тих самих факторів, що і швидкість будь-якої хімічної реакції: від температури, енергії активації і концентрації речовин, що реагують. Як саме залежить, видно з наведеної формули.

Перший з цих факторів – початкова температура суміші. Вона визначає початковий тепловміст вихідної суміші. Тепловміст же продуктів горіння є сумою цього початкового тепла і тепла, що виділилося при горінні. Тому температура горіння – це початкова

температура плюс температура, яку можна визначити як результат ділення тепла реакції на сумарний тепловміст продуктів горіння:

$$T_2 = T_0 + \frac{Q}{\sum c_{pi} \cdot V_i},$$

параметри  $c_{pi}$  та  $V_i$  відносяться до суміші продуктів горіння.

Якщо температура збільшується, то збільшуються і  $\frac{RT}{E}$  і  $e^{-\frac{E}{RT}}$ .

А відтак, відповідно до рівняння нормальної швидкості поширення полум'я, наведеного трохи вище (на попередній сторінці), збільшується і  $u_n$ . Відповідно, щоб зменшити швидкість поширення полум'я ( $u_n$ ), достатньо зменшити початкову температуру горючої суміші. Тобто, якщо попередньо цю суміш заохолодити, то швидкість поширення по ній полум'я буде нижчою.

Із залежністю від температури пов'язана залежність від діаметра труби. Біля стінки суміш охолоджується: температура знижується і швидкість падає. Із збільшенням діаметра відношення об'єму суміші до поверхні стінки росте, відносно охолодження зменшується і швидкість зростає. До діаметра 0,1-0,15 м швидкість зростає досить різко. При подальшому збільшенні діаметра – вже менш помітно. Нарешті, при якомусь граничному діаметрі вона досягає максимуму і більше вже не росте, як би не збільшувався діаметр. При зменшенні діаметра труби швидкість поширення полум'я знижується. Для кожної суміші існує діаметр, при якому полум'я вже не поширюється. Такий діаметр називають критичним гасильним діаметром. Критичний гасильний діаметр – це мінімальний діаметр отвору, крізь який полум'я ще здатне поширюватися на будь-яку відстань від місця виникнення. Для конкретних умов горіння критичний гасильний діаметр залежить від фізико-хімічних властивостей суміші і визначається через критерій  $Re$  (Пекле):

$$Re_{кр} = \frac{u_n \cdot d_{кр} \cdot c_p \cdot P}{\lambda \cdot R \cdot T_c}$$

де:  $R$  – газова стала;

$T_c$  – температура газової суміші;

$\lambda$  – теплопровідність суміші;

$c_p$  – теплоємність суміші;

$u_n$  – нормальна швидкість поширення полум'я;

$P$  – тиск.

Якщо виразити  $T_0$  у градусах К,  $\lambda$  – у кал/м·с·К,  $c$  – у кал/моль·К,  $u_H$  – у м/с,  $P_0$  – у атм.,  $d_{кр}$  – у мм і  $R$  – у дм<sup>3</sup>/атм·моль·К, то критичне значення  $Re_{кр}$  для сумішей вуглеводнів із повітрям складає 62. Отже, критичний (гасильний) діаметр в цьому випадку може бути обчислений за формулою:

$$d_{кр} = \frac{62 \cdot R \cdot T_c \cdot \lambda_c}{u_H \cdot c_p \cdot P}$$

де:  $R$  – газова стала;

$T_c$  – температура газової суміші;

$\lambda_c$  – теплопровідність суміші;

$c_p$  – теплоємність суміші;

$u_H$  – нормальна швидкість поширення полум'я;

$P$  – тиск.

Визначення критичного гасильного діаметру дає змогу знайти безпечний діаметр, який дорівнює:

$$d_{без} = \frac{d_{кр}}{2,7}$$

2,7 – коефіцієнт безпеки, який обчислено статистичним методом з експериментальних даних.

Наступний параметр, від якого залежить нормальна швидкість поширення полум'я, – це енергія активації. Вона, як відомо, визначається міцністю хімічних зв'язків у молекулах речовин, що горять. Значить, залежність від енергії активації – це залежність від складу горючої суміші, від того, з речовин якої природи ця суміш складається.

Крім температури і природи горючих речовин, швидкість поширення полум'я залежить від концентрації горючої речовини. Теоретично максимальна швидкість повинна досягатися при стехіометричному співвідношенні горючої речовини та окисника. Експерименти ж показують, що максимум швидкості горіння зсунуто в бік багатого суміші ( $\alpha < 1$ ). Пояснення криється у тому, що повітря майже на 80 % складається з азоту. І кожен зайвий мілілітр азоту треба нагріти, треба витратити тепло. Тому практично максимальна швидкість, максимальне виділення тепла спостерігаються тоді, коли можна обійтися нагрівом не всієї кількості азоту, тобто, коли повітря дещо менше, ніж вимагає стехіометрія.

Інертні домішки (аргон, азот, вуглекислий газ і інші), введені у повітря, горючу речовину або безпосередньо у горючу суміш на будь-якій стадії, знижують концентрацію речовин, що реагують, і, відповідно, швидкість поширення полум'я.

Активні домішки можуть впливати різним чином. Одні з них мають властивості позитивного каталізу і збільшують  $u_{\text{н}}$ . Наприклад, так діє вода в суміші чадного газу CO з киснем, коли її не більше 9 %. Інші інгібують, тобто гальмують, процес тим, що вилучають із нього найбільш активні вільні радикали. Так діють тетрабромметан, дибромдихлоретан і інші галогенопохідні вуглеводнів, які знижують нормальну швидкість поширення полум'я.

Між механізмом дії активних інгібіторів і інертних домішок існує суттєва різниця. Згідно з молекулярно-кінетичною теорією, в хімічну реакцію вступають молекули, які зіштовхуються і сумарна кінетична енергія зіткнення яких перевищує енергію активації. Активні інгібітори полюють саме за частинками з великою енергією, вилучають їх із процесу і, знижуючи кількість таких частинок, знижують швидкість реакції. Введення ж інертних домішок, як і будь-яке зниження концентрацій речовин, що реагують, веде до зниження кількості зіткнень молекул горючої речовини й окисника.

#### *Висновок із питання 3.1.1*

Теорія горіння газових сумішей встановлює зв'язок між швидкістю поширення полум'я по суміші, з одного боку, і швидкістю хімічної реакції горіння та теплофізичними характеристиками горючої суміші – з іншого. Теорія поділяє горіння на детонаційне і дефлаграційне, останнє, у свою чергу, поділяється на кінетичне та дифузійне. Розрізняють нормальну, видиму і масову швидкість поширення полум'я. Природа поширення полум'я пояснюється у рамках дифузійної та теплової теорії. Швидкість поширення полум'я залежить від фізико-хімічних властивостей горючої суміші, від концентрацій горючої речовини й окислювача, від наявності каталізаторів, активних і інертних домішок і від температури. Із залежністю від температури пов'язана залежність від діаметра труби; для кожної суміші існує діаметр, нижче якого суміш горіти не здатна, – критичний гасильний діаметр.

#### **3.1.2. Розрахунок концентраційних меж поширення полум'я**

Коли суміш бідна ( $\alpha \gg 1$ ), молекул горючого мало, в системі здебільшого спостерігаються співударі молекул окисника між собою.

Коли суміш дуже багата ( $\alpha \ll 1$ ), то бракує молекул окисника. Основна кількість зіткнень відбувається між молекулами горючої

речовини. До реакції ці зіткнення, як і зіткнення молекул окисника між собою, не ведуть.

Результатом як першого, так і другого випадку буде зниження нормальної швидкості поширення полум'я. При деяких значеннях концентрацій швидкість падає до нуля. Це означає, що поодинокі результативні зіткнення виділяють у суміш в одиницю часу тепла менше, ніж його з даної суміші відводиться. Система, далека від стехіометричної у будь-який бік, стає нездатною ні до самозагорання, ні до примусового загорання. Така система не здатна ні вибухати, ні поширювати полум'я.

Мінімальний вміст горючої речовини в однорідній суміші з окислювальним середовищем, при якому можливе поширення полум'я по суміші на будь-яку відстань від джерела запалювання, називається нижньою концентраційною межею поширення полум'я (НКМПП).

Аналогічно. Максимальний вміст горючої речовини в однорідній суміші з окислювальним середовищем, при якому можливе поширення полум'я по суміші на будь-яку відстань від джерела запалювання, називається верхньою концентраційною межею поширення полум'я (ВКМПП). Таким чином, вибухонебезпечними і пожежонебезпечними є суміші газоподібної горючої речовини з повітрям, концентрація горючої речовини в яких більша нижньої концентраційної межі поширення полум'я, але менша верхньої концентраційної межі поширення полум'я.

Суміші, які містять горючу речовину у концентрації, нижчій НКМПП, є вибухо- і пожежобезпечними. Подальше проникнення в такі суміші повітря веде до все більшої безпечності; так само, як і проникнення такої суміші в оточуюче середовище.

Область безпечних концентрацій	Область вибухо- і пожежонебезпечних концентрацій	Область умовно безпечних концентрацій
НКМПП	ВКМПП	
Концентрація	горючої	речовини, %

*Рис. 3.3. – Розташування вибухо- і пожежонебезпечної зони концентрацій газоповітряної горючої суміші*

Суміші, які містять горючу речовину у концентрації, більшій, ніж ВКМПП, є умовно вибухо- і пожежобезпечними, оскільки проникнення в таку суміш повітря знижує концентрацію горючої речовини до того, що вона може стати нижчою ВКМПП, тобто буде між нижньою і верхньою межею.

Як виявлено, при горінні будь-яких сумішей, що містять горючу речовину у концентрації, близькій НКМПП, виділяється приблизно одна і та ж кількість тепла – 1830,0 кДж/м<sup>3</sup>. Виходячи з того, що ця теплота є не що інше, як нижча теплота згорання тієї кількості газу, що є в такому випадку в суміші, цю кількість, тобто концентрацію, можна обчислити:

$$Q = \frac{Q_H \cdot \varphi_H}{100}, \text{ звідки } \varphi_H = \frac{100 \cdot Q}{Q_H}, \text{ або } \varphi_H = \frac{100 \cdot 1830}{Q_H}.$$

Межі поширення полум'я по органічних речовинах можна приблизно підрахувати за апроксимаційною формулою:

$$\varphi_n = \frac{100}{a\beta + b} \% (\text{об.}).$$

Константи а та b у цій формулі емпіричні. Їх значення наводяться в довідниках і підручниках. Для нижньої межі вони мають значення:

$$a = 8,684; \quad b = 4,679.$$

При вирахованні верхньої межі поширення полум'я значення а та b приймають залежно від  $\beta$ .

$$\text{При } \beta \leq 7,5: \quad a = 1,550; \quad b = 0,560;$$

$$\text{при } \beta \geq 7,5: \quad a = 0,768; \quad b = 6,554.$$

$\beta$  – це стехіометричний коефіцієнт, який показує, скільки молекул кисню необхідно для спалювання однієї молекули даної речовини.

Визначити  $\beta$  можна, написавши рівняння хімічних реакції горіння або знаючи, скільки атомів кисню йде на спалювання одного атома карбону, гідрогену і т. ін. Для таких випадків виведено формулу:

$$\beta = m_C + m_S + \frac{m_H - m_X}{4} - \frac{m_O}{2},$$

у формулі:  $m_C$ ,  $m_S$ ,  $m_H$ ,  $m_X$ ,  $m_O$  – кількість атомів карбону, гідрогену, сульфуру, галогенів, кисню у молекулі даної речовини.



Більш точні значення для НКМПП дає формула, яка враховує адіабатичну температуру горіння органічної речовини:

$$\varphi^{\circ} = \frac{100}{1 + 2,458 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta H_p + 9,134C + 2,612H - 0,522O - 0,494N - 3,057Cl}$$

де  $\Delta H_p$  – теплота утворення речовини, кДж/моль;

C, H, O, N, Cl – кількість атомів карбону, гідрогену, кисню, нітрогену, хлору у молекулі цієї речовини.

### *Висновок із питання 3.1.2*

Верхня і нижня концентраційні межі поширення полум'я показують, при яких найнижчих і найвищих значеннях концентрації горючого компонента у суміші суміш стає здатною поширювати полум'я навіть після вилучення джерела запалювання. Розраховують ці межі за апроксимаційними формулами, які враховують кількість кисню, необхідного для спалювання однієї молекули речовини, або теж апроксимаційними, але більш точними, які враховують ще й адіабатичну теплоту згорання речовини.

### **3.1.3. Оцінка ступеню пожежо- та вибухонебезпечності парогазових систем**

За всіма наведеними формулами знаходять значення НКМПП та ВКМПП, наближені до насичених. Чому наближені і що таке насичені? Наближені тому, що формули не враховують впливу деяких факторів, які залежать від джерела запалювання, домішок негорючих газів, температури та тиску у суміші. А всі ці фактори на НКМПП та ВКМПП впливають, одні – більше, інші – менше, але впливають. Розглянемо деякі з факторів детальніше.

#### **Потужність джерела запалювання**

Для кожної суміші існує мінімальна енергія запалювання. Якщо іскра має тільки таку енергію, і не більшу, вона здатна запалити тільки суміш із стехіометричним співвідношенням горючої речовини й окисника.

Зі збільшенням потужності джерела запалювання концентраційні межі поширення полум'я розширюються, але не безмежно. Існує межа, вище якої зміна потужності іскри змін меж поширення полум'я не викликає. Таку іскру і називають насиченою. Розпечені тіла, полум'я діють так, ніби вони є насиченою іскрою.

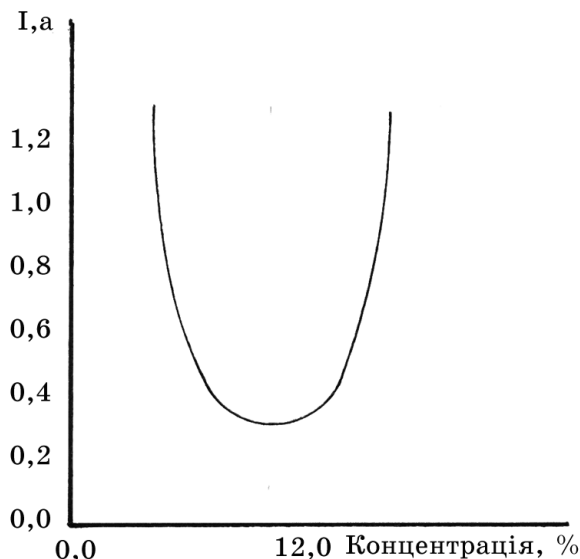


Рис. 3.4. – Типовий графік залежності концентраційних меж поширення полум'я по горючій суміші від потужності іскри, яка підпалює

### Домішки негорючих газів і парів

Введення негорючих газів і парів не просто розводить суміш, знижуючи концентрацію горючої речовини і кисню. Така домішка (її ще називають флегматизатором), ще й впливає на систему за рахунок своїх теплофізичних характеристик, знижуючи температуру горіння.

Флегматизатор із більшою теплоємністю більше забирає тепла, сильніше знижує температуру горіння і швидкість хімічної реакції. Тому його вплив на звуження концентраційних меж поширення полум'я буде більшим. Флегматизатор із більшою теплопровідністю інтенсивніше відводить тепло від зони хімічної реакції, інтенсивніше розширює цю зону і, відповідно, інтенсивніше розширює концентраційні межі поширення полум'я. Таким чином, ефективність дії, що флегматизує, для будь-якого негорючого домішка вважається

пропорційною відношенню  $\frac{c_p}{\lambda}$ .

Так, теплопровідності аргону і вуглекислого газу дуже близькі:  $\lambda_{Ar} = 0,0163 \text{ вт/м}\cdot\text{К}$ ;  $\lambda_{CO_2} = 0,0138 \text{ вт/м}\cdot\text{К}$ .

Але теплоємність другого майже вдвічі більша за теплоємність першого:

$$c_p(Ar) = 0,532 \text{ кДж/кг}\cdot\text{К}; \quad c_p(CO_2) = 0,909 \text{ кДж/кг}\cdot\text{К}.$$

Звідси:

$$\left(\frac{c_p}{\lambda}\right)_{Ar} = \frac{0,532}{0,0163} = 32,6 \frac{\text{кДж}\cdot\text{м}}{\text{кг}\cdot\text{вт}}; \quad \left(\frac{c_p}{\lambda}\right)_{CO_2} = \frac{0,909}{0,0138} = 65,8 \frac{\text{кДж}\cdot\text{м}}{\text{кг}\cdot\text{вт}}.$$

Отже,  $\text{CO}_2$  майже вдвічі ефективніший за аргон. Флегматизатори здебільшого діють на ВКМПП. Типовим графіком впливу флегматизатора є крива для флегматизації  $\text{CH}_4$  домішками  $\text{CO}_2$ .

Дію флегматизаторів, як уже говорилося, слід відрізнити від дії інгібіторів. Останні теж звужують КМПП, але, здебільшого, не за рахунок концентрацій речовин, що реагують, і не за рахунок додаткової маси, яку треба нагріти, а за рахунок дезактивації активних частинок. Тому для досягнення однакового кінцевого результату інгібітору необхідно у 5-10 разів менше, ніж будь-якого флегматизатора.

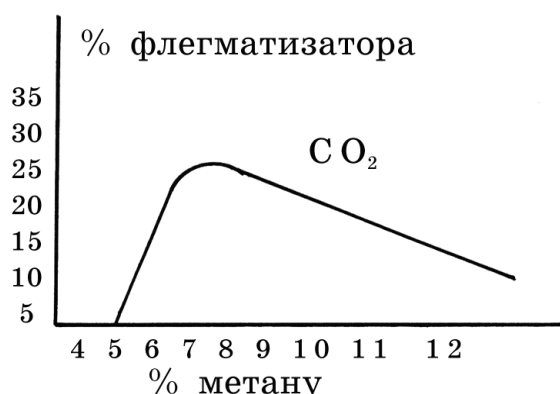


Рис. 3.5. – Залежність потрібної кількості флегматизатора від концентрації метану у метаново-повітряній суміші

### **Вплив початкової температури суміші**

З підвищенням початкової температури суміші НКМПП знижується, але не набагато. Верхня межа реагує більш помітно. Підвищення температури на  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  зменшує НКМПП на 8-10 % і збільшує ВКМПП на 12-15 %. Так що, при підвищеній температурі горіти здатні суміші, які при нижчій температурі – інертні.

### **Вплив тиску**

Якоїсь загальної залежності КМПП від тиску не встановлено. Різні суміші поведуться в цьому відношенні неоднаково. При підвищенні тиску в суміші водню з повітрям з однієї атмосфери навіть до 120 атм. КМПП не змінюються. З іншого боку, аналогічне поведіння з сумішшю метану і повітря викликає змінення ВКМПП: при одній атмосфері вона дорівнює 14,3 %, а при 120 атм – 45,7 %.

Зниження тиску нижче атмосферного викликає звуження КМПП для всіх сумішей. Причому для кожної з них існує така величина тиску, нижче якої загорання взагалі не відбудеться, тобто у цьому випадку між нижньою та верхньою межами лежить область у 0 % концентрації горючої речовини.

Для суміші чадного газу з повітрям:

	НКМПП, %	ВКМПП, %
при атмосферному тиску	15,5	68,0
при тиску, вдвічі меншому	19,5	57,7
при 31,5 кПа	22,5	51,5
при 26,0 кПа	37,4	37,4

У більш вакуумованому середовищі при зниженні тиску до величини, меншої 26,0 кПа, загорання або поширення полум'я не відбудеться.

Про вплив усіх цих факторів на концентраційні межі поширення полум'я треба пам'ятати, але реально зустрічатись у переважній більшості випадків доводиться все-таки із звичайними умовами.

На практиці не так вже часто горять і індивідуальні хімічні сполуки. Як правило, справу доводиться мати із цілою композицією горючих речовин. Що робити у такому випадку? Для обчислення концентраційних меж тут використовують правило Ле-Шательє, згідно з яким кожна горюча речовина вносить у спільне значення частку, пропорційну мольній частці її вмісту:

$$\varphi_{\text{сум}} = \frac{100}{\sum \frac{r_i \cdot 100}{\varphi_i}}$$

де:  $\varphi_{\text{сум}}$  – нижня або верхня КМПП суміші горючих речовин;

$\varphi_i$  – відповідно нижня або верхня КМПП якогось із компонентів;

$r_i$  – мольна частка цього компонента в суміші горючих речовин.

Користуючись цією формулою, треба пам'ятати дві речі.

1. Мольна частка – це не мольний %, а величина, у 100 разів менша:  $\sum r_i = 1$ .

2. Для газів, згідно із законом Авогадро, мольні частки можна замінювати об'ємними, тобто сотими частками об'ємного відсотка. Але ні в якому разі не можна замінювати мольні частки масовими, ні частками, ні відсотками.

У присутності флегматизаторів розрахунок КМПП ведеться за формулою, яка враховує розведення флегматизатором. При цьому нехтують тим, що взагалі-то існує залежність від типу флегматизатора. Вираховують середнє наближене значення:

$$\varphi_{\text{флн}} = \frac{\varphi_{\text{н}} \left(1 + \frac{\varphi_{\text{н.г.}}}{100 - \varphi_{\text{н.г.}}}\right) 100}{100 + \varphi_{\text{н}} \frac{\varphi_{\text{н.г.}}}{100 - \varphi_{\text{н.г.}}}},$$

$$\varphi_{\text{флв}} = 100 - \frac{(100 - \varphi_{\text{в}}) \left(1 + \frac{\varphi_{\text{н.г.}}}{100 - \varphi_{\text{н.г.}}}\right) 100}{100 + (100 - \varphi_{\text{в}}) \frac{\varphi_{\text{н.г.}}}{100 - \varphi_{\text{н.г.}}}},$$

де:  $\varphi_{\text{флн}}$  – нижня концентраційна межа поширення полум'я для флегматизованої системи, % (об);

$\varphi_{\text{н}}$  – нижня концентраційна межа поширення полум'я для нефлегматизованої суміші, % (об);

$\varphi_{\text{флв}}$  – верхня концентраційна межа поширення полум'я для флегматизованої системи, % (об);

$\varphi_{\text{в}}$  – верхня концентраційна межа поширення полум'я для нефлегматизованої суміші, % (об);

$\varphi_{\text{н.г.}}$  – мольний (або у випадку з газами також об'ємний) відсоток негорючих газів у суміші, % (об).

З матеріалу останнього підрозділу видно, що, крім загальних параметрів, які характеризують будь-яке горіння, – температури, тиску, теплоти горіння, при кінетичному горінні газів визначають ще як найважливіші показники нормальну швидкість поширення полум'я і нижню та верхню концентраційні межі поширення полум'я. Визначають їх не тільки розрахунковим методом, який ми щойно розглянули, а й експериментально.

Нормальну швидкість поширення полум'я в пожежно-технічній практиці визначати не доводиться. Це робиться в науково-дослідних лабораторіях. Методи, які при цьому використовуються, пов'язані як із візуальним спостереженням стаціонарного та нестаціонарного полум'я, так і зі спостереженням за зміною фізичних властивостей середовища. Перша група методів – це метод пальника, метод плоского полум'я, метод відкритої труби і метод бомби постійного тиску. Друга група – це використання бомби постійного об'єму з тим чи іншим визначенням зміни в часі теплопровідності суміші в бомбі, її питомої густини, електропровідності і под.

Концентраційні межі поширення полум'я визначають на установках КП або «Предел». Обидва прилади – це реакційна посудина або реакційна труба, всередині яких розташований пристрій, що

підпалює (електрозапальничка). Реактор вакуумують, потім запускають у нього певну кількість досліджуваного газу і певну кількість повітря. Перемішують компоненти суміші і підпалюють. А далі дивляться: поширюється полум'я після того, як вимкнули напругу, чи ні.

Нормальна швидкість поширення полум'я – величина, відносно невелика, порядку десятків метрів за секунду. Але буває горіння, коли полум'я поширюється з величезною швидкістю, до 5 км/с. Така швидкість перевищує швидкість звуку. Мова йде про детонацію. Як і коли виникає детонація і в чому її відмінність від звичайного дефлаграційного горіння?

Найбільш вірогідним здається пояснення, висунуте К.І. Щолкіним. При кінетичному і дифузійному горінні полум'я поширюється за рахунок імпульсу, що підпалює. Розпечені гази з шару, який горить, за рахунок теплопровідності, тепловипромінювання і дифузії нагрівають наступний шар суміші. Той, займаючись і згораючи, передає імпульс далі.

Але нагрів може здійснюватись і за рахунок інтенсивного стискування, яке часто викликається прискоренням руху фронту полум'я. Суміш, що утворюється при згоранні, займає об'єм у 10, а то і більше разів значніший, ніж вихідна суміш. Поширюючись, суміш продуктів горіння приводить у рух вихідну суміш. Та починає стискуватися у напрямі від фронту; в центрі – швидше, по краях, біля стінок – повільніше, оскільки стінки гальмують рух за рахунок тертя й охолодження. Фронт полум'я видовжується. За рахунок турбулізації він не тільки видовжується, але й вигинається, що ще збільшує поверхню фронту. А збільшення поверхні викликає прискорення горіння. І чим більша шорсткість стінок, тим більше точок турбулізації. Швидкість поширення полум'я може зрости до 1000 м/с. Це веде до прискорення зростання тиску й утворення хвиль стискування – ударних хвиль. Такі хвилі «біжать» поперед фронту і, турбулізуючи суміш, створюють умови для нових хвиль, причому різний ступінь турбулізації викликає різницю у швидкості руху ударних хвиль. В результаті, хвилі йдуть одна за одною, і виникають випадки, коли наступні хвилі наздоганяють попередні. Сукупність таких хвиль стискування утворює одну спільну ударну хвилю. У цій хвилі газова суміш нагрівається до температури самозагорання і займається. Виникає новий стійкий режим поширення полум'я – детонація. Тепер вже теплопровідність, тепловипромінювання, дифузія значення практично не мають. Від шару до шару передається лише імпульс стискування, але передається дуже швидко, 2000-5000 м/с. За ДСТУ 2272:2006 детонаційне горіння – це кінетичне горіння, за якого швидкість поширення горіння перевищує швидкість звуку. На

малюнку 3.6 крива А - Е – це нормальний фронт поширення полум'я; прямі А - В – детонаційні хвилі. Можна побачити, що хвиля, яка виникла в точці А<sub>3</sub>, наздоганяє хвилі, які виникли в точках А<sub>0</sub>, А<sub>1</sub> та А<sub>2</sub>, і наздоганяє їх у точці В. Нормальний фронт полум'я у цей момент був у точці С. Але в точці В перед фронтом вже виникло детонаційне горіння, яке йде значно швидше, ніж по кривій А - С. Між точками С і В лишилася частина вихідної суміші, яка горить із двох боків: по лінії С - Е з нормальною швидкістю і по лінії В - Е з детонаційною швидкістю. Потім ця хвиля В - Е йде і далі, по продуктах горіння Е - R (так звана ретонаційна хвиля).

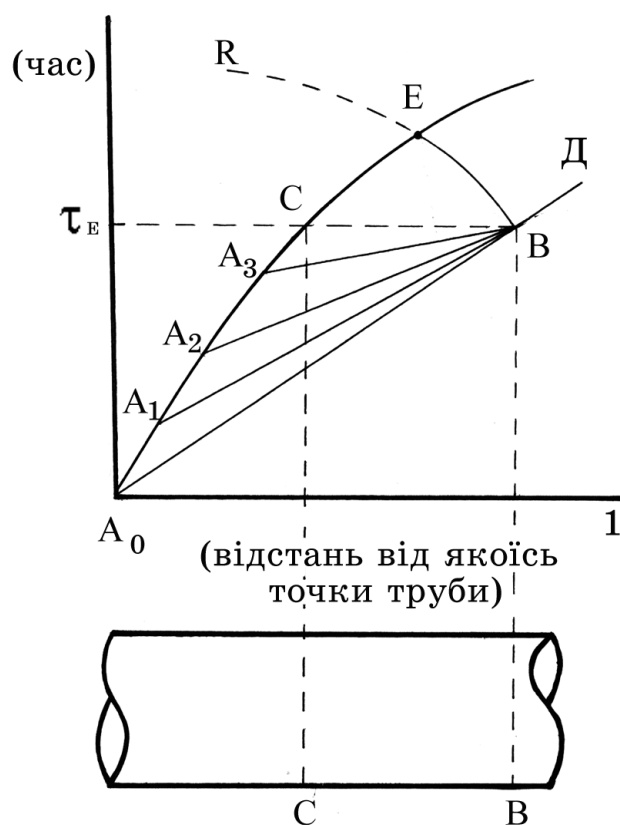


Рис. 3.6. – Поширення полум'я при детонаційному горінні

Детонацію треба відрізнити від вибуху. Вибух – це вивільнення великої кількості енергії в обмеженому об'ємі за короткий проміжок часу. Вибух за рахунок кінетичного горіння – це миттєве горіння в замкненому об'ємі.

У випадку нормального кінетичного горіння, дифузійного горіння або детонації тиск врешті-решт зрівнюється з попереднім, у більшості випадків з нормальним, тому спалювання тут розглядається як спалювання при сталому тиску.

Вибух же – це спалювання при сталому об'ємі, коли продукти згорання не поширюються, а значить, і не виконують роботу. Енергія, яка при інших видах горіння йде на нагрівання, в даному випадку

частково витрачається на стискування газу. Така кількість тепла, як відомо з фізики, визначається за формулою:

$$Q = - RT\Delta n,$$

а загальне тепловиділення вибуху:

$$Q_{\text{заг}} = \Delta H_{\text{гор}} - RT\Delta n,$$

де  $\Delta H_{\text{гор}}$  – теплота горіння;

$R$  – універсальна газова стала;

$\Delta n$  – різниця числа молів продуктів горіння і вихідних речовин.

Таким чином, розрахунок температури вибуху відрізняється від розрахунку температури горіння при сталому тиску тим, що тут тепла виділяється більше на  $RT\Delta n$ . “-” у формулі вказує на те, що ця кількість тепла виводиться з системи.

Під час вибуху тиск збільшується, по-перше, в стільки разів, у скільки кількість молів продуктів горіння більша за кількість молів вихідної горючої суміші; і по-друге, в стільки разів, у скільки збільшується температура в абсолютних одиницях. Отже, максимальний тиск вибуху визначається за формулою:

$$P_{\text{виб}} = \frac{P_0 \cdot T_{\text{виб}} \cdot \sum n_{i_{\text{пг}}}}{T_0 \cdot \sum n_{i_{\text{сум}}}},$$

де:  $P_0$  – початковий тиск, тиск у вихідній суміші;

$T_0$  – початкова температура, температура вихідної суміші;

$T_{\text{виб}}$  – температура вибуху;

$n_{i_{\text{пг}}}$  – сума молів продуктів горіння;

$n_{i_{\text{сум}}}$  – сума молів вихідної горючої суміші.

Останні дві величини обчислюються з рівняння хімічної реакції процесу горіння.

Кінетичне горіння, про яке ми говорили більшу частину часу, легше для розуміння і більше піддається теоретичному осмисленню, ніж горіння дифузійне. Крім того, воно значно небезпечніше дифузійного: більша швидкість поширення полум'я, більша небезпека вибуху, вищі температури.

На практиці ж більше поширене горіння дифузійне, швидкість проходження якого лімітується не кінетикою хімічної реакції, а швидкістю підводу до зони реакції горючої речовини або окисника. Типове дифузійне горіння реалізується, наприклад, при згоранні горючого газу, що витікає з трубки (пальника) у повітря. За ДСТУ 2272:2006 дифузійне горіння – це горіння за умов, коли горюча речовина і окисник розділені зоною горіння.



Коли швидкість потоку невелика, межа полум'я стійка, горіння проходить спокійно. З підвищенням швидкості подачі палива висота факелу зростає, із зменшенням подачі – знижується. Таке ламінарне полум'я спостерігається в більшості випадків горіння, організованого штучно. На пожежах здебільшого реалізується інший вид дифузійного горіння – турбулентне горіння. Але основні теоретичні положення виведено саме на моделях полум'я ламінарного, як більш простого. Головне значення в дифузійному горінні має дифузія – підвід компонентів горючої суміші в зону горіння. Сама зона горіння тут значно ширша, ніж у випадку горіння кінетичного. На відміну від тих часток міліметра, тут вже сантиметри. Менша при дифузійному горінні і теплонапруженість зони горіння. Кількість тепла, що виділяється, однакова, а об'єм зони горіння більший. Тому і швидкість реакції в сотні разів менша і теплонапруженість менша в 40-50 тисяч разів.

Нормальна швидкість горіння при дифузійному горінні сенсу не має і не визначається. Як характеристику такого горіння використовують висоту факела полум'я, яка залежить від швидкості подачі горючої суміші:

$$H_{\text{пол}} = \frac{\kappa \cdot \rho \cdot v \cdot r^2}{4 \cdot \varphi_0 \cdot D},$$

де:  $H_{\text{пол}}$  – висота полум'я;

$v$  – швидкість подачі газу;

$r$  – радіус потоку газу (пальника);

$D$  – коефіцієнт дифузії окислювача у продуктах реакції;

$\kappa$  – кількість грамів окисника, необхідна для спалювання 1г даного горючого газу;

$\rho$  – густина горючого газу;

$\varphi_0$  – концентрація окисника вдалині від полум'я, наприклад кисню у повітрі.

Й останнє, що стосується турбулентного полум'я, тобто полум'я, для якого  $Re \geq 2300$ . Внаслідок турбулізації, яка поширюється і на вихідні компоненти, дифузія в турбулентному потоці прискорюється. Чим більша турбулентність, тобто чим більше  $Re$ , тим краще перемішування і тим ближча швидкість даного дифузійного горіння до горіння кінетичного. Турбулентний режим горіння дає полум'я, в якому відношення висоти до швидкості подачі газу в тисячі разів більше, ніж при ламінарному режимі. Звідси впливає, що інтенсивність турбулентного горіння на декілька порядків вища за інтенсивність горіння ламінарного.

### *Висновок із питання 3.1.3*

Крім природи горючої речовини, її НКМПП та ВКМПП, а отже, і ступінь пожежонебезпечності залежать від потужності джерела запалювання; домішок флегматизаторів, інгібіторів і каталізаторів; початкової температури суміші; тиску. Найбільш точно НКМПП та ВКМПП даної суміші за даних умов визначаються експериментально.

### *Висновок із теми 3.1*

Залежно від механізму і швидкості поширення полум'я розрізняють вибухове, детонаційне і дефлаграційне горіння; останнє, у свою чергу, поділяється на кінетичне та дифузійне. Природа поширення горіння пояснюється тепловою і дифузійною теорією, з яких більше розвинена теплова. Теорія встановлює зв'язок між швидкістю поширення горіння, природою горючої речовини, фізико-хімічними властивостями горючої суміші й умовами горіння. Ступенем пожежо- та вибухонебезпечності речовин є нижня та верхня концентраційні межі поширення полум'я, які визначаються експериментально або розрахунковим шляхом.

### *Контрольні питання до теми 3.1*

1. У чому полягає різниця між дефлаграційним і детонаційним горінням?
2. У чому полягає різниця між кінетичним і дифузійним горінням?
3. У якій зоні тиск найбільший – безпосередньо в зоні горіння, перед фронтом полум'я у свіжій суміші, за фронтом полум'я у продуктах горіння?
4. У якій зоні найбільша концентрація горючих речовин – безпосередньо в зоні горіння, перед фронтом полум'я у свіжій суміші, за фронтом полум'я у продуктах горіння?
5. Яке значення має концентрація метану за фронтом горіння (у продуктах горіння), якщо у горючій суміші коефіцієнт надлишку повітря дорівнював 1,5?
6. Як пов'язані між собою нормальна і видима швидкості поширення полум'я?
7. Які теорії пояснюють природу поширення полум'я, у чому полягає суть кожної з них?
8. Від яких факторів залежить швидкість поширення полум'я?
9. Як залежить швидкість поширення полум'я від діаметра труби, по якій воно розповсюджується?
10. Що називається критичним гасильним діаметром і що називається безпечним діаметром? Який з них має більшу величину?
11. Що таке НКМПП і що таке ВКМПП?
13. Яку концентрацію має горюча речовина у вибухонебезпечній суміші?
14. Чим характеризується і коли спостерігається ламінарне полум'я?

15. Чим характеризується і коли спостерігається турбулентне полум'я?

16. Що таке вибух?

17. Яка температура більше: при нормальному кінетичному горінні чи при вибуху?

18. Від яких факторів залежить максимальний тиск вибуху?

19. Від чого залежить висота факелу при дифузійному горінні?

*Література для поглибленого вивчення матеріалу даної теми*

1. ДСТУ 2272:2006 «Пожежна безпека. Терміни та визначення основних понять». – Київ: Держспоживстандарт України, 2007.

2. Абдурагимов И.М., Андросов А.С., Исаева Л.К., Крылов Е.В. Процессы горения: Учебное пособие. – М.: Высшая инженерно-техническая школа МВД СССР, 1984. – 268 с.

3. Баратов А.Н. и др. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочное издание. – М.: Химия, книга первая, 1990. – 496 с.

4. Баратов А.Н. и др. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочное издание. – М.: Химия, книга вторая, 1990. – 384 с.

5. Демидов П.Г., Саушев В.С. Горение и свойства горючих веществ: Учебное пособие. – М.: Высшая инженерно-техническая школа МВД СССР, 1975. – 280 с.

6. Демидов П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П. Горение и свойства горючих веществ: Учебное пособие. – М.: Химия, 1981. – 272 с.

7. Зельдович Я.Б., Биренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. – М.: Наука, 1980. – 478 с.

8. Зельдович Я.Б. Теория горения и детонации газов. – М.: Изд-во АН СССР, 1944. – 71 с.

9. Зельдович Я.Б., Франк-Каменецкий Д.А. Теория теплового распространения пламени // Журнал физической химии – 1938, Т.12, Вып.1. – С. 100-105.

10. Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. – М.: Химия, 1979. – 423 с.

11. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1987. – 491 с.

12. Щелкин К.И. Влияние шероховатости трубы на возникновение и распространение детонации в газах // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1948. – Т. 10. – Вып. 7. – С. 823-827.

13. Щелкин К.И. О теории развития детонации в газах // Доклады Академии наук СССР. – М., 1939. –Т.23.–№7.–С. 636-640.

14. Г.І. Єлагін, М.Г. Шкарабура, М.А. Кришталь, О.М. Тищенко. Основи теорії розвитку та припинення горіння. – Черкаси 2001 – 447 с.

## Тема 3.2. Випаровування та горіння рідин

### 3.2.1. Випаровування рідин

Горіння рідини як обов'язкову стадію включає процес її випаровування. Причиною випаровування рідини є Броунівський рух. Молекули рідини в її об'ємі постійно рухаються, причому не тільки в різних напрямках, а й з різними швидкостями, мають різну енергію. Середнє значення сумарної енергії всіх молекул даного об'єму рідини має певну величину, яка залежить від умов, насамперед від температури. Але одні молекули мають запас енергії менший, ніж середній, інші – більший, а деякі – суттєво більший. Настільки, що переборюють сили взаємопритягування між молекулами і переходять у газове середовище. Вириваються з об'єму, тікають з нього молекули з енергією більшою, ніж середня, тому загальний середній запас енергії в системі, що залишається, знижується, вона охолоджується. Для компенсації енерговитрат енергію треба поглинати із зовнішнього середовища. Отже, випаровування – процес ендотермічний. Коли система відкрита, вона має необмежені можливості і для теплообміну, і для масообміну. Так що відкрита рідина при будь-якій температурі буде випаровуватися до тих пір, поки повністю не перейде в газоподібний стан і не продифундує в оточуюче середовище. Питання може бути тільки в тому, з якою швидкістю це відбуватиметься; випарується вона за кілька секунд чи процес розтягнеться на роки. Останнє залежить від умов навколишнього середовища, насамперед від температури, і від природи рідини: її температури кипіння, а точніше, тиску насиченої пари даної рідини при даній температурі.

Щоб зрозуміти, що ж таке насичена пара, давайте уявимо, що рідина міститься у закритій посудині. Вільного, нескінченно можливого масообміну вже немає. Виникають умови для зворотного процесу – конденсації. Молекули, що перебувають у газоподібному стані, але опинилися біля поверхні рідини і з якихось причин мають енергію, меншу, ніж середня енергія газоподібних молекул, захоплюються поверхнею, переходять у рідину.

У початковий момент, коли газоподібних молекул ще немає, або зовсім мало, швидкість випаровування перевищує швидкість конденсації. Але поступово різниця зменшується, а потім і зовсім зникає. В певний момент кількість молекул, що перейшла з рідини у газову фазу, буде дорівнювати кількості молекул, що повернулися з газової фази у рідку. Такий стан співіснування рідини і пари називається динамічною рівновагою, а пара такого стану називається насиченою парою.

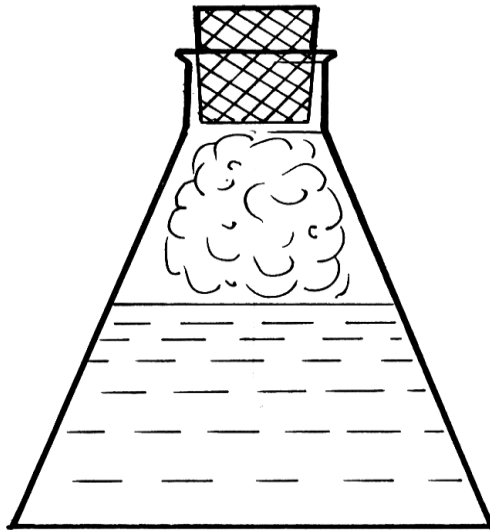


Рис. 3.7. – Рівновага «рідина – пара» у закритій ємності

Пара чинить тиск на стінки, і чим більша температура, тим більший тиск. Тиск насиченої пари завжди більший, ніж тиск пари ненасиченої. Тиском насиченої пари називають тиск пари, що перебуває у рівновазі з рідиною при даній температурі. Його ще називають пружністю насиченої пари. Цей тиск не залежить від кількості рідини, розмірів її поверхні, форми посудини, а залежить лише від природи рідини і температури. Для даної рідини при даній температурі тиск насиченої пари – величина постійна. Чим більша температура, тим більший тиск насиченої пари даної рідини.

Коли тиск насиченої пари досягає рівня загального тиску системи, рідина кипить. Якщо система відкрита, такий стан досягається при зовнішньому тиску. При нормальному атмосферному тиску в 760 мм рт. ст. вода має температуру кипіння 100 °С. При поганій погоді, коли тиск знижується до 730-740 мм рт. ст., вода закипає при 98,9 - 99,3 °С. Те саме спостерігається в горах: на висоті 1-2 тисячі метрів над рівнем моря вода кипить при температурі в 97-98 °С.

Для більшості рідин тиск насиченої пари при різних температурах відомий і наводиться в таблицях і номограмах. Наприклад, найбільш поширена номограма має вигляд, наведений на рисунку 3.8.

Посередині проведено шкалу тиску. Зліва і справа від неї розташовані лінії температур, а в кружках – назви речовин. Щоб знайти значення тиску насиченої пари даної речовини при даній температурі, треба прикласти лінійку так, щоб вона проходила через центр кружка даної речовини і через значення необхідної температури. Продовжуючи лінію до перетину із шкалою тиску, знаходять потрібне значення.

- 1 Ізопрен
- 2 Метилформіат
- 3 Діетиловий етер
- 4 Пентан
- 5 Сірковуглець
- 6 Етилформіат
- 7 Метилацетат
- 8 Гексан
- 9 Карбон
- чотирихлорид
- 10 Етилацетат
- 11 Бензол
- 12 Гептан
- 13 Толуол
- 14 Бутилацетат
- 15 Октан
- 16 Ксилол
- 17 Амілацетат
- 18 Скипидар
- 19 Нонан
- 20 Декан
- 21 Дибутилфталат
- 22 Ацетон
- 23 Метанол
- 24 Етанол
- 25 Вода
- 26 Пропанол
- 27 Оцтова кислота
- 28 Бутанол
- 29 Циклогексанон
- 30 Пентанол
- 31 Анілін
- 32 Етиленгліколь
- 33 Діетиленгліколь

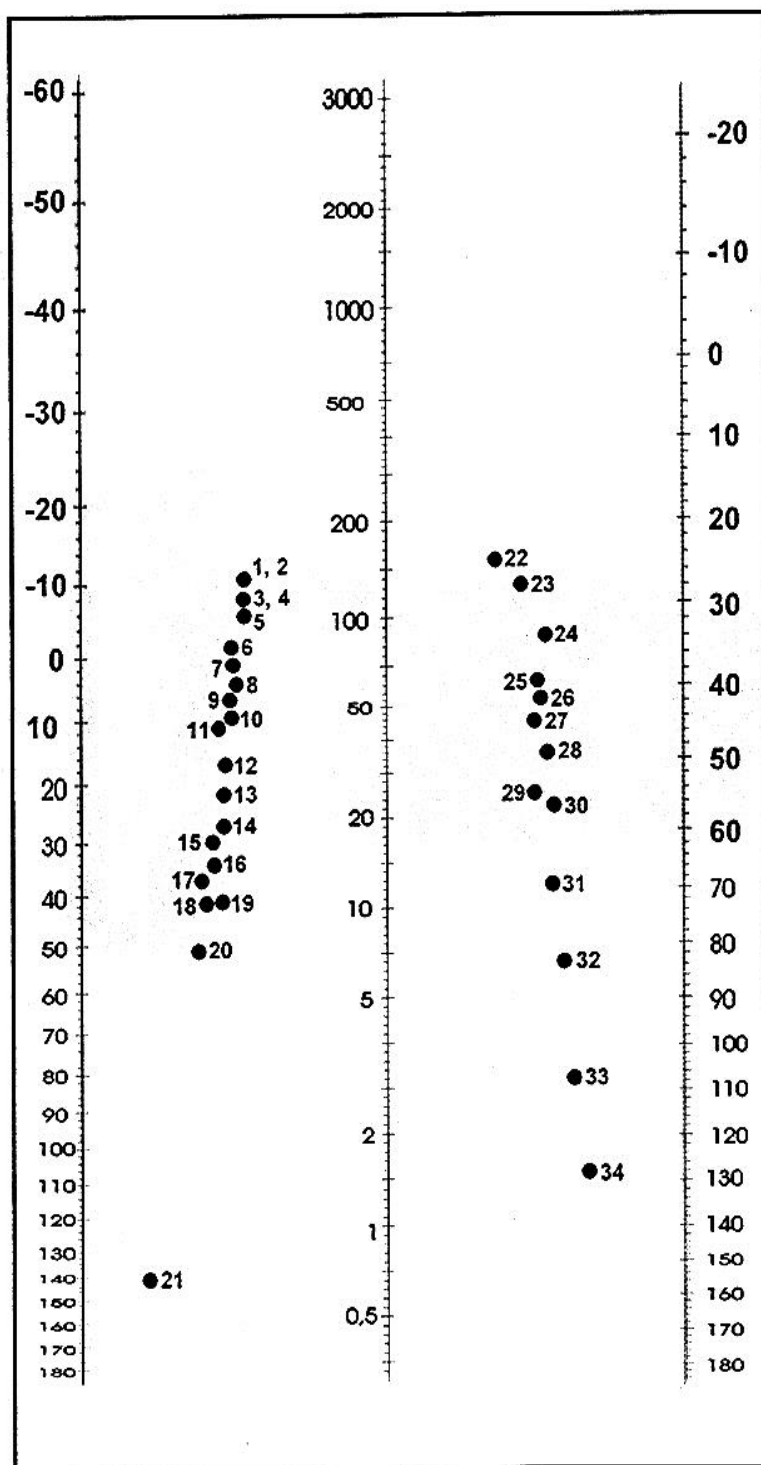


Рис. 3.8. – Номограма для визначення тиску парів рідин

При відсутності таблиць і номограм або при відсутності у таблицях і номограмах даних саме для цієї речовини потрібне значення можна знайти розрахунковим шляхом, за рівняннями Клаузіуса-Клапейрона або Антуана.

За законом Клаузіуса-Клапейрона залежність тиску насиченої пари від температури відтворюється рівнянням:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{RT^2}.$$

При невеликих значеннях тиску теплота випаровування рідини ( $\Delta H_{\text{вип}}$ ) – величина постійна. Тому, перетворюючи і інтегруючи цей вираз, отримуємо:

$$d \ln P = \frac{\Delta H_{\text{вип.}}}{RT^2} \cdot dT \quad \text{і} \quad \ln P = -\frac{\Delta H_{\text{вип.}}}{RT} + C,$$

де:  $C$  – стала інтегрування.

Якщо обрати межі інтегрування від  $T_1$  до  $T_2$  і, відповідно, від  $P_1$  до  $P_2$ , то отримаємо:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

або в десяткових логарифмах:

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{2,3 \cdot R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

звідки

$$\lg P_1 = \lg P_2 - \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{2,3 \cdot R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

де:  $R$  – газова стала;

$T$  – температура;

$P$  – тиск;

$\Delta H_{\text{вип}}$  – теплота випаровування, величина для кожної рідини таблична.

Алгоритм розв'язання завдань із визначення тиску насиченої пари рідини при потрібній температурі – дуже простий. Знаючи  $\Delta H_{\text{вип}}$ ,  $P_2$  і  $T_2$ , логарифмують  $P_2$  і підставляють усі відомі значення у наведену вище формулу. Далі знаходять  $\lg P_1$  при  $T_1$  і  $P_1$ . Як вихідні, як  $P_2$  і  $T_2$ , дуже часто беруть  $P_2 = 760$  мм рт. ст., тоді  $T_2$  = температура кипіння даної рідини за нормальних умов.

Зручніше у практичних розрахунках користуватися таблицями відомих значень. Але там даються значення не для кожної

температури чи кожного тиску, а через певну кількість градусів чи міліметрів ртутного стовпчика. Щоб знайти потрібне значення, застосовують інтерполяцію. Остання в даному випадку замінює логарифмічну залежність прямою пропорцією, що на невеликих ділянках до значної похибки не призводить. Як це робиться, розглянемо на прикладі.

Треба визначити тиск насиченої пари октану при температурі повітря (чи середовища, чи приміщення) 30 °С. У таблицях значення пружності насиченої пари октану саме при 30 °С немає. Потрібно брати найближчі з обох боків: одне при температурі, трохи меншій, ніж потрібно, і друге – при температурі, трохи більшій, ніж потрібно. Знаходимо (див. табл. 2 додатку):

$$\begin{aligned} t_m &= 19,2 \text{ }^\circ\text{C} & P_m &= 10 \text{ мм рт. ст.}; \\ t_6 &= 45,1 \text{ }^\circ\text{C} & P_6 &= 40 \text{ мм рт. ст.} \end{aligned}$$

Видно, що на різницю у 45,1 – 19,2 = 25,9 °С припадає 40-10= =30 мм рт. ст. пружності парів. Отже, дійсна пружність парів октану при 30 °С буде більшою за 10 мм рт. ст. на  $\frac{(30-19,2) \cdot 30}{25,9} = 12,5$  мм рт. ст. і буде дорівнювати 10+12,5=22,5 мм рт. ст.

У загальному вигляді формула інтерполяції має вигляд:

$$P_{\text{дйсн}} = P_m + \frac{(t_{\text{дйсн}} - t_m)(P_6 - P_m)}{(t_6 - t_m)}.$$

Нарешті, маючи відповідні таблиці, можна користуватися рівнянням Антуана:

$$\lg P = A - \frac{B}{t + C_A},$$

$P$  – тиск насиченої пари, мм рт ст.;

$t$  – температура, °С;

$A$ ,  $B$  та  $C_A$  – константи, що залежать від природи речовини.

Знайдені вони експериментально і наводяться в спеціальних таблицях (див. табл. 8 додатку).

Якщо ми маємо не індивідуальну хімічну речовину, а суміш рідин, то пружність пари кожного компонента і загальна пружність пари суміші залежать від взаємної розчинності рідин, що входять у суміш.

При взаємній нерозчинності рідин тиск насиченої пари кожної з них не залежить від тиску насиченої пари іншої. Тому за одним із вищенаведених методів визначається тиск насиченої пари для кожної з них, і отримані величини сумуються:



$$P_{\text{сум}} = \Sigma P_i.$$

Якщо ж рідини близькі за фізико-хімічними властивостями і розчиняються одна в одній, то випаровування кожної з них зменшує випаровування іншої. До загального тиску пара кожної рідини дає внесок, пропорційний тому тиску, що вона дала б у відсутності інших рідин, і пропорційний її мольній частці у суміші:

$$P_{\text{сум}} = \Sigma P_i \cdot r_i.$$

Мольна частка визначається за відомими співвідношеннями:

$$r_1 = \frac{\frac{g_1}{M_1}}{\Sigma \frac{g_i}{M_i}}; \quad r_2 = \frac{\frac{g_2}{M_2}}{\Sigma \frac{g_i}{M_i}} \quad \text{і т. д.,}$$

де:  $g_1, g_2, g_i$  – масові відсотки кожного компонента у суміші рідин (у рідкій фазі);

$M_1, M_2, M_i$  – молекулярна маса кожного компонента.

В результаті тиск насиченої пари суміші нерозчинних одна в одній рідин завжди більший за тиск насиченої пари кожної з них при даній температурі; тиск же насиченої пари суміші рідин, розчинних одна в одній, менший за тиск насиченої пари найлетючішої з них і більший за тиск насиченої пари тієї рідини, що має найвищу температуру кипіння, тобто найменший при даній температурі тиск насиченої пари. Простіше кажучи, буде якийсь проміжний тиск: менший за найбільший, але більший за найменший.

Знаючи тиск насиченої пари конкретної рідини або суміші рідин, можна визначити їх концентрацію у повітрі. В теорії розвитку і припинення горіння фактичну концентрацію визначають в об'ємних відсотках, позначаючи її  $\varphi_\phi$ ; або у грамах на 1 кубічний метр повітря ( $\text{г/м}^3$ ), позначаючи у такому разі як  $\varphi_\phi^1$ . Точніше, в останньому випадку це вміст не в одному куб. метрі повітря, а в одному куб. метрі суміші, але при малих значеннях вмісту парів великої ролі це не відіграє.

Визначаючи концентрацію насиченої пари при відомому тиску виходять із того, що тиск насиченої пари є складовою частиною загального тиску суміші парів із повітрям. Нехтуючи, як завжди, вмістом у повітрі аргону, гелію, вуглекислого газу і зважаючи тільки на азот та кисень, можемо записати:

$$P_{\text{заг}} = P_{\text{пар}} + P_{O_2} + P_{N_2}.$$

$P_{\text{заг}}$  від температури не залежить. Зокрема, атмосферний тиск залежить тільки від місцевості і погоди, а за нормальних умов складає 760 мм рт. ст., або 101,325 кПа.  $P_{\text{пар}}$  з підвищенням температури збільшується, відповідно викликаючи зменшення парціального тиску кисню та азоту. Отже, концентрацію насиченої пари рідини у повітрі можна визначити за формулою:

$$\varphi_{\text{ф}} = \frac{P_{\text{пар}} \cdot 100}{P_{\text{заг}}} \%$$

Перерахунок у г/м<sup>3</sup> проводиться за формулами:

$$\varphi_{\text{ф}}^1 = \frac{P_{\text{пар}} \cdot M \cdot 1000}{P_{\text{заг}} \cdot V_t} \quad \text{або} \quad \varphi_{\text{ф}}^1 = \frac{\varphi_{\text{ф}} \cdot M \cdot 10}{V_t},$$

де:  $M$  – маса кілограм-моля даної рідини;

$V_t$  – об'єм кілограм-моля газу або пари за даних умов, м<sup>3</sup>/кг·моль.

Якщо умови нормальні, то  $V_t = 22,4$  м<sup>3</sup>/кг-моль.

### *Висновок із питання 3.2.1*

Будь-яка рідина здатна випаровуватися. В закритих системах встановлюється динамічна рівновага між вмістом речовини в рідкій і в паровій фазі. Пара, що перебуває в динамічній рівновазі з рідиною, називається насиченою парою. Тиск насиченої пари і концентрацію речовини у паровій фазі можна визначити експериментально і розрахунковим шляхом, зокрема, користуючись номограмами, рівнянням Клаузіуса-Клапейрона або рівнянням Антуана.

### **3.2.2. Визначення ступеня вибухонебезпечності рідин**

Концентрацію насиченої пари рідини розраховують для того, щоб порівняти її з НКМПП та ВКМПП. Загальна схема така. За апроксимаційними формулами розраховують для даної рідини (або суміші) НКМПП і ВКМПП. Потім знаходять тиск насиченої пари даної рідини або суміші, який відповідає НКМПП та ВКМПП. Далі визначають реальний тиск насиченої пари і порівнюють його з тиском для НКМПП та ВКМПП. Можна і дещо по-іншому: знайти реальний тиск насиченої пари даної рідини при даній температурі і за ним концентрацію в повітрі парів даної рідини при даній температурі. Лишається порівняти цю концентрацію з НКМПП та ВКМПП – і можна робити висновок про ступінь безпечності нашого випадку.

Якщо значення реальної концентрації буде між значеннями НКМПП та ВКМПП для даної рідини, то суміш вибухонебезпечна. Якщо

ж вона нижча НКМПП, то дана рідина або суміш безпечні: спалаху або вибуху не буде. Зважаючи, однак, на те, що прилади можуть давати похибки, а технологічні умови можуть раптово змінитися, гранично допустиму вибухонебезпечну концентрацію (ГДВК) приймають «із запасом», і великим.

$$\text{ГДВК} = \text{НКМПП} \cdot K_6,$$

де:  $K_6$  – коефіцієнт безпеки, менший 1.

Для виробничих приміщень  $K_6 < 0,1$ .

Для приміщень, у яких передбачається ведення вогневих робіт,  $K_6 = 0,05$ .

Таким чином, над поверхнею будь-якої рідини у звичайних умовах є суміш парів цієї рідини з повітрям. Якщо температуру піднімати, то концентрація парів буде збільшуватися. При певній температурі досягається концентрація, значення якої перебуває між значенням НКМПП та ВКМПП. Якщо тепер до поверхні піднести джерело запалювання, відбудеться спалах.

Далі ситуація може розвиватися в двох напрямках. Якщо нова порція пари не встигає утворитися, поки вже готова згорить, то полум'я тільки з'явиться і відразу ж згасне. Це так і називається – «спалах».

Інший варіант спостерігається, коли температура рідини достатньо велика, – така, що фізичного тепловмісту рідини плюс тепло згорання перших порцій суміші достатньо для випаровування нових порцій рідини. У цьому випадку виникає стійке горіння, рідина загорається. Загорання для рідин завжди супроводжується появою полум'я, на відміну від речовин твердих, де можливе і тління.

Спалах, загорання, займання не треба плутати. ДСТУ 2272:2006 дає чіткі формулювання для кожного з понять.

Займання – це виникнення полуменевого горіння.

Загорання – виникнення горіння.

Спалах – це короткочасне полуменеве горіння, яке не супроводжується виникненням ударної хвилі; стійке горіння при цьому не виникає.

Та найнижча температура, при якій спостерігається спалах, називається температурою спалаху. Якщо рідина нагріта до температури спалаху, то електрична або інша іскра, розпечене тіло чи полум'я сірника обов'язково викликають спалах, а за деяких умов і пожежу.

Залежно від температури спалаху рідини поділяють на легкозаймисті і горючі.

До легкозаймистих (ЛЗР) відносяться рідини, що мають температуру спалаху в закритій посудині (закритому тиглі)  $61\text{ }^{\circ}\text{C}$  і нижче.

До горючих – рідини з температурою спалаху, більшою за 61 °С.

Чому тут наголошується, що в закритому тиглі? Справа в тому, що у відкритому тиглі пара має змогу розсіюватися в оточуюче середовище і тому для створення необхідної концентрації у відкритому тиглі температура повинна бути більшою. Іноді ця різниця досягає десятків градусів.

За ступенем небезпечності ЛЗР поділяються на розряди :

1 – особливо небезпечні – рідини з температурою спалаху від -18 °С і нижче у закритому або нижче -13 °С у відкритому тиглі. До них відносяться: гексан, ізопентан, петролейний ефір, бензини, ацетон, діетиловий етер, акролеїн, сульфуркарбон (сірковуглець), циклогексан, етиламін, фуран та ін.;

2 – постійно небезпечні – рідини з температурою спалаху від -17 °С до +23 °С у закритому та від -12 °С до +23 °С у відкритому тиглі. Це - октан, ізооктан, бензол, толуол, етилацетат, метилацетат та ін.;

3 – небезпечні при підвищеній температурі – рідини з температурою спалаху від 23-61 °С у закритому та 27-66 °С у відкритому тиглі. До них відносяться: скипидар, ксилол, уайт-спирит, циклогексанон, бутанол, ацетилацетон та ін.

Особливістю ЛЗР 1-го розряду є високий тиск насичених парів при нормальній температурі, що у випадку поганої герметизації посудин обумовлює їх підвищений вміст у повітрі робочої зони. При цьому можливе утворення горючої пароповітряної суміші, здатної зайнятися від стороннього джерела запалювання.

Пари ЛЗР 2-го розряду у суміші з повітрям не здатні займатися і утворювати вибухонебезпечне середовище при кімнатній температурі, але тиск парів цих рідин нижчий, ніж ЛЗР 1-го розряду, тому вибухонебезпечні суміші утворюються переважно у місцях відсутності помітного руху повітря (прямки, колодязі та ін.).

Пари ЛЗР 3-го розряду здатні займатися у суміші з повітрям лише при підвищених температурах.

Експериментально температуру спалаху визначають за допомогою приладів ПВНЕ, приладу Бренкена та інших.

Цю температуру можна визначити і розрахунковим шляхом. Але перед тим, як розглядати послідовність такого розрахунку, поговоримо про температуру і температурні межі загорання. Коли рідина буде мати температуру, достатню для забезпечення досить швидкого випаровування, спалах перейде у стійке горіння, відбудеться загорання або, що для рідин те саме, займання. Температура займання для легкозаймистих рідин більша за температуру спалаху на 1-5 °С, а для рідин горючих – на 20-35 °С.

І температура займання, і температура спалаху визначаються в умовах, коли тиск пари рідини не досяг насиченості, тобто коли

частина енергії нагрітої рідини витрачається на нагрів оточуючого середовища. Якщо ж система ідеально ізольована, вся енергія розподіляється між рідиною і сумішшю парів над її поверхнею. Тому в ізольованій системі концентрація пари досягне НКМПП при температурі нижчій, ніж та, яку визначає експеримент. Виходячи з цього, теоретичні температурні межі поширення полум'я розраховують, користуючись концентраційними межами поширення полум'я. До речі, назви «межі поширення полум'я» і «межі займання» – для рідин взаємозамінні, величини тут однакові.

В газах, як ми бачили, існують тільки КМПП. В рідинах – КМПП і ТМПП. Температурні межі поширення полум'я – це температури рідини, при яких її насичена пара утворює в окиснювальному середовищі концентрації, що дорівнюють нижній та верхній концентраційним межим поширення полум'я.

Температурні межі поширення полум'я використовують для розрахунку безпечних режимів роботи закритих технологічних апаратів і складських ємностей. Для створення безумовної пожежобезпечності технологічного процесу, пов'язаного із застосуванням рідин, процес ведуть при температурах, на  $10^{\circ}$  нижчих від НТМПП, або на  $15^{\circ}$  вищих від ВТМПП.

Яка послідовність дій при розрахунках ТМПП?

За апроксимаційними формулами визначають концентраційні межі поширення полум'я. Потім знаходять нижнє і верхнє значення пружностей парів, які відповідають цим концентраціям, за формулою:

$$P = \frac{\varphi \cdot P_{\text{заг}}}{100},$$

де  $\varphi$  – нижнє або верхнє значення концентрації (об. %), тобто НКМПП або ВКМПП;

$P_{\text{заг}}$  – загальний тиск, у звичайному випадку 760 мм рт. ст., або 101,325 кПа.

А далі за таблицями пружності насиченої пари визначають температуру, при якій ця пружність досягається. У більшості випадків точне значення треба знаходити інтерполяцією між двома найближчими значеннями.

Є й інший шлях розрахунку температурних меж поширення полум'я. За емпіричною формулою:

$$t_{\text{мп}} = k \cdot t_{\text{кип}} - l,$$

де:  $t_{\text{мп}}$  – нижня або верхня межа поширення полум'я;

$t_{\text{кип}}$  – температура кипіння рідини при 101,325 кПа;

$k$  та  $l$  – константи, експериментально знайдені для багатьох речовин, окремо для нижньої і верхньої межі (див. табл. 10 додатку).

Експериментально температурні межі поширення полум'я визначають за допомогою приладів різних конструкцій, наприклад, за допомогою приладу ТП, опис якого наведений у додатковій літературі. Суть у тому, що рідина нагрівається з повітрям у закритій посудині до певної температури і підпалюється спеціальним пристроєм. А далі візуально визначають, поширюється полум'я на всю поверхню рідини чи ні. Отак, підбором, і визначають верхню і нижню температурні межі поширення полум'я.

Тепер повернімося до температури спалаху, до її теоретичного розрахунку. Один із найпоширеніших методів – це якраз використання нижньої температурної межі поширення полум'я, що розраховується за формулою:

$$t_{\text{сп}} = 1,14 (\text{НТМПП} + 2).$$

Більш точні результати дає формула Блінова:

$$T_{\text{сп}} = \frac{A}{P_{\text{сп}} \cdot D_0 \cdot \beta},$$

де:  $T_{\text{сп}}$  – температура спалаху;

$P_{\text{сп}}$  – тиск пари рідини при температурі спалаху;

$D_0$  – коефіцієнт дифузії;

$\beta$  – стехіометричний коефіцієнт при молекулі кисню у рівнянні реакції горіння;

$A$  – константа методу визначення. У відкритому тиглі  $A = 3400$ , у закритому –  $A = 3000$ .

За цією, дуже трудомісткою, формулою визначають добуток  $P_{\text{сп}} \cdot T_{\text{сп}}$ . А потім, задаючись різними  $T$ , визначають за таблицями  $P$  (тиск) насиченої пари і підбирають  $T$  (температуру) так, щоб добуток  $P \cdot T$  дорівнював знайденому. Підбирати можна досить довго.

Набагато простіша, хоча і дещо менш точна, формула Елея:

$$t_{\text{сп}} = t_{\text{кип}} - 18 \sqrt{K},$$

де:  $t_{\text{кип}}$  – температура кипіння,  $^{\circ}\text{C}$ ;

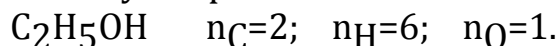
$K$  – коефіцієнт горючості речовини.

Коефіцієнт горючості розраховують за простою сумою:

$$K = 4n_{\text{C}} + 4n_{\text{S}} + n_{\text{H}} - 2n_{\text{O}} - 2n_{\text{Cl}} - 3n_{\text{F}} - 5n_{\text{Br}},$$

$n_{\text{C}}$ ,  $n_{\text{S}}$ ,  $n_{\text{H}}$ ,  $n_{\text{O}}$ ,  $n_{\text{Cl}}$ ,  $n_{\text{F}}$ ,  $n_{\text{Br}}$  – кількість атомів карбону, сульфуру, гідрогену, оксигену, хлору, флюору, бром у молекулі даної рідини.

Наприклад, в етиловому спирті маємо:



$$K = 4 \cdot 2 + 6 - 2 \cdot 1 = 12. \quad t_{\text{кип}} = 78,5 \text{ } ^{\circ}\text{C}.$$

$$\text{Звідси} \quad t_{\text{сп}} = 78,5 - 18 = 78,5 - 62,4 = 16,1 \text{ } ^{\circ}\text{C}.$$

За довідниками: у закритому тиглі  $t_{\text{СП}}=13^{\circ}\text{C}$ ,  
у відкритому тиглі  $t_{\text{СП}}=16^{\circ}\text{C}$ .

Температуру спалаху суміші розраховують за формулою:

$$t_{\text{СП сум}} = \frac{A \cdot t_A + B \cdot t_B - f(t_A - t_B)}{100},$$

в цій формулі А та В – концентрації у відсотках кожної рідини в суміші, причому А – концентрація тієї рідини, якої в суміші більше;

$t_A$  і  $t_B$  – температури спалаху відповідно рідин А та В,  $^{\circ}\text{C}$ ;

f – коефіцієнт, який залежить від співвідношення А та В і береться зі спеціальних таблиць (див. табл. 7 додатку).

### *Висновок із питання 3.2.2*

Ступінь пожежо- та вибухонебезпечності рідин залежить від таких взаємозв'язаних показників, як концентраційні і температурні межі поширення полум'я, температура спалаху і займання (загорання), коефіцієнт горючості. Температурні межі поширення полум'я – це температури, при яких досягаються відповідно нижня і верхня концентраційні межі поширення полум'я. Їх визначають експериментально або розрахунком через пружність насичених парів. Температура спалаху визначається експериментально або розрахунком через значення НТМПП або значення температури кипіння і коефіцієнта горючості. Залежно від температури спалаху рідини поділяють на легкозаймисті та горючі.

### **3.2.3. Поширення полум'я по поверхні рідини**

При локальній дії теплового джерела, наприклад, полум'я, рідина буде прогріватися, збільшиться швидкість випаровування в місці дії джерела. Крім того, пара рідини в цьому місці теж буде прогріватися. Коли температура досягне температури займання, в цьому місці виникне стійке горіння. З певною швидкістю полум'я почне поширюватися по поверхні холодної рідини. Чому полум'я поширюється? Його до того спонукає поширення тепла. Тепло від зони горіння поширюється конвекцією, теплопровідністю і тепловипромінюванням. Основну роль, за сучасними уявленнями, відіграє тепловипромінювання.

За законом Стефана-Больцмана, променевий тепловий потік, що віддається нагрітим тілом, визначається за формулою:

$$Q_{\text{ф}} = \varepsilon \cdot \sigma (T_{\text{ф}}^4 - T_{\text{р}}^4),$$

де:  $Q_{\phi}$  – теплота факела;

$\varepsilon$  – ступінь чорноти нагрітого тіла, при горінні органічних речовин приймають  $\varepsilon = 0,7-1,0$ ;

$\sigma$  – постійна Стефана-Больцмана;

$T_{\phi}$  – температура факела полум'я;

$T_p$  – температура рідини (поверхні).

Випромінюючись у всі боки, тепло потрапляє і на ті ділянки поверхні рідини, які ще не горять, прогріває ці ділянки, інтенсифікує випаровування і нагріває рідину до температури самозагорання. Чим ближче ділянка до місця горіння, тим швидше й інтенсивніше вона нагрівається.

Таким чином, швидкість поширення полум'я по поверхні рідини визначається швидкістю прогріву поверхні рідини під дією, здебільшого, променевого потоку. Залежить ця швидкість від природи рідини і від початкової температури її поверхні і досягає досить великих значень. Від кількох мм/с для дуже холодних висококиплячих рідин, таких, як мазут, до 3-4 м/с для теплих летких рідин, таких, як діетиловий етер або пентан.

Як впливає природа рідини? Природа рідини визначає температуру займання, температуру спалаху і теплоту випаровування рідини. Чим вище значення всіх цих показників, тим більше тепла потрібно, щоб їх досягти, тим більше часу потрібно, щоб рідину до такого стану прогріти. Отже, тим повільніше полум'я буде поширюватися по поверхні.

Температура. Збільшення початкової температури рідини зменшує час, необхідний для прогріву її до температури спалаху; швидкість поширення полум'я при цьому збільшується. При температурі поверхні, яка дорівнює температурі спалаху, швидкість поширення полум'я різко зростає, адже над поверхнею вже є суміш, здатна горіти без додаткових витрат тепла на випаровування. Із подальшим ростом температури концентрація парів рідини почне збільшуватися від НКМПП до стехіометричної і далі до ВКМПП. Відповідно до цього, спочатку швидкість поширення полум'я по поверхні буде збільшуватися. При температурі, яка забезпечує стехіометричність концентрацій, швидкість буде максимальною. А при більш високих температурах вона почне зменшуватися, настільки, що в закритих резервуарах при високих початкових температурах поширення полум'я стає неможливим, тому що концентрація пари рідини над дзеркалом її поверхні буде перевищувати ВКМПП і горіння припиняється через брак повітря.



### *Висновок із питання 3.2.3*

Від місця прогріву рідини, де вона займається, полум'я поширюється по поверхні рідини. Це поширення відбувається з певною швидкістю, яка залежить від природи рідини і її початкової температури. Чим більш летка рідина, чим меншу температуру спалаху і теплоту випаровування вона має і чим ближча початкова температура рідини або суміші рідин до тієї, що забезпечує стехіометричність, тим із більшою швидкістю поширюється полум'я по поверхні цієї рідини або суміші рідин.

### **3.2.4. Вигорання рідин та їх сумішей**

Крім того, що полум'я «біжить по поверхні», воно розвивається ще й вглиб. Калюжа горючої рідини, горюча рідина в банці, бочці, резервуарі за певних умов горять, аж поки не вигорять дощенту. Які ж тут закономірності?

Після загорання і поширення полум'я на всю поверхню встановлюється дифузійний режим вигорання. Цей режим характеризують масовою і лінійною швидкостями.

Масовою швидкістю вигорання рідини ( $m$ ) називається маса рідини, що вигоряє в одиницю часу з одиниці поверхні. Отже, ця швидкість вимірюється у  $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ .

Лінійною швидкістю вигорання рідини ( $l$ ) називається товщина її шару, який вигоряє в одиницю часу. Розмірність цієї швидкості –  $\text{м}/\text{с}$ .

Масова і лінійна швидкості пов'язані між собою через питому густину:

$$m = l \cdot \rho .$$

Швидкість вигорання залежить від природи рідини і від умов спалювання: від початкової температури, діаметра резервуара або посудини, рівня рідини відносно краю резервуара, швидкості вітру.

#### **Природа рідини і температура.**

Тепловий баланс вигорання складається, з одного боку, з теплоти, що виділяється при горінні, а з іншого – з теплоти, що витрачається. Витрати тепла йдуть на втрати його в оточуюче середовище ( $q_1$ ), на підігрів рідини ( $q_2$ ) і на випаровування ( $q_3$ ):

$$Q = q_1 + q_2 + q_3 .$$

Якщо діаметр резервуара достатньо великий, то  $q_1$  порівняно з  $q_2$  та  $q_3$  – незначне. Втратами тепла в оточуюче середовище можна знехтувати. Тоді:

$$Q = q_2 + q_3 = c_p \cdot r(T - T_0) \cdot u + r \cdot l \cdot r,$$

де:  $c_p$  – теплоємність рідини;

$\rho$  – питома густина;

$T$  – температура на поверхні рідини;

$T_0$  – початкова температура (температура вглибині рідини);

$u$  – швидкість збільшення прогрітого шару;

$r$  – теплота випаровування рідини;

$l$  – лінійна швидкість вигорання.

З наведеного рівняння випливає:

$$l = \frac{Q - c_p \cdot \rho (T - T_0) u}{r \cdot \rho} .$$

А це означає, що швидкість вигорання рідини тим більша, чим більша питома теплота її згорання, тобто чим більше тепла виділяється при реакції горіння.

З іншого боку, питома густина, теплоємність, різниця температур і теплота випаровування входять або в знаменник, або у від'ємник. Отже, швидкість вигорання тим більша, чим менші питома густина, теплоємність і теплота випаровування і чим тепліша рідина на глибині.

Якщо горить індивідуальна рідина, то склад її пари не відрізняється від складу рідини. Якщо ж горить суміш, то процес ускладнюється. При нагріванні суміші, за законом Коновалова, газова фаза збагачується більш летким компонентом. Рідина ж, що лишається, збіднюється на цей компонент. Тому при горінні суміші рідин у першу чергу згорають легколетючі фракції. Так, при горінні нафти поступово збільшуються густина рідини, в'язкість, температура спалаху, температура кипіння.

Суміш горючих рідин із водою при горінні теж змінюється. Якщо температура кипіння горючого компонента нижча температури кипіння води, то горючий компонент випаровується більшою мірою, ніж випаровується вода. Рідина, що залишається, поступово збагачується водою. Настає момент, коли горіння припиняється, хоч суміш вигоріла ще не повністю. Наприклад, якщо підпалити суміш води з етиловим спиртом, то спочатку ця суміш буде горіти, а потім горіння припиняється, хоча суміш ще має 35-40% спирту.

Якщо ж горюча рідина кипить при температурі, вищій, ніж горить вода, відсоток води у рідкій фазі при горінні суміші зменшується; вода випаровується швидше, ніж горюча рідина. Так, суміш оцтової кислоти з водою, якщо вже загорілася, то згорить повністю.

При горінні нафтопродуктів температура на поверхні поступово збільшується, оскільки спочатку вигоряють легколетючі фракції і випаровується вода, а потім вже горять важкіші фракції. Для дизпалива температура на поверхні поступово росте з 503 до 513 К, а для мазуту – з 473 до 613 К.

## Діаметр резервуару

Полум'я, що виникло в резервуарі, нагріває його верхній край. За рахунок теплопровідності матеріалу резервуару (майже завжди це метал) тепло передається шару рідини біля стінки. В результаті, біля стінки початкова температура вища, швидкість горіння і температура також більші, ніж у центрі резервуару.

Звідси і загальна залежність швидкості вигорання від діаметру резервуару.

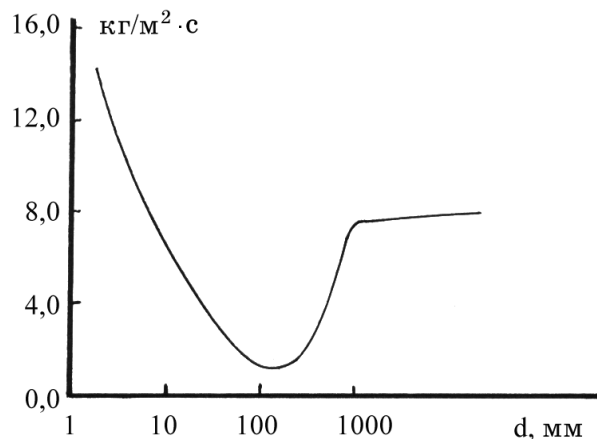


Рис. 3.9. – Залежність швидкості вигорання рідини від діаметру резервуару

На рисунку 3.9 показано залежність швидкості вигорання від діаметру резервуару для тракторного гасу.

При збільшенні діаметру від 1 мм до приблизно 100 мм (10 см) швидкість падає, тому що дзеркало горіння, поверхня горіння, із збільшенням діаметру росте за законом

$$S = \frac{\pi \cdot D^2}{4},$$

а периметр, той край, що гріється, – за законом

$$L = \pi \cdot D.$$

Ясно, що чим більше D, тим менше відношення.

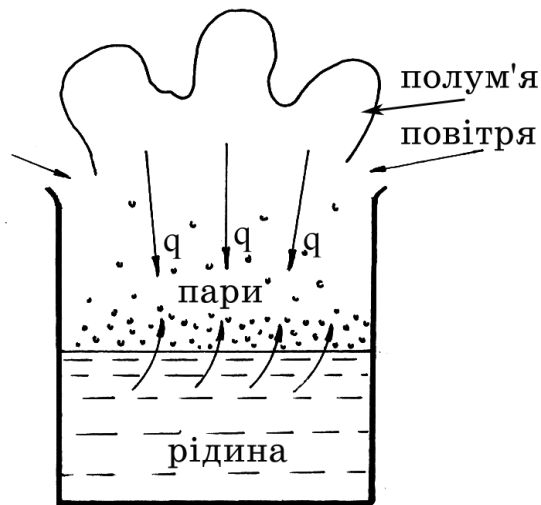
$$\frac{L}{S} = \frac{\pi \cdot D \cdot 4}{\pi \cdot D^2} = \frac{4}{D}$$

Отже, тим менше значення має нагрів стінки порівняно з передачею тепла вглиб через теплопровідність рідини.

А чому при подальшому збільшенні діаметру швидкість вигорання знов росте? Справа у тому, що при діаметрі приблизно у 100 мм (10 см) ламінарний режим горіння переходить у турбулентний з  $Re \approx 2300$ . Умови для дифузії повітря і перемішування його з горючою сумішшю стають кращими і сприяють наближенню горіння до кінетичного. Чим більший діаметр резервуара, тим кращі умови дифузії, тим більше число Re, яке відображає ступінь турбулізації. При

$D \approx 1000$  мм – 1300 мм (1-1,3 м) встановлюється розвинений турбулентний режим ( $Re > 10000$ ). Величина теплового потоку від полум'я стабілізується, і швидкість вигорання далі вже не змінюється.

### **Рівень рідини відносно верхнього краю**



*Рис. 3.10. – Горіння парів рідини в резервуарі*

У резервуарі полум'я розташоване над його верхньою кромкою. Без повітря горіння не буде. Тому горить тільки там, де пари горючої рідини змішуються з повітрям: над резервуаром й іноді у верхній його частині, і то тільки у перший момент, у перші секунди.

Із зниженням рівня рідини у резервуарі зона полум'я від поверхні рідини віддаляється; все більша частина тепла не досягає цієї поверхні, а розсіюється у зовнішнє середовище. Тому із зниженням рівня рідини, тобто із збільшенням відстані від поверхні рідини до верхньої кромки, швидкість вигорання падає, може впасти навіть до нуля. Але це теоретично, бо, наприклад, для резервуару діаметром 5 м глибина затухання повинна складати  $\approx 11$  м, а при діаметрі 11 м глибина затухання – 35 м. Практично резервуари з таким відношенням висоти до діаметру не монтують.

### **Вплив швидкості вітру**

Із збільшенням швидкості вітру швидкість вигорання рідини теж збільшується. Вітер інтенсифікує перемішування і наближує полум'я до поверхні горіння. У зв'язку із збільшенням повноти горіння збільшуються тепловиділення і температура, що, у свою чергу, ще збільшує швидкість вигорання. При дуже великій швидкості вітру полум'я може зриватися і горіння припинятися. Це відбувається, коли швидкість вітру більша швидкості горіння суміші парів рідини з повітрям.

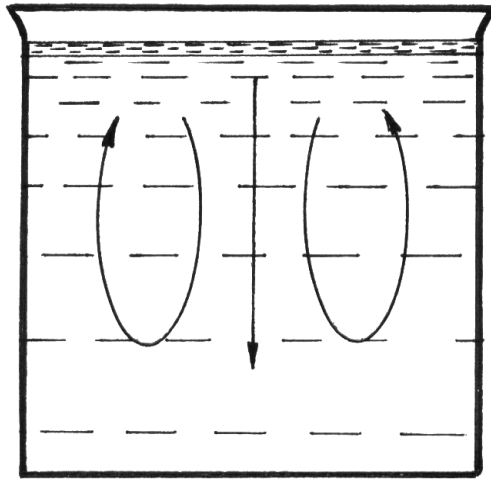


Рис. 3.11. – Циркуляція рідини в резервуарі при прогріві його стінок

Горіння викликає не тільки поверхневі явища. Тепло, що йде від зони горіння, потрапляє на поверхню рідини і на стінки резервуара. І тут виникають деякі ускладнення щодо розподілу температур. Тепло, що потрапляє на поверхню, викликає випаровування частини рідини і нагрів решти верхнього шару. За рахунок теплопровідності цей нагрів передається нижчим шарам. Але, по-перше, такий прогрів взагалі неглибокий (0,02-0,05 мм), а по-друге, із збільшенням відстані від поверхні він швидко зменшується. У міру вигорання цей прогрітий шар рухається разом із поверхнею вниз, весь час зберігаючи і свою товщину, і розподіл температур у шарі. Такий розподіл температур у рідині, що горить, називається розподілом першого типу. Він може бути виражений співвідношенням:

$$T = T_{\text{пч}} + (T_{\text{пов}} - T_{\text{пч}}) \cdot e^{-kz},$$

де:  $z$  – відстань від поверхні;

$T$  – температура на цій відстані;

$T_{\text{пч}}$  – початкова температура холодної рідини (рідини у глибині);

$T_{\text{пов}}$  – температура на поверхні рідини;

$k$  – коефіцієнт, що залежить від природи рідини та умов горіння.

Розподіл температур першого типу властивий в'язким малорухомих рідинам (мазут).

Оскільки стінка резервуару проводить тепло краще, ніж рідина, біля стінки утворюється шар, тепліший, ніж решта рідини. Якщо рідина малов'язка, легко рухома, за законом конвекції молекули цього шару починають підніматися вгору. На їх місце із центра поступають інші, холодні. У результаті під шаром, прогрітим теплопровідністю, виникає система, що циркулює. Рідина перемішується, поступово прогриваючись.

Шар, прогрітий конвекцією, утворює разом із шаром, прогрітим теплопровідністю, спільний, більш товстий. Температура в цьому

спільному шарі по всій товщині майже однакова. Такий розподіл температур називається гомотермічним. Він властивий легко рухомим рідинам (бензин, спирт). Із часом, у міру вигорання рідини, шар не тільки опускається, а й збільшується. Такий шар називають гомотермічним, залежність його товщини від часу відповідає рівнянню:

$$\varepsilon = \varepsilon_r (1 - e^{\mu \cdot t}),$$

де:  $t$  – час від початку утворення шару, с;

$\varepsilon$  – товщина прогрітого шару у момент  $t$ , м;

$\varepsilon_r$  – гранична товщина цього шару, м;

$\mu$  – коефіцієнт, що залежить від природи рідини та умов горіння.

При горінні суміші рідин, крім прогріву стінок, конвекції сприяє також нерівномірність вигорання окремих фракцій. Більш легкі вигоряють першими, а більш важкі, намагаючись, як того вимагає ентропійний фактор, вирівняти концентрацію, рухаються по суміші вниз. А оскільки вони нагріті, то і тепло тягнуть за собою, збільшуючи гомогенний шар і прискорюючи його утворення.

Й останнє у цій темі: явища, які можливі при горінні рідин, що містять воду і мають температуру кипіння, вищу за температуру кипіння води. Що буде, коли рідина прогрівається за другим типом, тобто дає гомогенний розподіл температур і в той же час містить воду у вигляді емульсії? У такому випадку можливе закипання води безпосередньо в об'ємі горючої рідини – нафти, гасу або чогось іншого. Вода перетворюється у пухирці пари, які оточуються горючою рідиною й утворюють з нею піну. Піни утворюється так багато, що вона може переливатися через край резервуару та розливатися на великій території, продовжуючи горіти.

Крім закипання, можливий викид. Викид відбувається, коли вода збирається у нижній частині резервуару у вигляді так званої «подушки». Гомотермічний шар нафти або іншої рідини, нагрітої значно вище  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , опускаючись униз, досягає шару води. Якщо центрів кипіння у воді небагато, вона перегрівається і до  $120$ , і до  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Коли ж така перегріта вода раптово контактує із центрами кипіння, вона за короткий термін перетворюється у газоподібну. Центрами кипіння можуть бути кульки повітря, адсорбовані стінками резервуара, або його днищем, або домішками твердих забруднень (пісок, смола та інше). Результатом такого раптового утворення газового шару під масою нафти буде раптовий викид значної частини цієї маси у повітря. Пишуть, що з резервуару діаметром  $0,8$  м вилітало від  $25$  до  $65\%$  усього, що там було. Висота викиду досягала  $10-12$  м, і нафта, яку викинуло, розлилася по поверхні діаметром  $8-10$  м, продовжуючи при цьому горіти.

Можливість викиду треба мати на увазі, але й переоцінювати її не слід. Явище це все-таки відбувається досить рідко. Треба, щоб нафтопродукт дуже довго зберігався недоторканим, щоб вода з емульсії виділилася у придонний шар і щоб цю воду ніхто не відсмоктував. Нарешті, прогрів усієї товщі нафтопродукту триває від двох до семи годин, отже, потрібно, щоб резервуар палав кілька годин і ніхто його не гасив з поверхні і не поливав водою стінки.

#### *Висновок із питання 3.2.4*

Швидкість поширення полум'я в глиб рідини (вигорання рідини) залежить від природи рідини й умов вигорання: початкової температури, діаметра резервуара, відстані рівня рідини від краю резервуара, швидкості і напрямку вітру, домішок води. Прогрівання маси рідини в резервуарі відбувається двома шляхами: або тільки через теплопровідність шару рідини (розподіл температур першого роду), або переважно через теплопровідність стінки (гомותרмічний розподіл температур). Наявність води в нафтопродуктах, які мають температуру кипіння, вищу за температуру кипіння води, може викликати явища спінення і викиду.

#### *Висновок із теми 3.2*

Першою стадією горіння рідин є випаровування. Концентрація пари рідини над її поверхнею залежить від природи рідини і температури і може бути розрахована. Температури, при яких досягаються концентрації пари рідини, що дорівнюють нижній та верхній концентраційним межам поширення полум'я, називаються відповідно нижньою та верхньою температурною межею поширення полум'я; ці межі визначають пожежо- та вибухонебезпечність даної рідини. При внесенні в пари рідини джерела запалювання спостерігаються явища спалаху із припиненням горіння після видалення джерела запалювання або займання з розвитком горіння та поширенням полум'я по поверхні рідини і в глиб її.

#### *Контрольні питання до теми 3.2*

1. Що називається тиском насиченої пари рідини?
2. У скільки разів при проведенні вогняних робіт гранично допустима вибухонебезпечна концентрація речовини повинна бути меншою за НКМПП?
3. Чим відрізняється спалах рідини від займання (загорання) її?
4. Що називається температурою спалаху?
5. Які рідини відносяться до легкозаймистих?
6. Які явища сприяють поширенню полум'я по поверхні рідини?

7. По поверхні якої рідини полум'я буде поширюватися з більшою швидкістю і чому: по поверхні соняшникової олії чи по поверхні етилового спирту?

8. Як співвідносяться між собою масова і лінійна швидкості вигорання рідини?

9. Від яких факторів залежить швидкість вигорання рідини?

10. Які фракції при горінні рідини згорають першими?

11. За яким типом розподілиться температура у шарі рідини в резервуарі з мазутом діаметром, меншим 1 м?

12. Перерахуйте умови, які сприяють викиду горючої речовини.

*Література для поглибленого вивчення матеріалу даної теми*

1. Абдурагимов И.М., Андросов А.С., Исаева Л.К., Крылов Е.В. Процессы горения: Учебное пособие. – М.: Высшая инженерно-техническая школа МВД СССР, 1984. – 268 с.

2. Баратов А.Н. и др. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочное издание. – М.: Химия, книга первая, 1990. – 496 с.

3. Баратов А.Н. и др. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочное издание. – М.: Химия, книга первая, 1990. – 384 с.

4. Бронишевский Б.П., Шандыба В.А. Специальная химия: Учебное пособие. – М.: Учебно-методический кабинет МВД СССР, 1979. – 64 с.

5. Демидов П.Г., Саушев В.С. Горение и свойства горючих веществ: Учебное пособие. – М.: Высшая инженерно-техническая школа МВД СССР, 1975. – 280 с.

6. Демидов П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П. Горение и свойства горючих веществ: Учебное пособие. – М.: Химия, 1981. – 272 с.

7. Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. – М.: Химия, 1979. – 423 с.

8. Специальная химия: Задания и методические указания для выполнения контрольной работы слушателями-заочниками пожарно-технических училищ МВД СССР. – М.: МССШМ, 1989 – 34 с.

9. Г.І. Єлагін, М.Г. Шкарабура, М.А. Кришталь, О.М. Тищенко. Основи теорії розвитку та припинення горіння. – Черкаси 2001 – 447 с.



## Тема 3.3. Горіння твердих речовин

### 3.3.1. Перетворення твердих речовин при нагріванні

З хімічної точки зору принципової різниці між горінням газоподібних, рідких чи твердих матеріалів немає. У всіх випадках – це реакція окиснення. Більше того, у більшості випадків і механізм процесу однаковий. Перетворення більшості твердих речовин у продукти горіння в кінцевій фазі проходить теж у газовій зоні в дифузійному режимі. Цей процес лімітується змішуванням: при горінні твердих речовин повітря змішується з продуктами термічного піролізу речовини або продуктами її плавлення і випаровування.

Тверді речовини вимагають для горіння більшої підготовки, ніж рідини, а тим паче гази. У газоподібних речовинах уся підготовка до горіння зводиться до перемішування їх із окисником і нагріву суміші. Горіння рідин вимагає попереднього випаровування рідини і потім знов-таки перемішування з повітрям і нагріву суміші.

Тверді ж речовини займаються не так легко. Одні з них при нагріванні плавляться, потім випаровуються, як, наприклад, парафін, стеарин і под. Інші плавляться і розкладаються, так, як полістирол або органічне скло (поліметилметакрилат).

Є речовини, які без залишку, не розкладаючись, просто з твердої фази переходять у газоподібну, – так звана возгонка. Возгоняється, наприклад, нафталін.

Більшість же твердих матеріалів при нагріванні піролізуються, тобто розкладаються, із залишком. Залишок може бути чисто органічним, горючим – вуглецем або неорганічним, негорючим – попелом, який є сумішшю оксидів і солей металів. До матеріалів, які горять, даючи залишок, відносяться деревина, торф, викопне вугілля, горючі сланці, композиційні полімерні матеріали.

Існують і матеріали, які горять, не плавлячись, не возгоняючись і не розкладаючись. Ці речовини горять гетерогенно, тобто реакція окиснення тут проходить на поверхні. Так горять антрацити, так горять залишки піролізованої деревини (деревний кокс, деревне вугілля).

Таким чином, горіння газів і рідин проходить обов'язково в гомогенному середовищі, горіння ж твердих речовин, залежно від будови, може відбуватись за гомогенним, гомогенно-гетерогенним або тільки за гетерогенним механізмом.

Процеси плавлення і випаровування – процеси ендотермічні, проходять із поглинанням енергії. Піроліз (розклад) у більшості випадків теж вимагає витрат енергії, хоча іноді розклад або, частіше, взаємодія продуктів розкладу між собою виділяють енергії більше,

ніж треба для розриву старих зв'язків. Але це відбувається дуже рідко; набагато частіше матеріал перед горінням повинен бути нагрітий.

#### *Висновок із питання 3.3.1*

Тверді речовини потребують для горіння більшої підготовки, ніж гази і рідини. Крім того, в твердих речовинах можливе не тільки гомогенне, а й гетерогенне горіння.

### **3.3.2. Механізм горіння деревини і пластмас**

Тверді горючі речовини в більшості випадків містять целюлозу і її аналоги. Типовим і найбільш поширеним із таких матеріалів є деревина. Деревина – це суміш великої кількості речовин різноманітної будови з найрізноманітнішими властивостями. Основними її компонентами є геміцелюлози, целюлоза та лігнін.

Геміцелюлози – це суміш низькомолекулярних сахаридів (моносахаридів): пентозанів  $C_5H_8O_5$ , гексозанів  $C_6H_{10}O_6$  і їх похідних – п'яти- та шестикарбонових органічних кислот, лактонів і інших.

Целюлоза – це високомолекулярний полісахарид загальної формули  $(C_6H_{10}O_5)_m$ . Молекулярна маса целюлози складає більше 1500000.

Лігнін – у хімічному відношенні найменш вивчений клас сполук. До складу лігніну входять здебільшого ароматичні молекули. Молекулярна маса лігнінів досягає кількох тисяч.

Залежно від породи, віку, місцевості, з якої походить деревина, співвідношення компонентів може бути різним. У середньому деревина складається з 25 % геміцелюлоз, 50 % целюлози та 25 % лігнінів. За елементним складом суха деревина містить біля 50 % вуглецю, 6 % водню і 44 % кисню. Деревина – матеріал пористий. Об'єм порожнин займає від 50 до 75 % загального об'єму зразка. Порожнини невисушеної деревини заповнені вологою.

Як поводить ся деревина при нагріванні?

При температурах 120-150 °C завершується процес сушки, тобто виділення з порожнин фізичної води.

При подальшому нагріванні до 150-180 °C виділяються залишки цієї капілярної води і починає виділятися вода, зв'язана хімічно; починається розклад найменш стійких компонентів. У першу чергу розкладаються похідні геміцелюлоз – низькомолекулярні кислоти. Виділяються тут здебільшого  $CO_2$  та  $H_2O$ .

При температурах, близьких до 250 °C, починається піроліз деревини, здебільшого геміцелюлоз, із виділенням таких газів, як  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ . Така газова суміш уже готова до спалаху від відповідного джерела запалювання. По аналогії з рідиною, цю температуру

(приблизно 250 °С) можна прийняти за температуру спалаху деревини.

При температурі 280-300 °С іде вже інтенсивний розклад геміцелюлоз. А при 350-450 °С – й інтенсивний піроліз головної складової частини деревини – целюлози, а також піроліз найбільш стійкої компоненти – лігнінів. Тут виділяється основна маса горючих газів, до 40 % від максимально можливої їх кількості. Суміш, яка виділяється в цій області, на 40 % складається з насичених та ненасичених вуглеводнів і на 25 % – з водню. Характерною рисою цього температурного інтервалу є його екзотермічність, яку забезпечують бурхливі вторинні хімічні реакції, тобто реакції між продуктами розкладу.

При подальшому нагріванні до 500-550 °С швидкість виділення газоподібних речовин знижується, оскільки всі леткі здебільшого вже виділилися.

При температурі близько 600 °С розклад деревини на газоподібні продукти та вуглецевий залишок завершується.

Аналогічно піролізу деревини проходить піроліз торфу і кам'яного вугілля; хоча температура спалаху і температура, при якій виділяється максимальна кількість летких, тут будуть власні: для торфу – нижчі, ніж для деревини; для вугілля – вищі.

При піролізі без доступу повітря 1 кг деревини виділяє приблизно 800 г летких продуктів, залишаючи біля 200 г деревного вугілля. Піроліз торфу у тих самих умовах дає близько 700 г летких.

Полімерні матеріали, на відміну від деревини і торфу, вміщують значно менше кисню. Деякі з них – полістирол, каучуки – взагалі складаються тільки з карбону (85-90 %) та гідрогену (5-15 %). Інші – поліметилметакрилат, лавсан – містять не більше 35-40 % кисню. Відповідно, для горіння полімерів потрібен значно більший об'єм кисню; і горять вони, як правило, з утворенням продуктів неповного спалювання – сажі, чадного газу.

При нагріванні більшість із полімерів плавляться, утворюючи на поверхні шар рідини. Рідина ця горить не дуже інтенсивно і встигає розтікатися, особливо по вертикальних поверхнях. На вертикальній поверхні шар рідини має товщину в 1-2 мм, на горизонтальних, накопичуючись, рідина дає шар у декілька сантиметрів. Під дією наступних порцій тепла рідкий полімер деполімеризується до леткого мономеру або розкладається на інші леткі фрагменти. Мономери або інші осколки полімеру й утворюють із повітрям горючу суміш.

Для того, щоб деревина або полімер загорілися, необхідно прогріти їх поверхню до певної температури – такої, при якій швидкість виділення летких буде достатньою для підтримання

горіння. Тобто необхідно, щоб тепла горіння вистачало на прогрів і піроліз або на прогрів, плавлення і піроліз. По аналогії з горінням рідин, мінімальна температура горючої речовини, при якій леткі, що виділяються, загораються від джерела запалювання і продовжують горіти після його видалення, називається температурою загорання.

Після загорання температура верхнього шару твердого матеріалу збільшується за рахунок тепла, що випромінюється полум'ям. Горіння матеріалів, які розкладаються без залишку, практично не відрізняється від горіння рідин.

Перетворення речовин, що при розкладанні дають вуглецевий залишок, складніші. Так, у деревині температура верхнього шару відразу після виникнення полум'я становить 290-300 °С. При цій температурі вихід газоподібних продуктів досягає максимуму, і встановлюється найбільша висота факела полум'я. Далі верхній шар поступово перетворюється на деревне вугілля. У стадії полум'яного горіння деревини кисень повітря до поверхні не доходить, горіння відбувається над поверхнею і кисень перехоплюється продуктами розкладу. І навіть та частина кисню, що в реакцію з продуктами розкладу не вступила, нагрівається полум'ям і теж іде вгору, не контактуючи з горизонтальною поверхнею. В результаті в цій стадії вугілля, що утворилося, не горить.

Із часом полум'я нагріває це вугілля до 500-700 °С. Шари, що лежать нижче, теж прогріваються, за рахунок теплопровідності вугілля і за рахунок випромінювання тепла полум'ям. Останнє відіграє все більшу роль, оскільки верхній шар внаслідок розкладу і випаровування частини його маси стає для променів дедалі «прозорішим». Нагріваючись, у свою чергу, до 290-300 °С, нижче розташовані шари теж починають розкладатися. Продукти розкладу, крізь тріщини, що утворилися у верхньому шарі, піднімаються вгору і згорають у факелі. Таким чином, коли на поверхні утворюється невеликий шар деревного вугілля, полум'яне горіння ще не припиняється – у цій стадії горіння поки ще чисто гомогенне.

Поступово шар вугілля на поверхні збільшується, кількість тепла, що попадає у нижчерозташовані шари, зменшується, вихід газоподібних продуктів розкладу з цих шарів теж зменшується. Полум'я вже не охоплює всієї поверхні, воно вже розташоване нерівномірно. Там, де є тріщини або шар вугілля не дуже товстий, продукти розкладу ще утворюються, виділяються і горять над поверхнею; в інших місцях полум'я вже немає і воно не відсікає кисень від розпеченого вугілля. Такий момент настає при товщині шару вугілля у 1,5-2 см. У цій стадії йде одночасно гомогенне горіння продуктів розкладу і гетерогенне – вугілля.

У міру вигорання товщина шару вугілля спочатку зменшується, а надалі лишається постійною. При цьому факел зникає, горіння переходить у наступну фазу – гетерогенне горіння, точніше, видимо гетерогенне. Оскільки гетерогенне горіння теж дає тепло, яке поширюється на ще нижчі шари і викликає там послідовно сушку та піроліз із виділенням летких і утворенням ними полум'я. Так що чисто гетерогенного горіння практично не буває. Але перемішування продуктів розкладу з глибинних шарів, яких, до речі, відносно небагато, відбувається на самій поверхні, і полум'я формується на самій поверхні, і дуже невисоке, тому ця фаза і виглядає як гетерогенне горіння, як тління.

Горіння твердих речовин, не здатних переходити в газоподібні продукти розкладу або випаровування, теж розглядається як тління. Стадією, що лімітує такий процес, є дифузія кисню до розпеченої поверхні крізь шар газоподібних продуктів горіння.

### *Висновок із питання 3.3.2*

Основними компонентами деревини є геміцелюлози, целюлоза та лігніни. При нагріванні деревини у першу чергу випаровується фізична вода з порожнин, потім виділяється вода, зв'язана хімічно. Розклад деревини починається з розкладу похідних геміцелюлоз – низькомолекулярних карбонових кислот, при підвищенні температури йде піроліз геміцелюлоз, целюлози і в останню чергу – лігнінів. Розклад деревини дає газоподібні речовини, які і забезпечують полум'яне горіння. Більшість із полімерних матеріалів перед початком полум'яного горіння теж піролізуються, іноді перед тим розплавляючись. Залишок розкладених вуглецевих матеріалів – обвуглений залишок – здатен до гетерогенного горіння, тління.

### **3.3.3. Горіння металів**

Горіння металів розглядається окремо. Їх відміна – у тому, що при горінні утворюються не газоподібні  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  і т. ін., а оксиди металів. Серед останніх є легкоплавкі і навіть легкокиплячі, а є дуже висококиплячі. Особливості їх взаємодії з розпеченою поверхнею металу дають особливості горіння – енергійно горить метал чи ні, утворюються при горінні димоподібні продукти чи ні.

За температурою кипіння метали розподіляють на леткі і нелеткі. Леткі закипають при температурах, не вищих  $1500^\circ\text{C}$ . Калій, натрій, літій, магній, кальцій стають рідкими при температурах відповідно 64, 98, 179, 651,  $851^\circ\text{C}$ . Температура кипіння цих, тепер вже, рідин складає відповідно 760, 883, 1107, 1370,  $1482^\circ\text{C}$ .

Якщо температура кипіння металу нижча від температури плавлення його оксиду, то виникає ситуація, коли під кіркою твердого

оксиду міститься рідкий метал, що починає інтенсивно випаровуватися. Наприклад, температура плавлення оксиду літію –  $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , для цього металу подібна ситуація виникає вже при температурі біля  $1110\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Кірка оксиду – не суцільна, вона пориста, або, як кажуть, «нещільно запакована», тому пари металу легко виходять назовні, згорають у повітрі й утворюють дрібні частинки твердого оксиду – дим. Найбільша частина парів металу згорає біля самої поверхні, там, де пари металу стикаються з повітрям. Тепло, що виділяється, передається металу і плівці оксиду; плівка розривається, розтріскується, а метал випаровується і горить.

Нелеткі метали мають температуру кипіння більшу за  $2300\text{-}2500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , температура плавлення їх оксидів на кілька сотень градусів нижча. Наприклад, алюміній плавиться при  $659\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а кипить при  $2406\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; оксид алюмінію ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) плавиться при  $2145\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а кипить при  $3527\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Що буде, припустимо, при  $2300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ? Алюміній вже розплавився, але ще не закипів, до кипіння ще не вистачає  $106\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Оксид теж вже розплавився. Отже, і алюміній, і його оксид перебувають у рідкому стані. А рідини дуже щільно зчеплені між собою. При подальшому нагріванні метал почав би випаровуватися, а оксид не дає, й енергійного горіння не буде. Починається утворення сплаву, але це утворення іде в часі. В результаті, ми маємо ситуацію, коли поверхня рідкого металу щільно охоплена також рідким негорючим оксидом. Такі метали енергійно горять лише у стані дрібного пилу; диму при горінні такі метали не дають.

Є ще третій тип металів, ті, в яких оксид металу добре розчиняється в рідкому металі; при застиганні суміші метал і оксид не розшаровуються, а утворюють так званий твердий розчин. Метал, вигоряючи, утворює порожнини, крізь які легко дифундує повітря. Оксид металу при цьому перебуває у рідкому стані, але кінетика горіння дозволяє парам металу прориватися крізь рідкий оксид, розштовхуючи молекули останнього. Диму при горінні таких металів (наприклад, титану) немає.

### *Висновок із питання 3.3.3*

При горінні металів утворюються тверді оксиди металів. Залежно від температури кипіння металу і від температури плавлення оксиду метал або енергійно горить із утворенням диму навіть у великих шматках, або горить тільки у дрібнодисперсному стані без утворення диму.

### 3.3.4. Поширення полум'я по поверхні твердих матеріалів

Як і у випадку горіння рідин, після загорання полум'я поширюється по поверхні твердого матеріалу і в його глибину.

Кількісною характеристикою поширення полум'я по поверхні є, як і у випадку з рідинами, лінійна швидкість поширення полум'я. Вона визначається як відстань, що долає фронт полум'я за одиницю часу. Чому полум'я поширюється по поверхні? І чому по вертикальній поверхні вгору воно поширюється швидше, ніж по горизонтальній? Як і у випадку рідин, причина криється в існуванні теплового потоку. Передача тепла здійснюється за рахунок тепловипромінювання, конвекції і теплопровідності. Найменше значення тут має теплопровідність (кондукція). Що стосується конвекції і випромінювання, то тут погляди на те, що має більше, а що менше значення, мають розбіжність. Н.М. Абдурагімов наводить дані, які свідчать, що при горінні горизонтального шару соснової хвої доля тепловипромінювання складає лише 24 % від загального теплового потоку, решта – конвекція. Можна вважати, що при поширенні полум'я по вертикальній поверхні вгору доля конвекції буде більшою, а при поширенні вниз – меншою. Як би там не було, а ділянки поверхні, розташовані перед фронтом полум'я, прогриваються. Прогрів веде до плавлення, випаровування і піролізу прогрітих шарів, якщо вони здатні плавитися, випаровуватись або піролізуватися. Утворюються леткі горючі речовини, які, перемішуючись із повітрям, дають гомогенну систему. У випадку нездатності до утворення газоподібних продуктів (графіт, антрацит) прогрів перед фронтом повинен забезпечити підвищення температури до температури гетерогенного загорання, до температури, яка б забезпечила подолання енергетичного бар'єру початку гетерогенної реакції окиснення поверхні твердого матеріалу киснем повітря.

Поширення полум'я по поверхні залежить від кількох факторів: вологості матеріалу, орієнтації в просторі незгорілої частини матеріалу відносно полум'я, швидкості та напрямку повітряного потоку (вітру), щільності і подрібненості горючого матеріалу, матеріалу підкладки.

З'ясуємо коротко вплив кожного з цих факторів. Зрозуміло, що чим більше вологи, тим менша швидкість.

Чим більший кут нахилу поверхні до горизонталі, тим із більшою швидкістю полум'я поширюється вгору і тим із меншою – униз. Це пояснюється і збільшенням вгорі тепла від конвекції нагрітих продуктів згорання, і збільшенням тепла від випромінювання, оскільки факел полум'я вгорі набагато ближчий до поверхні, ніж унизу, на вертикальній поверхні полум'я просто «облизує» ділянки, що розташовані вище від місця горіння.

Збільшення швидкості попутного повітряного потоку спочатку лінійно збільшує швидкість поширення полум'я, а потім експоненціально. Попутний потік, попутний вітер нахиляє факел полум'я до поверхні, наближує його до поверхні. Крім того, вітер покращує умови перемішування. Але дуже сильний вітер охолоджує поверхню і може відривати полум'я, тобто відносити горючі газоподібні продукти розкладу від фронту; в результаті безпосередньо перед фронтом концентрація цих речовин зменшується, стає нижчою НКМПП.

Потік повітря, що направлений проти фронту, діє подвійно. З одного боку, він перемішує повітря з продуктами розкладу, переводячи горіння з дифузійного ближче до кінетичного. Із іншого ж – охолоджує поверхню, стримуючи піроліз, чи плавлення, чи випаровування, та ще й аеродинамічно гальмує полум'я, відхиляючи факел до поверхні за фронтом, тобто до поверхні, де горючих матеріалів вже обмаль. У результаті невеликий протипотік прискорює горіння, а починаючи зі швидкості приблизно 70 мм/с, вітер гальмує поширення полум'я.

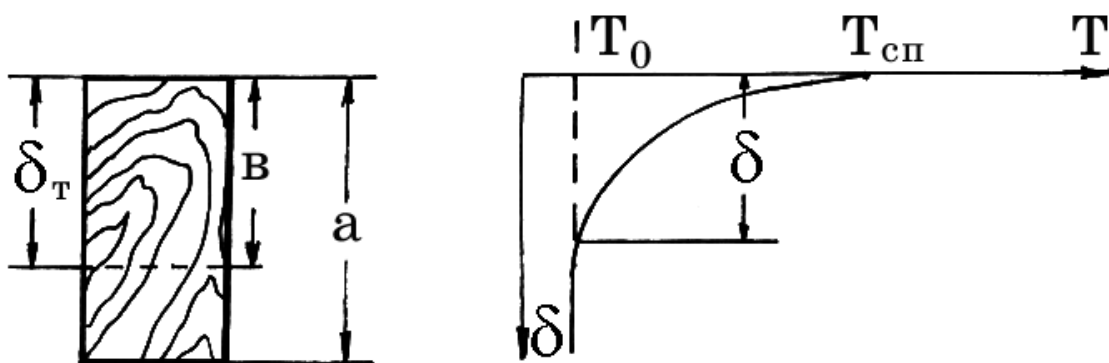


Рис. 3.12. – Термічно товстий і термічно тонкий матеріал

Пухкий, нещільний або подрібнений матеріал горить швидше, ніж щільний. Існує поняття термічної товщини, під якою розуміють товщину шару матеріалу, що прогрітий до температури, вищої, ніж початкова, хоча б на частку градуса.

Термічно товстий матеріал – це матеріал, у якого на поверхні зразка, протилежній поверхні горіння, температура та сама, що і на поверхнях, далеких від фронту горіння, припустимо для зразка товщиною “а”. Термічно тонкий – це такий матеріал, в якому температура і на протилежній поверхні, хоч трохи, але вища від тієї, що була до горіння. Чим більша термічна товщина матеріалу, тим гірше поширюється полум'я. По поверхні паперу, якщо його товщина перевищує 0,7 мм, полум'я не поширюється навіть угору. Причина криється в умовах виходу летких речовин: чим дрібніші зразки



матеріалу і чим легше він прогрівається, тим ближча концентрація легколетких до стехіометричної і тим нижча температура загорання.

Термічна товщина зразка визначається за умови, коли протилежна горінню поверхня межує з повітрям або іншим газом. У практиці ж горючий зразок (плівка, шпалери і т. ін.) часто контактує з якимось іншим матеріалом (підкладкою). Теплофізичні характеристики цієї підкладки мають для поширення горіння велике значення. Якщо вона негорюча і має великий коефіцієнт теплопровідності, то вона інтенсивно відводить тепло. Тепло, яке полум'я передає поверхні горючого матеріалу, проходить крізь цей матеріал і інтенсивно відводиться підкладкою. Чим менша товщина горючого шару, тим більше тепла відводиться підкладкою. Такий самий вплив мають маса і теплопровідність останньої. Для підкладки з кожного матеріалу, якщо вона має достатню масу, існує мінімальна товщина даного горючого матеріалу, при якій він ще здатний поширювати горіння. Так, поліметилметакрилат (плексиглас), покладений на товсте скло, буде горіти, якщо його шар перевищує 0,06 мм. Той же плексиглас, покладений на мідну плиту, не буде поширювати горіння навіть при товщині в 0,15 мм; і тільки при 0,18-0,20 мм поверхня поліметилметакрилату на мідній підкладці буде горіти, захоплюючи все нові і нові ділянки.

Одночасно з поширенням полум'я по поверхні матеріалу останній починає вигоряти в глибину. Розрізняють масову та лінійну швидкість вигорання твердих матеріалів.

Масова швидкість вимірюється як маса речовини, що вигоріла, віднесена до одиниці поверхні в одиницю часу. Іноді таку швидкість ще називають питомою.

Лінійну швидкість вимірюють як товщину шару речовини, що вигоряє в одиницю часу.

Співвідношення між ними:

$$v_m^1 = v_0 \cdot \rho,$$

де:  $v_m^1$  – масова швидкість;

$v_0$  – лінійна швидкість;

$\rho$  – питома густина матеріалу, що горить.

Для деревини у середньому лінійна швидкість вигорання складає 0,017 мм/с, або 6 см/годину; а масова – 0,007 кг/м<sup>2</sup>·с, або 25,2 кг/м<sup>2</sup>годину.

У реальних умовах поверхня горіння більша за площу, що охоплена пожежею. Наприклад, якщо горить дитячий кубик, то площа пожежі – це один бік кубика, той, яким він лежить на підлозі, або, що в даному випадку те саме, верхня поверхня кубика. А поверхня горіння – це верхня поверхня, та ще чотири таких самих за площею боковин,

тобто всі боки, крім того, яким кубик лежить на підлозі. Зрозуміло, що вигорання йде з п'яти сторін, маса зменшується з п'яти таких площ, як поверхня пожежі. Враховуючи це, визначають ще приведену масову швидкість вигорання твердого матеріалу ( $v_M$ ):

$$v_M = v_M^1 \cdot k_{\Pi},$$

де  $k_{\Pi}$  – коефіцієнт поверхні:  $k_{\Pi} = F_{\Pi.г.}/F_{\Pi}$  ;

$F_{\Pi.г.}$  – поверхня горіння;

$F_{\Pi}$  – площа пожежі або площа підлоги (землі), на яких розташовані речовини, матеріали або споруди, що горять.

#### *Висновок із питання 3.3.4*

Швидкість поширення полум'я по поверхні твердого матеріалу залежить від природи матеріалу, його вологості, орієнтації поверхні в просторі, швидкості і напрямку вітру, щільності і подрібненості, а також від матеріалу і маси підложки. При вигорянні твердої речовини вглибину розрізняють масову, лінійну та приведену швидкість вигорання.

#### *Висновок із теми 3.3*

Тверді матеріали перед горінням повинні бути прогріті і, здебільшого, розкладені до газоподібних речовин; саме газоподібні продукти розкладу забезпечують полум'яне горіння. Вуглецевий залишок розкладених матеріалів здатний до гетерогенного горіння. Більшість металів згорає з утворенням диму оксидів металів. Поширення полум'я по поверхні і вглиб твердого матеріалу залежить від природи матеріалу і зовнішніх факторів.

#### *Контрольні питання до теми 3.3*

1. За якими механізмами може відбуватися горіння твердих речовин? Навести приклади.
2. Із яких речовин здебільшого складається деревина?
3. При якій температурі починається піроліз деревини (геміцелюлоз) із виділенням горючих газів?
4. При якій температурі проходить розклад головної складової деревини – целюлози?
5. Які стадії проходить при нагріванні більшість полімерів?
6. Що приймається за температуру загорання твердої речовини?
7. До якого механізму горіння відноситься тління?
8. Як розподіляють метали за температурою кипіння?
9. Чи буде утворюватися дим при горінні пилу алюмінію?
10. Від яких факторів залежить поширення полум'я по поверхні твердої речовини?

11. Чому по вертикальній поверхні (вгору) полум'я поширюється швидше, ніж по горизонтальній?
12. Що таке «термічно тонкий матеріал»?
13. Як співвідносяться між собою і в яких одиницях вимірюються лінійна і масова швидкості вигорання твердого матеріалу?
14. Чим відрізняються поняття «поверхня горіння» і «площа пожежі»? Що таке коефіцієнт поверхні?
15. Що таке приведена масова швидкість вигорання твердого матеріалу? Більша чи менша вона від масової швидкості вигорання?

*Література для поглибленого вивчення матеріалу даної теми*

1. Абдурагимов И.М., Андросов А.С., Исаева Л.К., Крылов Е.В. Процессы горения: Учебное пособие. – М.: Высшая инженерно-техническая школа МВД СССР, 1984. – 268 с.
2. Демидов П.Г., Саушев В.С. Горение и свойства горючих веществ: Учебное пособие. – М.: Высшая инженерно-техническая школа МВД СССР, 1975. – 280 с.
3. Демидов П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П. Горение и свойства горючих веществ: Учебное пособие. – М.: Химия, 1981. – 272 с.
4. Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. – М.: Химия, 1979. – 423 с.
5. Баратов А.Н. и др. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочное издание. – М.: Химия, книга первая, 1990. – 496 с.
6. Баратов А.Н. и др. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочное издание. – М.: Химия, книга вторая, 1990. – 384 с.
7. Г.І. Єлагін, М.Г. Шкарабура, М.А. Кришталь, О.М. Тищенко. Основи теорії розвитку та припинення горіння. – Черкаси 2001 – 447 с.

## Тема 3.4. Горіння пилоповітряних сумішей

### 3.4.1. Властивості аерогелю та аерозолю

Тверді речовини, подрібнені до часток розміром 100 мікрон і менше, можуть перебувати в двох станах. Перший – вони підвішені в повітрі, утворюючи з останнім колоїднодисперсну систему. Другий – ці частинки пилу осіли на поверхню: підлогу, шафу, землю тощо.

Пил, що перебуває у стані осаду, називається аерогелем (пил – гель), а пил, що висить у повітрі, – аерозолем.

Аерогелі та аерозолі – гетерогенні суміші повітря з пилом. У придатних умовах аерозоль може поступово переходити в аерогель, а аерогель – в аерозоль (наприклад, під дією вітру, вибуху і т. ін.).

З точки зору горіння, для аерогелю найважливішою рисою є саме перехід в аерозоль, оскільки горіння в стані аерогелю проходить аналогічно горінню твердих речовин. Аерозолі ж у поведінці при горінні схожі на газо- та пароповітряні суміші. Тому аерозоль більш небезпечний, ніж аерогель.

З властивостей, що характеризують аерозоль, найбільш важливими є дисперсність, хімічна активність, адсорбційна здатність та схильність до електризації.

Дисперсність – це ступінь подрібненості часток пилу. Визначається дисперсність, або ступінь дисперсності, як величина, зворотна найбільш визначальному розміру. Якщо маємо кубик – то довжині його ребра, якщо кульку – то діаметру. Для частинок неправильної форми вводиться поняття еквівалентного діаметра. Еквівалентний діаметр – це діаметр кульки, що має об'єм, рівний об'єму середньої частинки пилу. Таким чином, ступінь дисперсності  $n = 1/D$ , або  $n = 1/a$ , де  $a$  – характерний розмір.

З точки зору колоїдної хімії, аерозоль – це гетерогенна дисперсна система типу т/г – тверде у газоподібному. Дисперсна фаза – частинки твердої речовини (пилу), дисперсійне середовище – повітря. Дуже близькі до аерозолів за властивостями – тумани, системи р/г (рідке у газоподібному). У хімії їх горіння окремо не розглядають, тому що властивості туманів горючих рідин практично не відрізняються від властивостей горючих аерозолів.

Дисперсність разом із природою речовини є найбільш визначною характеристикою аерозолів, усі інші властивості напряму залежать від цих двох факторів. Із підвищенням ступню дисперсності (із зменшенням розмірів частинок) збільшується хімічна активність пилу, його адсорбційна здатність, схильність до електризації; знижуються температура самозагорання і величина нижньої концентраційної межі поширення полум'я.

Хімічна активність – це здатність пилу вступати в реакції з іншими речовинами, у тому числі в реакції окиснення та горіння. Хімічна активність визначається природою речовини, з якої утворено пил, і ступенем дисперсності.

Адсорбційна здатність – це здатність до поглинання газів та рідин поверхнею речовини. Із збільшенням ступню дисперсності збільшується питома поверхня частинок пилу, відношення  $S_{\text{пит}} = S/V$ .

Якщо Ви маєте кубик із розміром ребра  $a$ , то його об'єм дорівнює  $a^3$ , а поверхня –  $6 \cdot a^2$ . Якщо ж Ви розріжете цей кубик по якомусь ребру навпіл, то об'єм залишиться той самий:  $a^2 \cdot 0,5a + a^2 \cdot 0,5a = a^3$ , а поверхня збільшується:  $2(2 \cdot a^2 + 4 \cdot a \cdot 0,5a) = 2(2 \cdot a^2 + 2 \cdot a^2) = 8 \cdot a^2$ . Відповідно, збільшується і здатність до адсорбції.

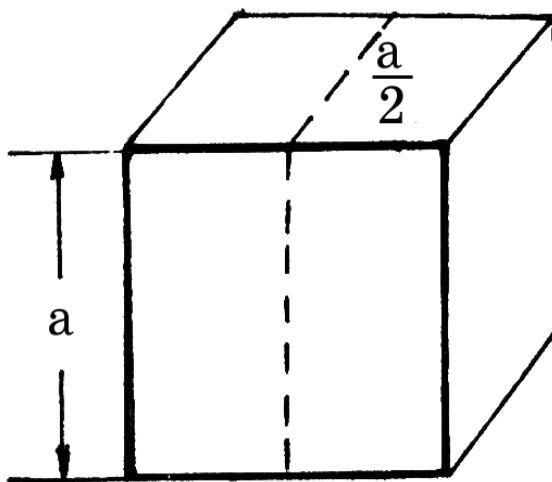


Рис. 3.13. – Збільшення загальної поверхні частинок при їх подрібненні

Схильність до електризації частинки пилу виявляють при їх утворенні (розмелюванні матеріалу), при транспортуванні та при русі у повітрі. Потенціали заряду досягають 10 і більше кВ. Знак заряду залежить від співвідношення діелектричної проникності матеріалу пилюнок та матеріалу тіла, об яке вони труться. Чим небезпечна електризація? При розряді потенціалу статичної електрики у 5-7-10 кВ виникає іскра, яка може запалити хмару пилу. Боротися з електризацією можна, збільшуючи вологість повітря; при вологості, більшій за 70 %, потенціалів, спроможних запалити суміш, вже можна не боятися. При неможливості збільшити вологість заземлюють і ретельно з'єднують усі металеві конструкції й усі окремі металеві предмети.

Температура самозагорання пилу також залежить від його стану – знаходиться пил у стані гелю чи у стані золю.

Для аерогелю температура самозагорання – це та найнижча температура нагрівання пилу, при якій прискорюються екзотермічні реакції і виникає полум'яне горіння, тобто те саме, що і для твердих речовин.

Що стосується аерозолю, то для нього температура самозагорання вища, ніж для відповідного аерогелю на 400–500, а то і більше градусів. Пояснюється це тим, що в одиниці об'єму аерозолю концентрація горючих речовин у сотні разів менша, ніж в одиниці об'єму аерогелю. Тому швидкість виділення тепла тут може перевищити швидкість теплопроводу лише при значно більших температурах. Наприклад, для пилу житнього борошна:

в стані аерогелю  $t_{\text{сзг}} = 205 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,

а в стані аерозолю  $t_{\text{сзг}} = 575 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### *Висновок із питання 3.4.1*

Пил може існувати у стані осаду (аерогель) або висіти у повітрі (аерозоль). Аерозолі мають більшу пожежну небезпечність, ніж аерогелі. Характеризують аерогелі та аерозолі дисперсністю, хімічною активністю, адсорбційною здатністю та схильністю до електризації. Найважливішими характеристиками, від яких залежить температура самозагорання, є природа пилу, його стан (гель чи золь) та ступінь дисперсності.

#### **3.4.2. Горіння аерогелю. Тління. Подвійний вибух**

Як і інші тверді речовини, аерогелі здатні до самозагорання, тобто до довільного самонагрівання, яке підвищує температуру матеріалу до температури самозаймання. Це може відбуватися під дією зовнішнього джерела нагрівання, яке доведе температуру до температури самонагрівання; а далі вже піде саморозігрів. Це може відбуватися під дією процесів адсорбції, хімічних реакцій або під дією мікроорганізмів. Найбільше підвладні мікробіологічному самозагоранню трав'яне борошно, деревинне борошно і деревинна тирса, борошно торфу.

Важливою характеристикою аерогелів є температура тління: при певній температурі на деяких ділянках аерогелю утворюються обвуглені продукти реакції. При подальшому нагріванні вони переходять у пірофорний стан і самостійно розігріваються аж до свічення. Пил, що тліє – це велика небезпека: при найменшому струсі тліючої маси вона перемішується з киснем повітря і моментально займається. Температурою тління називається та найнижча температура, при якій на окремих ділянках з'являється тління. Залежить ця температура від ступню дисперсності, вологості, теплоємності і теплопроводності.

Примусове загорання пилових сумішей також залежить від того, гель це чи золь. Температура загорання аерогелю – це та найнижча температура, при якій пил, окиснюючись і розкладаючись, виділяє газоподібні продукти, кількість яких достатня для загорання від джерела запалювання; при цьому горіння їх продовжується і після видалення джерела запалювання. Для загорання аерогелю велике значення мають інтенсивність і кількість тепла, що підводиться джерелом запалювання, ступінь дисперсності, вологість, відсотковий вміст кисню у повітрі.

#### *Висновок із питання 3.4.2*

Аерогелі здатні до тління і полум'яного горіння. Температура тління і температура загорання аерогелю залежить від його природи, ступню дисперсності і вологості, а також від потужності джерела запалювання. За умов найменшого струсу або вибуху аерогель здатен переходити в аерозоль і вибухати, викликаючи підйом у повітря наступних порцій пилу і повторні вибухи.

#### **3.4.3. Горіння аерозолу. Механізм теплопередачі**

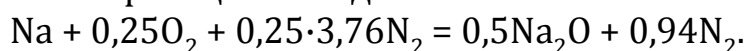
Аерозолі займаються і горять аналогічно газоповітряним сумішам, однак механізм передачі теплового потоку дещо відрізняється. Для газових сумішей головним є передача тепла конвекцією і теплопровідністю; для аерозолів на перше місце висувається тепловипромінювання. Тверді частинки, поглинаючи променевий потік, розкладаються; продукти розкладу утворюють із повітрям горючі суміші. У результаті перед фронтом полум'я є вже готовий шар газоповітряної суміші, прогрітої до температури, при якій розкладалася тверда фаза.

Фронт полум'я поширюється з певною швидкістю, яка залежить від ряду факторів. Швидкість поширення полум'я по аерозолях обернено пропорційна теплоємності аерозолу і діаметру його частинок та прямо пропорційна початковій температурі. Здавалося б, максимальна швидкість поширення полум'я повинна спостерігатися при стехіометричних концентраціях пилу і повітря, але так було б в ідеальному випадку. В дійсності ж, навіть у газоповітряних сумішах, максимальною швидкістю поширення горіння буває при концентраціях, дещо більших, ніж стехіометричні; причиною є неповнота згорання. Повнота згорання пилу – ще менша, ніж газу, тому максимальна швидкість поширення полум'я по аерозолях спостерігається при концентраціях, що набагато перевищують стехіометричні. Чим грубіший пил, чим менша дисперсність, тим при більшому надлишку горючої речовини реалізується максимальна швидкість поширення полум'я. А взагалі, порядок цієї швидкості

становить метри в секунду. Залежно від природи пилу, його дисперсності, вологості, зольності, а також від концентрації кисню у повітрі і початкової температури середовища, вона може складати 3, 5, 10, 20, 30 м/с.

Тверді речовини, порівняно з газоподібними, займають дуже малий об'єм, тому при їх згорянні продукти згорання займають значно більший об'єм, ніж вихідна суміш. В результаті, у замкнених об'ємах горіння пилу набуває характеру потужного вибуху, з перепадом тиску ще більшим, ніж при горінні газів.

Виняток складає горіння металів. В останньому випадку утворюються тверді оксиди. Але на утворення твердих оксидів пішов газоподібний кисень, який займав певний об'єм. Наприклад, при горінні натрію рівняння реакції виглядає таким чином:



У лівій частині рівняння газоподібних речовин ми маємо на 0,25 моля більше, ніж у правій, відповідно, і об'єм продуктів згорання за нормальних умов був би меншим, ніж об'єм аерозолу натрію. Практично, він все одно більший, але тільки за рахунок збільшення температури. Так що і тиск при горінні металів теж збільшується, але не так різко, як при горінні твердих речовин, які дають газоподібні продукти згорання і викликають збільшення об'єму як за рахунок збільшення кількості газоподібних речовин, так і за рахунок збільшення температури.

Виникнення і поширення полум'я по аерозолу відбувається тільки у тому випадку, якщо його концентрація перебуває в діапазоні концентраційних меж загорання, між нижньою та верхньою межами поширення полум'я. Що стосується верхньої межі, то для всіх аерозолів вона дуже велика і практично недосяжна. Важко втримати в підвішеному стані в 1 кубічному метрі повітря 13,5 кг порошу цукру або 2,2 кг порошу торфу. А от НКМПП має дуже велике значення. Якщо суміш має таку концентрацію, то вона вже здатна загорітися і поширювати полум'я. НКМПП залежить від багатьох факторів: потужності джерела запалювання, вологості пилу і повітря, зольності пилу, початкової температури, вмісту кисню у повітрі і, безперечно, від природи речовини і ступеню дисперсності її пилу.

Найнижчою нижня концентраційна межа буде при дії того джерела запалювання, яке має найбільшу температуру і найбільшу поверхню.

Волога, яку містить пил, перешкоджає загоранню і поширенню полум'я. Пояснення криється у тому, що в процесі нагрівання частинок аерозолу деяка кількість тепла витрачається на випаровування води. Чим вологіший пил, тим вища НКМПП.



Збільшує НКМПП і зольність пилу. Збільшення вмісту золи приводить до збільшення відстані між горючими порошинками, тому при розкладі цих горючих порошинок вони не утворюють суміші з необхідною для поширення горіння концентрацією. Крім того, збільшення зольності підвищує тепловитрати у зоні реакції.

Домішки негорючих парів та газів теж знижують вибухонебезпечність аерозолу, здебільшого тим, що знижують концентрацію кисню в суміші. Наприклад, при концентрації кисню в суміші, нижчій 16 %, торф'яний пил вже не займається.

Зростання початкової температури за однакових інших умов викликає збільшення НКМПП, тому що зменшується густина повітря, а значить, і кількість кисню в одиниці об'єму суміші.

Цікавим і неоднозначним є вплив дисперсності пилу. Дуже малі частинки згорають так швидко, що тепловипромінювання не встигає нагріти достатньо значного об'єму. Аерозолі, частинки пилу яких мають розміри, менші за 10 мкм, горять, як газові суміші, які нібито складаються з повітря і продуктів розкладу цих частинок, тобто тут, як і в газових сумішах, головним є дифузія нагрітих газів і передача тепла теплопровідністю. Для таких аерозолів, як і для газів, справедливою є формула визначення НКМПП:

$$\varphi^{\circ} = \frac{100}{1 + 2,458 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta H_p + 9,134C + 2,612H - 0,522O - 0,494N - 3,057Cl}$$

де:  $\Delta H_p$  – теплота утворення речовини, з якої складається пил, кДж/моль;

C, H, O, N, Cl – кількість атомів карбону, гідрогену, кисню, нітрогену, хлору в молекулі цієї речовини.

Із збільшенням діаметра частинок від 10 мкм до 40-50 мкм все більшу роль починає відігравати поширення полум'я за механізмом, який був розглянутий вище, коли найважливішим є розклад під дією випромінювання. За таким механізмом полум'я для поширення має кращі умови, і тому НКМПП, порівняно з дрібнішим аерозолем, знижується. При зміні розмірів частинок із 10 мкм до 40-50 мкм НКМПП зменшується приблизно в 2,5 рази.

А далі умови згорання знов погіршуються. Коли частинки більші за 50 мкм, стає помітним недопал; і чим грубіші частинки, тим менша повнота згорання. Крім того, із збільшенням розмірів зменшується відношення S/V, а це означає, що при тій самій концентрації речовини в аерозолі поверхня горіння зменшується. Таким чином, із подальшим збільшенням частинок аерозолу НКМПП зростає, золь стає менш небезпечним. Виходячи з вищевикладеного, золі розподіляють на

такі, що мають частинки, менші за 10 мкм, такі, що мають частинки від 10 до 40-50 мкм, і такі, що мають частинки у 40-50 мкм. Утворення з грубішими твердими частинками (850 мкм) до пилоповітряних аерозольних сумішей не відносять.

Коли аерозоль має частинки 10 мкм і менші, НКМПП розраховують за формулою:

$$\varphi_H^1 = 0,41 \cdot \varphi_H^0 \cdot M, \quad M - \text{молекулярна маса.}$$

Для аерозолу більш грубо дисперсного, із розміром частинок 40-50 мкм, застосовують формулу:

$$\varphi_H^1 = 0,164 \cdot \varphi_H^0 \cdot M.$$

Якщо ж частинки мають розміри від 10 до 40 мкм, треба брати щось середнє, можна інтерполяцією. Наприклад, для аерозолу з частинками 20 мкм числове значення коефіцієнту дорівнюватиме:

$$0,41 - \frac{(20 - 10) \cdot (0,410 - 0,164)}{40 - 10} = 0,410 - 0,082 = 0,328,$$

тобто

$$\varphi_H^1 = 0,328 \cdot \varphi_H^0 \cdot M.$$

#### *Висновок із питання 3.4.3*

Горіння аерозолів зовні виглядає аналогічно горінню газоповітряних сумішей, але механізм теплопередачі відрізняється. Максимальна швидкість поширення полум'я по аерозолях досягається при концентраціях, трохи вищих, ніж стехіометрична. Верхня концентраційна межа поширення полум'я у випадку аерозолів практично недосяжна, нижня залежить від потужності джерела запалювання, вологості пилу і повітря, зольності пилу, його природи і дисперсності та умов оточуючого середовища. Мінімальна нижня концентраційна межа поширення полум'я по аерозолу може бути підрахована за формулами, які відрізняються для грубодисперсного та дрібнодисперсного аерозолу за величиною одного емпіричного коефіцієнту.

#### *Висновок із теми 3.4*

Пил може існувати в стані осаду (аерогель), або в стані пилоповітряної суміші (аерозоль). Аерозолі здатні вибухати і горіти полум'яним горінням; за поведінкою вони мають багато спільного з газоповітряними сумішами, зокрема мають нижню концентраційну межу поширення полум'я, яка може бути розрахована за емпіричними формулами. Аерогелі здатні до полум'яного горіння і до тління. Струс

аерогелю викликає перехід частини його в аерозоль; як наслідок, аерогелі здатні до подвійного, потрійного і т. д. вибуху.

#### *Контрольні питання до теми 3.4*

1. Що таке аерогель?
2. Що таке аерозоль?
3. Яке значення має дисперсність пилу з середнім діаметром частинок 500 мкм?
4. Що можна сказати про дисперсну систему р/г?
5. 1 кг якого активованого вугілля адсорбує більше хлору – того, що має дисперсність  $1 \cdot 10^{-3}$  мкм<sup>-1</sup>, чи того, що має дисперсність  $2 \cdot 10^{-3}$  мкм<sup>-1</sup>?
6. Для якого стану пилу цукру температура самозагорання більша – для аерогелю чи для аерозолу? Поясніть свою відповідь.
7. Що називається температурою тління?
8. При яких концентраціях аерозолу спостерігається максимальна швидкість поширення полум'я?
9. Зменшиться чи збільшиться об'єм суміші алюмінію з киснем після проведення реакції згорання, якщо обидва об'єми вимірювати за нормальних умов?
10. Чому для аерозолів не вимірюють ВКМПП?
11. Від яких факторів залежить НКМПП аерозолу?

#### *Література для поглибленого вивчення матеріалу даної теми*

1. Абдурагимов И.М., Андросов А.С., Исаева Л.К., Крылов Е.В. Процессы горения: Учебное пособие. – М.: Высшая инженерно-техническая школа МВД СССР, 1984. – 268 с.
2. Баратов А.Н. и др. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочное издание. – М.: Химия, книга первая, 1990. – 496 с.
3. Баратов А.Н. и др. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочное издание. – М.: Химия, книга вторая, 1990. – 384 с.
4. Демидов П.Г., Саушев В.С. Горение и свойства горючих веществ: Учебное пособие. – М.: Высшая инженерно-техническая школа МВД СССР, 1975. – 280 с.
5. Демидов П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П. Горение и свойства горючих веществ: Учебное пособие. – М.: Химия, 1981. – 272 с.
6. Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. – М.: Химия, 1979. – 423 с.
7. Г.І. Єлагін, М.Г. Шкарабура, М.А. Кришталь, О.М. Тищенко. Основи теорії розвитку та припинення горіння. – Черкаси 2001 – 447 с.

## **РОЗДІЛ 4. ОЦІНКА ПОЖЕЖО- ТА ВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНОСТІ РЕЧОВИН І МАТЕРІАЛІВ**

### **Тема 4.1. Основи класифікації речовин за пожежо- та вибухонебезпечністю**

#### **4.1.1. Стандартні показники пожежо- та вибухонебезпечності речовин**

Пожежна небезпечність речовин оцінюється за певними правилами. Але перш ніж говорити про ці правила, треба розібратися із самими поняттями пожежної небезпеки взагалі і пожежної небезпечності речовин зокрема.

Пожежна небезпека об'єкту – це сукупність чинників, які зумовлюють можливість виникнення і (або) розвитку пожежі на об'єкті.

Пожежна небезпечність речовини (матеріалу) – це сукупність показників, що кількісно характеризують властивості (речовини, матеріалу), які можуть бути чинниками пожежної небезпеки об'єкта. До пожежонебезпечних можуть відноситися речовини різних класів. Серед них можуть бути і горючі, і ті, що не горять. Наприклад, ті, що можуть бути окисниками.

Розробка ефективних пожежопрофілактичних заходів та успішне гасіння пожеж значною мірою залежать від правильності і повноти оцінки пожежної небезпечності речовин, які обертаються або зберігаються у даному виробництві, даному приміщенні, на даній території.

Держстандартом України регламентовано уніфіковану систему оцінки пожежної небезпечності речовин і матеріалів. У стандарті зазначені основні показники пожежної небезпечності, які визначаються при загальній оцінці пожежонебезпечності речовин. Для кожного показника вказана галузь застосування та рекомендовані методи визначення. Основні з цих показників зведено у таблицю 4.1.

Як бачимо, оцінка пожежної небезпечності речовин проводиться за певними показниками, які пов'язані у першу чергу з властивостями речовини.

Таблиця 4.1.

**Показники пожежо- та вибухонебезпечності**

Показник	Агрегатний стан речовини (матеріалу)			
	Газ	Рідина	Тверде	Пил
Група горючості	+	+	+	+
Температура спалаху	-	+	-	-
Температура загорання	-	+	+	+
Температура самозагорання	+	+	+	+
Концентраційні межі поширення полум'я	+	+	-	+
Температурні межі поширення полум'я	-	+	-	-
Температура тління	-	-	+	+
Умови теплового займання	-	-	+	+
Мінімальна енергія запалювання	+	+	-	+
Кисневий індекс	-	-	+	-
Здатність вибухати і горіти при взаємодії з водою, киснем повітря та іншими речовинами	+	+	+	+
Нормальна швидкість поширення полум'я	+	+	-	-
Швидкість вигорання	-	+	-	-
Коефіцієнт димоутворення	-	-	+	-
Індекс поширення полум'я	-	-	+	-
Показник токсичності продуктів горіння полімерів	-	-	+	-
Мінімальний вибухонебезпечний вміст кисню	+	+	-	+
Мінімальна концентрація флегматизатора при гасінні	+	+	-	+
Максимальний тиск вибуху	+	+	-	+
Швидкість нарощування тиску вибуху	+	+	-	+

Отже, для оцінки пожежної небезпечності речовини обов'язково треба знати її фізико-хімічні властивості. Таким чином, щоб свідомо уявляти собі пожежну небезпечність даної речовини, треба насамперед знати, з якою саме речовиною маєш справу: до якого класу вона відноситься, в якому агрегатному стані перебуває і які властивості має.

Крім природи речовини, показники її пожежної небезпечності залежать від агрегатного стану й умов використання. При визначенні пожежонебезпечності речовин і матеріалів розрізняють:

гази – речовини, тиск насиченої пари яких при температурі 25 °С і тиску 101,3 кПа перевищує 101,3 кПа. Інше визначення – речовини, критична температура яких нижче 50 °С або тиск насиченої пари яких при температурі 50 °С не нижчий 300 кПа;

рідини – речовини, тиск насиченої пари яких при температурі 25 °С і тиску 101,3 кПа менший 101,3 кПа; до рідин відносять також тверді, плавкі речовини, температура плавлення або краплепадіння яких менша 50 °С;

тверді речовини і матеріали – індивідуальні речовини та їх сумішеві композиції з температурою плавлення або краплепадіння, більшою 50 °С, а також речовини, що не мають температури плавлення (деревина, тканина й інше);

пил – дисперговані у повітрі, або існуючі у стані осаду, тверді речовини і матеріали з розміром частинок, меншим 850 мкм.

Залежно від агрегатного стану для оцінки пожежонебезпечності речовин використовують ті або інші показники. Одні з них визначаються для всіх речовин у будь-якому агрегатному стані; інші – тільки для одного певного стану або для двох – трьох.

Для більшості горючих речовин обирають показники, які дають уяву про безпечні умови їх експлуатації, зберігання, транспортування. Визначають ці показники двома групами методів: розрахунковими та експериментальними. Експериментальні методи для свого використання теоретичного обґрунтування майже не потребують.

Розрахункові ж, взагалі-то, повинні будуватися на виявлених взаємозв'язках термодинамічних показників і кінетики горіння з критеріями пожежної безпеки. Тобто показники пожежної небезпечності повинні відображати точну математичну залежність від термодинамічних параметрів, констант хімічних реакцій, характеристик дифузійних процесів, а також процесів теплопередачі і тепловипромінювання. Але знайти показники, які б мали відносно просту залежність від усіх цих параметрів, дуже важко. У більшості випадків доводиться враховувати безліч факторів і умов різного ступню важливості. Це означає застосування формул, розрахунків за якими під силу хіба що великій ЕОМ. Тому, крім чітких теоретичних залежностей, у теорії горіння використовуються і залежності апроксимаційні та емпіричні. Прикладом чітко теоретичного підходу можуть бути розрахунки матеріального та теплового балансів за хімічними формулами. Емпіричний підхід, враховуючи фізико-хімічні та термодинамічні властивості речовин, вводить ті чи інші спрощення або просто виводить закономірності на основі суто дослідних даних, обробляючи ці дані статистично. Апроксимація – це заміна певних залежностей іншими, наближеними до них але більш простими.

Розрахункові методи дозволяють значно скоротити об'єм експерименту або взагалі обійтися без нього. Але, враховуючи емпіричність більшості розрахунків, слід пам'ятати про їх обмежену точність, про те, що така оцінка є орієнтовною, приблизною.

У наведеній таблиці двадцять стандартних показників пожежної небезпечності речовин. За класифікацією І.М. Абдурагімова їх можна розділити на 4 групи.

Перша група вирішує питання про горючість речовини.

Друга група характеризує схильність речовини сприяти виникненню полум'я, тобто здатність до самозагорання або загорання від зовнішнього джерела.

Третя група – це показники, що відображають здатність речовини до поширення полум'я і його негативних наслідків (димоутворення, токсичності продуктів згорання і т. ін.).

Четверта група показників відноситься до засобів гасіння пожежі.

Про деякі з показників, що наведені у таблиці, мова вже йшла раніше.

Це температура спалаху, температура загорання і температура самозагорання, умови теплового самозаймання, мінімальна енергія запалювання, кисневий індекс, мінімальний вибухонебезпечний вміст кисню та здатність вибухати і горіти при взаємодії з водою, киснем повітря та іншими речовинами, концентраційні і температурні межі поширення полум'я, температура тління, нормальна швидкість поширення полум'я і швидкість вигорання.

В цьому підрозділі розглянемо показники пожежної безпеки першої групи, показники, що характеризують горючість речовин. Як видно з таблиці 4.1, показник горючості визначається для будь-яких речовин: газоподібних, рідких, твердих чи пилоподібних. Це зрозуміло, адже пожежо- та вибухонебезпечність речовин і матеріалів є якраз сукупністю властивостей, які характеризують їх здатність до виникнення і поширення саме горіння. Пожежа або вибух виступають як наслідок горіння, як форма, у якій горіння реалізується. Як вже говорилося раніше, пожежа – це дефлаграційне дифузійне горіння, а вибух – це дефлаграційне кінетичне горіння (в більшості випадків), тобто горіння попередньо перемішаної суміші горючої речовини з окисником. Суть же обох цих форм одна – горіння, екзотермічна реакція, яка проходить в умовах прогресуючого самоприскорення.

#### *Висновок із питання 4.1.1*

Оцінка пожежної небезпечності речовин і матеріалів полягає у визначенні комплексу показників, які для кожного випадку регламентуються Держстандартом України. Пожежна небезпечність

речовини або матеріалу в першу чергу залежить від природи та агрегатного стану матеріалу. Для кожного стану передбачено стандартизовані показники, які визначають експериментальним або розрахунковим шляхом.

#### **4.1.2. Класифікація речовин за групами горючості**

Згідно ДСТУ 8829:2019 за здатністю до горіння, за горючістю, речовини і матеріали поділяють на три групи.

Перша з них – це негорючі речовини і матеріали, тобто не здатні горіти у повітрі. Негорючі, однак, не є синонімом слова “пожежобезпечні”. Будучи негорючими, вони, проте, можуть становити пожежо- та вибухонебезпечність. Як, наприклад, окисники (калій перманганат, нітратна кислота) чи речовини, що виділяють горючі продукти при взаємодії з водою або одне з одним (кальцію карбід і ін.).

Друга група – важкогорючі речовини і матеріали, тобто ті, які здатні горіти у повітрі при дії джерела запалювання, але не здатні горіти самостійно після його видалення.

Найбільш для нас важлива третя група – горючі. Це речовини і матеріали, здатні самозайматися, а також займатися при дії джерела запалювання і самостійно горіти після його видалення. Горючими можуть бути тверді речовини, гази і рідини.

Горючі рідини з температурою спалаху не більше  $61\text{ }^{\circ}\text{C}$  у закритому тиглі або  $66\text{ }^{\circ}\text{C}$  у відкритому тиглі для зафлегматизованих сумішей, що не мають температури спалаху у закритому тиглі, відносять до таких, які легко займаються (до легкозаймистих рідин, ЛЗР). Рідини, що мають температуру спалаху не більшу  $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ , називають особливо небезпечними.

Результати оцінки групи горючості застосовують при класифікації речовин і матеріалів за горючістю, при визначенні категорії приміщень за вибухо- та пожежонебезпечністю, при розробці заходів щодо забезпечення пожежної безпеки.

#### *Висновок із питання 4.1.2*

За здатністю до горіння речовини і матеріали поділяють на три групи: негорючі, важкогорючі і горючі. Серед горючих рідин, у свою чергу, виділяють такі, що легко спалахують, та особливо небезпечні.

#### **4.1.3. Методи розрахунку горючості речовин**

Як і для більшості інших показників пожежної небезпечності речовин, при оцінці їх горючості застосовують дві групи методів: розрахункові й експериментальні. Перші – менш трудомісткі, другі –



більш точні, оскільки дають змогу оцінити не «такий» матеріал, а саме цей, який є в даному випадку, саме з цієї партії виробів.

Деякі з розрахункових методів вже розглядалися раніше.

Так, у розділі 1.1 розглядалася залежність горючості речовини від її відсоткового елементного складу і наводилася формула Елея:

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

де:  $K$  – коефіцієнт горючості, коефіцієнт Елея;

$n$  – кількість у молекулі атомів елементів, позначених знизу відповідним індексом.

Якщо  $K$  – менша 1, то речовина – негорюча;

якщо  $K$  – не менша 1, то речовина – горюча.

Другий метод розрахунку горючості речовин і матеріалів – це розрахунок за теплою згорання. Цей метод теж розглядався раніше (розділ 1.4). Тепло реакції горіння дорівнює різниці суми теплот утворення продуктів реакції і суми теплот утворення вихідних горючих речовин:

$$\Delta H_{\Gamma} = \Sigma H_{\text{пг}} - \Sigma H_{\text{гр}} .$$

За межу горючості прийнята величина 2100 кДж/кг. Якщо тепло реакції горіння – не менша за 2100 кДж/кг, речовина – горюча; якщо – менша, вона – негорюча (мається на увазі нижча тепло згорання). Для речовин невизначеної хімічної формули нижчу теплоту згорання можна підраховувати за формулою Менделєєва, яка розглядалася у тому ж розділі 1.4:

$$Q_H = 339,4C + 1257H - 108,9(O+N+S) - 25(9H+W),$$

де:  $C, H, O, N, S, W$  – відсотковий вміст у даному матеріалі відповідно карбону, водню, кисню, нітрогену, сульфуру, вологи.

Третій метод – оцінка за розрахованою адіабатичною температурою горіння стехіометричних сумішей – теж вже був розглянутий раніше. Розрахунок адіабатичної (калориметричної) температури горіння подавався у розділі 1.4. Оцінка за цією температурою застосовується для речовин, які можуть утворювати стехіометричні суміші, тобто для газів або рідин у газоподібному стані. Різні автори як критерій пропонують температури, які дещо відрізняються, але в цілому можна вважати: якщо адіабатична температура горіння стехіометричної суміші нижча за 1000 °С (1273К), то даний газ чи дана рідина – негорючі; якщо температура перебуває між 1273К та 1600-2000К, то – важкогорюча; вище 1600-2000К – горюча.

Кисневий індекс – показник, який побічно характеризує горючість твердих матеріалів. Кисневий індекс – це мінімальна концентрація кисню у киснево-азотовій суміші, в потоці якої протягом 3 хвилин спостерігається самостійне горіння вертикального зразка

матеріалу, запаленого з верхнього кінця, або в потоці якої зразок за менший час згорає на висоту 50 мм. Точних методів розрахунку кисневого індексу не розроблено; орієнтовно його визначають за формулою:

$$KI = \frac{190}{Q_n},$$

де:  $Q_n$  – нижча теплота згорання, яка у цій формулі береться у ккал/г, якщо брати її у сучасних одиницях, кДж/кг, то формула матиме вигляд:

$$KI = \frac{45000}{Q_n}.$$

Для горючих речовин формула дає непогані результати, з похибкою лише до 20 %; для негорючих її застосовувати не можна, оскільки нараховується і 300, і 400 %. KI, більший за 100 %, означає, що речовина не буде горіти ні за яких умов.

#### *Висновок із питання 4.1.3*

Розрахункові методи дозволяють оцінювати горючість речовини або матеріалу оперативно і без великих витрат, але не дуже точно. Найбільш поширеними серед розрахункових методів оцінки горючості є оцінка за коефіцієнтом горючості Елея, за теплою згорання, за адіабатичною температурою згорання та за кисневим індексом.

#### **4.1.4. Методи експериментального визначення горючості речовин**

Розрахункові методи, як вже відзначалося, дають орієнтовне значення показника. Більш точні дані отримують експериментальними методами. Треба, однак, пам'ятати, що горючість – показник деякою мірою умовний, адже вона не є незалежною константою. Горючість залежить від температури, тиску, концентрації окисника в середовищі і т. ін. Речовина, горюча в одних умовах, може виявитися важкогорючою або навіть негорючою в інших. Тому при оцінці горючості треба точно обговорювати умови, до яких відноситься знайдене значення показника. На жаль, стандарти умов визначення горючості у різних країнах свої, а тому і принципи вимірювань і конструкції приладів також відрізняються. В Україні діє стандарт ДСТУ 8829:2019.

Горючість газу і пари визначають за наявністю у повітрі концентраційних меж поширення полум'я: якщо газ має ці межі, він горючий; якщо не має, – негорючий або важкогорючий. Негорючий газ не має не тільки меж поширення полум'я, а й температури самозагорання.

Важкогорючий – меж поширення полум'я не має, а температуру samozагорання має. Останню для газів визначають згідно з ДСТУ 8829:2019 методом впуску газу у простір, нагрітий до 900 °С.

Горючість рідин (і твердих речовин, що плавляться) визначають за наявністю температури займання: якщо рідина має температуру займання рідина відноситься до горючих; за відсутності температури займання і наявності температури самозаймання рідину відносять до важкогорючих; за відсутності температур спалаху, займання, самозаймання, температурних і концентраційних меж поширення полум'я рідину відносять до групи негорючих.

Горючість твердих неплавких матеріалів визначають різними методами. Найоптимальнішим є послідовне визначення можливості віднесення матеріалу спочатку до горючих, потім до важкогорючих і під кінець до негорючих.

Найпростішим для першого етапу є метод визначення горючості в спеціальній установці для де спалювання відбувається керамічній камері. Прилад у цьому випадку достатньо простий – вертикально розташована камера прямокутної форми висотою 295 мм та квадратним перерізом зі стороною 88 мм, встановленою на металеву підставку; газового пальника; механізму введення зразка з тримачем, який фіксує положення зразка в центрі камери; зонт з ручкою.

Дослідження починається із запалювання газового пальника. Температура газоподібних продуктів горіння в продовж 3 хвилин дослідження повинна складати 200 °С. Дослідження проводяться на 3-х зразках повторюють не менше 6 разів, кожен раз фіксуючи втрату маси. Тримач зі зразком вводять в камеру за час не більше 5 секунд і випробують протягом 300 секунд.

Якщо за результатами випробувань в двох-трьох зразках буде перевищено будь-яке класифікаційне значення, то матеріал відносять до найближчої (не безпечнішої) по групі горючості.

Горючість будівельних матеріалів визначається за окремим методом. Метод застосовується для однорідних і шаруватих будівельних матеріалів в тому числі для оздоблювальних і облицювальних матеріалів, а також для лакофарб них покриттів.

Для випробування виготовляють 12 зразків завдовжки 1000 мм та завширшки 190 мм, товщина зразка повинна відповідати товщині матеріалу.

Установка для випробування складається із камери спалювання, системи подавання повітря в камеру спалювання, газовідвідної труби, вентиляційної системи.

Для конкретного матеріалу належить проводити три випробування. Кожен з трьох випробувань складається з одночасного випробування чотирьох зразків матеріалу.

Температура в середині вогняної камери встановлюється в залежності від відстані до нижньої кромки калібрувального зразка.

Після закінчення випробувань вимірюють довжину відрізків неушкодженої частини і визначають остаточну масу зразків.

Після чого результати співставляють з табличними та визначають відповідну групу горючості.

#### *Висновок із питання 4.1.4*

Експериментальні методи оцінки горючості речовин і матеріалів більш трудомісткі, ніж розрахункові, але дають надійніші результати. Горючість газів і парів визначають за наявністю в суміші їх із повітрям концентраційних меж поширення полум'я; горючість рідин і твердих речовин – за методом керамічної труби; або спеціальним методом для будівельних матеріалів.

#### *Висновок із теми 4.1*

Залежно від будови та агрегатного стану, горючі речовини становлять більшу або меншу загрозу виникнення полум'я. Для оцінки цієї загрози розроблено комплекс стандартних показників, найважливішим із яких є показник горючості речовин і матеріалів. Відповідно до горючості, речовини і матеріали поділяють на групи горючості. Як і інші показники пожежної небезпечності речовин і матеріалів, горючість визначають розрахунковими та експериментальними методами.

#### *Контрольні питання до теми 4.1*

1. Що таке пожежна безпека?
2. Чи відноситься до пожежонебезпечних речовин перманганат калію?
3. Тиск насиченої пари пентану при температурі 36°C складає 760 мм рт. ст. До газів чи рідин відноситься ця речовина?
4. Температура плавлення (краплепадіння) нонадекану складає 32°C. До рідин чи до твердих речовин відноситься цей вуглеводень?
5. У чому полягає оцінка пожежної небезпечності речовин та матеріалів?
6. Для речовин якого агрегатного стану визначається такий показник, як горючість?
7. На які групи поділяють речовини за їх горючістю?
8. Які рідини відносяться до таких, які легко займаються, і які - до особливо небезпечних?
9. Яку величину має критичне значення критерію горючості за формулою Елея?

10. Яка величина теплоти згорання речовин прийнята за межу їх горючості?

11. Яку температуру горіння стехіометричної суміші речовини з повітрям можна вважати критичною при визначенні горючості речовин за температурою горіння?

*Література для поглибленого вивчення матеріалу даної теми*

1. Абдурагимов И.М., Андросов А.С., Исаева Л.К., Крылов Е.В. Процессы горения: Учебное пособие. – М.: Высшая инженерно-техническая школа МВД СССР, 1984. – 268 с.

2. Баратов А.Н. и др. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочное издание. – М.: Химия, книга первая, 1990. – 496 с.

3. Баратов А.Н. и др. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочное издание. – М.: Химия, книга вторая, 1990. – 384 с.

5. Демидов П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П. Горение и свойства горючих веществ: Учебное пособие. – М.: Химия, 1981. – 272 с.

6. Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. – М.: Химия, 1979. – 423 с.

7. Специальная химия: Задания и методические указания для выполнения контрольной работы слушателями-заочниками пожарно-технических училищ МВД СССР. – М.: МССШМ, 1989 – 34 с.

8. Г.І. Єлагін, М.Г. Шкарабура, М.А. Кришталь, О.М. Тищенко. Основи теорії розвитку та припинення горіння. – Черкаси 2001 – 447 с.

## **Тема 4.2. Основи будови, класифікації і номенклатури органічних речовин**

### **4.2.1. Причини виділення органічної хімії у самостійну науку**

У періодичній таблиці Д.І. Менделєєва – більше 100 елементів, але один з них – карбон – перебуває на особливому положенні. Сполуки карбону – вуглеводні та їх похідні – стали об'єктом вивчення самостійної наукової дисципліни – органічної хімії.

Чим же карбон заслужив таку шану? Причин тут чотири.

1. Велика кількість сполук карбону і їх різноманітність. У даний час відомо декілька мільйонів органічних речовин, і кожну хвилину дослідники виділяють із природних джерел або синтезують усе нові й нові. Практично кожен хімік-синтетик може похвалитися кількома десятками цілком індивідуальних сполук, яким він дав «путівку у життя».

2. Специфічність властивостей органічних сполук. Вони мають вузький діапазон температур плавлення і температур кипіння; порівняно з неорганічними речовинами, вони менш стійкі; їх атоми у більшості випадків зв'язані ковалентними зв'язками. І, що важливо для нас, майже всі органічні сполуки горючі.

3. Більш високоорганізована форма руху матерії. Як неорганічна, так і органічна хімія вивчають хімічну форму руху матерії, тобто форму, пов'язану з передачею електронів. Але органічна матерія все-таки більш високоорганізована і безпосередньо переходить у наступну – біологічну. Біологічна форма – ще менш стійка і ще більш вимоглива до умов існування.

4. Остання причина – величезна важливість органічних сполук і процесів органічної хімії для життя людини. Процеси органічної хімії – це приготування їжі; синтез ліків, пластичних мас, розчинників; одержання гуми і штучних тканин. А головне для нас – це спалювання всіх видів палива та окиснення органічних речовин взагалі.

#### *Висновок із питання 4.2.1*

Органічна хімія – це хімія сполук карбону, за винятком деяких найпростіших із них. Органічні сполуки відрізняються від мінеральних більшою різноманітністю, більшою чутливістю до зміни навколишніх умов, насамперед температури та тиску; переважна більшість органічних речовин горючі.

### **4.2.2. Теорія хімічної будови О.М. Бутлерова**

Серед горючих речовин переважна більшість – органічні; індивідуальні органічні сполуки або їх суміші з неорганічними матеріалами. Але одні з органічних речовин – більш горючі, інші – менше; одні – газоподібні, інші – тверді з високою температурою плавлення або розкладу. Кількість і різноманітність їх дуже великі.

Якщо неорганічних сполук на сьогоднішній день зареєстровано кілька десятків тисяч, то самих тільки індивідуальних органічних мономерних – кілька мільйонів. А якщо врахувати природні, штучні і синтетичні полімери, то набереться і більше 10 мільйонів. Як же у такій масі розібратися, як визначити, яка сполука або речовина містять у собі серйозну пожежну небезпеку, а яка – відносно безпечна? Для цього перш за все необхідно розкласифікувати речовини за якимись ознаками і висвітлити їх внутрішню будову.

Знаючи основи будови і знаючи, до якого класу речовина відноситься, ми можемо уявити собі її властивості: температуру плавлення і кипіння, хімічну інертність або активність по відношенню до кисню, вологи та інших речовин, а відтак розрахувати пов'язані з цими властивостями показники пожежної небезпечності. Отже, найперше, що треба засвоїти, то основи будови органічних речовин.

На сьогоднішній день основою для уявлень про будову органічних речовин є теорія російського вченого О.М. Бутлерова, висунута ним ще у 1861 р. Із того часу теорію тільки уточнюють, поглиблюють і доповнюють, основні ж положення її лишилися незмінними.

1. Атоми і побудовані з них молекули існують реально, і це може бути доведено експериментально.

2. Атоми в молекулах пов'язані один з одним у певному порядку, який може бути відображений хімічною формулою.

3. Властивості речовин залежать не тільки від якісного і кількісного складу їх молекул, а й від порядку зв'язку між атомами.

Обговоримо ці положення дещо детальніше.

Перше з них – це відображення боротьби філософських течій того часу, яка не припинилася й досі. Деякі філософи (соліпсисты) стверджували (і стверджують іноді й зараз), що реально ніяких атомів і молекул не існує; вони існують тільки у нашій уяві. Інші (агностики) говорять про принципову неможливість пізнання світу взагалі і, тим більше, пізнання внутрішньої будови речовини. О.М. Бутлеров відразу заявив про підтримку ним матеріалістичного погляду і принципову можливість пізнання будови окремих виявів матерії. *“Ныне отрицают обыкновенно возможность судить о положении атомов внутри частицы. Однако суждение об этом строении не совсем нам недоступно и, еще менее, конечно, можно утверждать, что останется недоступным в будущем”*.

Друге і третє. До О.М. Бутлерова вже існували методи якісного і кількісного аналізу речовин, тобто хіміки вже могли сказати, що, наприклад, у молекулі метану на 1 атом вуглецю припадає 4 атоми водню, у молекулі етану на 2 атоми вуглецю – 6 атомів водню, у молекулі етилового спирту і диметилового ефіру – на 2 атоми вуглецю – 6 атомів водню й один кисню. Але формули писали тільки загальні:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  (або навіть  $\text{CH}_3$ ). При такому зображенні багато речовин,

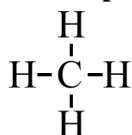
які відрізняються за властивостями, мають однаковий вигляд, однакову формулу. Наприклад, і етиловий спирт, і диметиловий ефір валову формулу мають однакову –  $C_2H_6O$ . Але ж вони відрізняються і за фізичними, і за хімічними, і за біологічними властивостями. Етиловий спирт має температуру кипіння  $78,5^{\circ}C$ , а диметиловий ефір –  $-24,8^{\circ}C$ , тобто за звичайних умов це – газ; спирт реагує з металевим натрієм, а ефір – ні. При не дуже великих дозах етиловий спирт і його суміші з водою діють на людину як тонізуюча речовина і як наркотик; диметиловий ефір у воді взагалі не розчиняється, а при вдиханні його парів у значних концентраціях найбільш реальний результат – летальний.

О.М. Бутлеров висунув і довів припущення про те, що атоми в молекулі не просто тримаються вкупі як завгодно, а в певному порядку, який визначається їх валентністю.

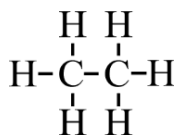
*“Полагая, что каждому химическому атому свойственно лишь определенное и ограниченное количество химической силы (средства), с которой он принимает участие в образовании тела, я назвал бы химическим строением эту химическую связь или способ взаимного соединения атомов в сложные тела”.*

І далі: *“Химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением”.*

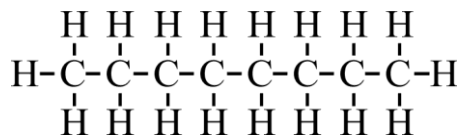
Якщо малювати кожен зв'язок рисою, то, наприклад, метан може мати тільки один вигляд, так що атом карбону чотиривалентний, а кожен з атомів гідрогену – одновалентний.



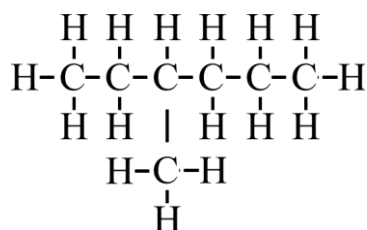
Другим припущенням було усвідомлення того, що атоми карбону можуть з'єднуватися між собою, утворюючи будь-які ланцюги.



етан



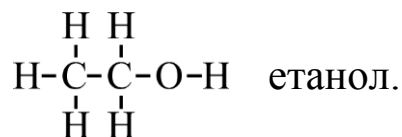
н-октан



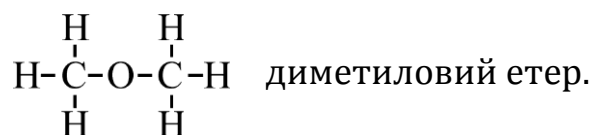
ізооктан



За О.М. Бутлеровим, кожна хімічна сполука має визначену будову, визначену структурну формулу, і навпаки, кожній структурній формулі відповідає лише одна конкретна речовина. Наприклад, якщо ми намалюємо структуру з двох атомів карбону, шести – гідрогену й одного – киснену так, що атоми карбону з'єднані між собою, 5 атомів гідрогену з'єднані з атомами карбону безпосередньо, а один – через киснен, то це буде



Якщо ж при тому ж складі (2 атоми карбону, 6 атомів гідрогену і 1 – киснену) ми зв'яжемо атоми карбону через киснен, то отримаємо



Ці речовини мають однаковий якісний склад (у кожній є С, Н, О), однаковий кількісний склад (у кожній 2 атоми карбону, 6 атомів гідрогену й 1 атом киснену), але різну будову і, відповідно, різні фізичні і хімічні властивості.

#### *Висновок із питання 4.2.2*

Властивості органічної сполуки залежать від природи і кількості атомів, які входять до її складу, а також від порядку з'єднання цих атомів між собою. Порядок з'єднання атомів у молекулі органічної речовини може бути відображений структурною хімічною формулою.

#### **4.2.3. Явище ізомерії**

Речовини, про які щойно йшла мова, – ізомерні одна одній. Отже, ізомерами називаються речовини, які мають однаковий якісний і кількісний склад, але відрізняються хімічною будовою і, відповідно, мають різні хімічні властивості.

Явище ізомерії дуже поширене в органічній хімії. Настільки, що його довелося розділити на 4 типи: структурна ізомерія, геометрична (або цис-, транс-) ізомерія, ізомерія положення функціональної групи та оптична ізомерія. Засвоювати ці типи легше на конкретних прикладах, тому будемо вивчати їх поступово, у міру того, як будуть з'являтися. До речі, ізомерних одна одній речовин може бути не дві, а більше: три, чотири, десять, двадцять; особливо, коли у молекулі багато атомів, та ще й атомів різних елементів.

### Висновок із питання 4.2.3

Ізомерами називаються речовини, які мають однаковий якісний і кількісний склад, але відрізняються хімічною будовою і, відповідно, мають різні хімічні властивості. Чим більша маса органічної речовини, чим більше атомів у її молекулі, тим більше ізомерів вона має.

### 4.2.4. Основи класифікації і номенклатури органічних сполук

Які ж класи органічних сполук існують, як класи відрізняються один від одного і яка відмінність існує всередині кожного класу?

Справа у тому, що органічних сполук дуже багато, декілька мільйонів, і властивості їх дуже розрізняються, як фізичні, так і хімічні. Як же у цій масі розібратися? Як завжди, у випадках, коли явищ або предметів дуже багато: розділити їх на окремі групи, об'єднані якоюсь спільною ознакою. Класифікуємо ж ми, наприклад, рослинну їжу на овочі та фрукти, останні, у свою чергу, на сливи, яблука, груші і т. ін., а яблука – далі на семиренку, антонівку та ін.

При класифікації органічних сполук обрано два підходи: за карбоновим кістяком і за функціональними групами.

За карбоновим кістяком сполуки поділяють на ряди:

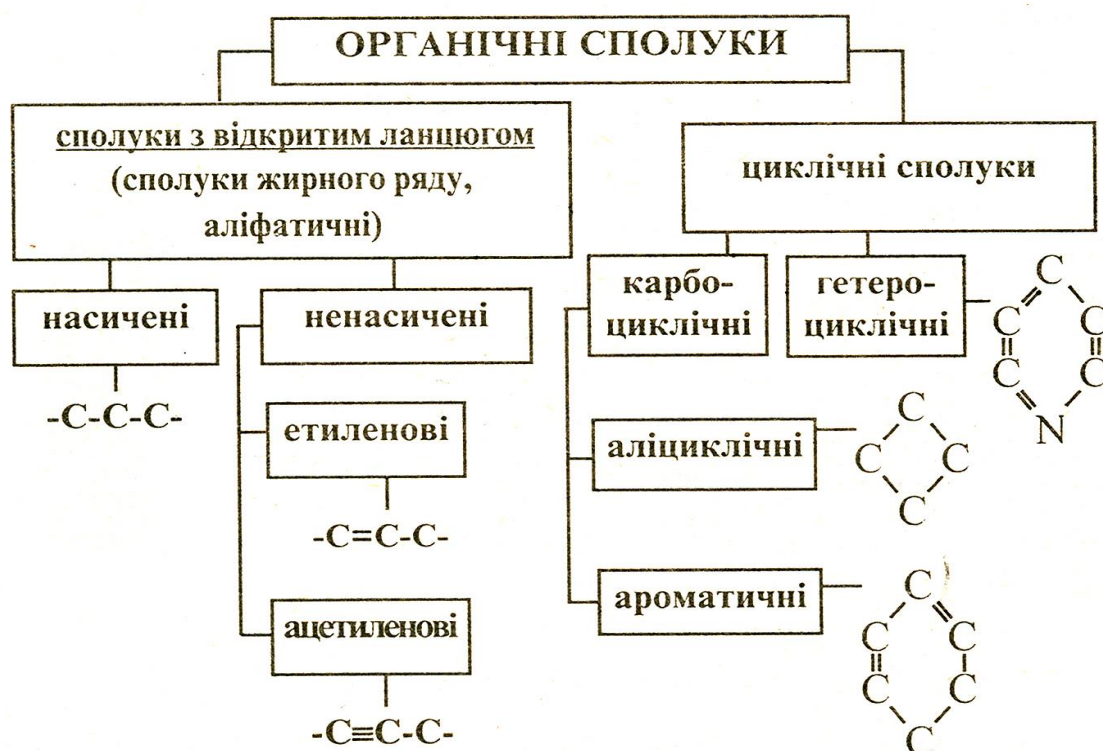
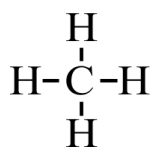


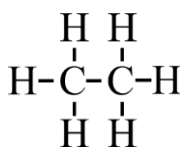
Рис. 4.1. – Розподіл органічних сполук на ряди

Класи ж сполук визначаються функціональною групою. Найпростіші сполуки кожного ряду – це вуглеводні. До класу

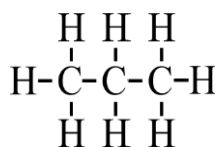
вуглеводнів можуть входити речовини будь-якого ряду, за винятком, зрозуміло, гетероциклічних. Це може бути, наприклад:



метан

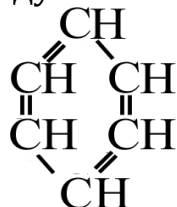


етан

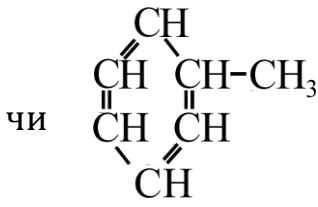


пропан

з ряду насичених або



бензол

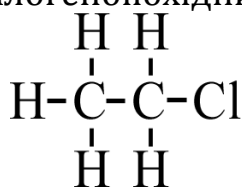


чи

толуол

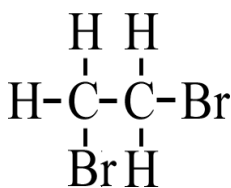
з ряду ароматичних.

Якщо один або декілька атомів гідрогену у вуглеводнях замінено на інші атоми або групи атомів, така сполука буде відноситися, відповідно, до іншого класу. Наприклад, при заміні на галоген – до галогенопохідних:



хлоретан

R - Cl



диброметан

Br - R - Br,

при заміні на гідроксильну групу – до спиртів або фенолів:

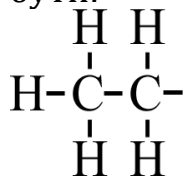
R - OH

Ar - O - H (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH)

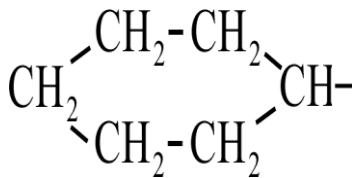
спирти

феноли,

R – загальне позначення неароматичних вуглеводнів, у яких замінено атоми гідрогену; Ar – те саме для ароматичного ряду. Це може бути:

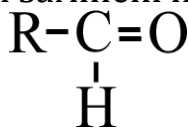


етил



циклогексил і т. д.

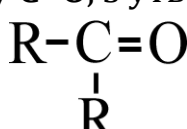
Крім галогенів та гідроксильної групи, атоми гідрогену можуть бути замінені на карбонільну групу C=O, з утворенням



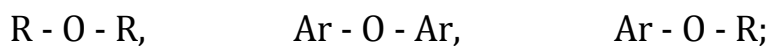
альдегідів

на групу - O - R, з утворенням етерів:

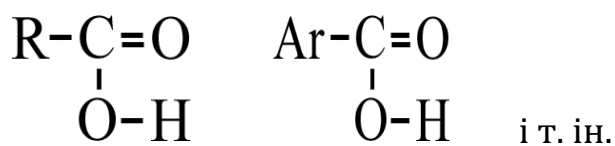
або



кетонів;



на групу  $\begin{array}{c} -C=O \\ | \\ O-H \end{array}$  з утворенням карбонових кислот:



Подібним чином утворюються:

- естери  $\begin{array}{c} R-C=O \\ | \\ O-R \end{array}$  ;
- амідні кислоти  $\begin{array}{c} R-C=O \\ | \\ NH_2 \end{array}$  ;
- нітрили  $R-C \equiv N$ ;
- аміни  $R-NH_2$   $R-NH-R$   $\begin{array}{c} R-N-R \\ | \\ R \end{array}$  ;
- нітросполуки  $R-NO_2$ ,  $Ar-NO_2$ ;
- сульфокислоти  $R-SO_3H$ ,  $Ar-SO_3H$ ;
- пероксидні сполуки  $R-O-O-R$ ,  $R-O-O-H$ ;
- елементоорганічні сполуки  $R-EI$ ,  $R-EI-Cl$ ,  
 $R-EI=O$ ,  $R-EI-O-H$ .

(EI – може бути або будь-який метал, або фосфор, або силіцій, або сульфур і т. д.).

Крім цих, відносно простих сполук, існують речовини, що містять відразу декілька функцій, однакових або різних.

Хіміку, для того щоб уявити собі загальні властивості речовини, достатньо знати, до якого ряду і якого класу вона відноситься і скільки атомів карбону має в молекулі. Що ж таке ряд і що ж таке клас?

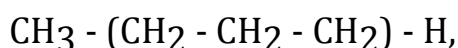
Ряд – це сукупність сполук, що мають однакову будову карбонового кістяка і, отже, мають набір певних спільних властивостей.

Клас – це сукупність сполук, що мають одну і ту ж функціональну групу і, отже, також мають набір певних спільних властивостей.

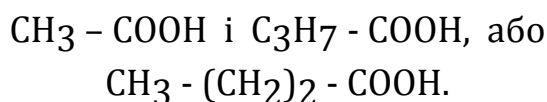
Сполуки одного класу й одного ряду відрізняються між собою на групу  $C_nH_{2n}$ . Такі сполуки мають подібні хімічні властивості, але за фізичними, біологічними і деякими іншими властивостями відрізняються. Власне хімічні властивості теж не тотожні, подібні, але не точна копія. Називають такі сполуки гомологами.

Ряд сполук, що відносяться до одного класу й одного ряду, називається гомологічним рядом.

Усі гомологи мають спільну загальну формулу і відрізняються один від одного на певну кількість груп  $CH_2$ . Скажімо, метан  $CH_4$  і бутан  $C_4H_{10}$ , який можна записати як



відрізняються на 3 групи  $CH_2$ . Те саме з оцтовою і масляною кислотами:



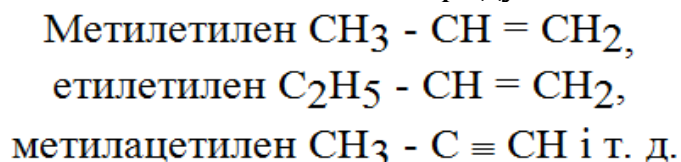
Загальна формула метану і бутану, як і всіх насичених вуглеводнів,  $C_nH_{2n+2}$ , в метану  $n = 1$ , а в бутану  $n = 4$ .

Загальна формула карбонових кислот  $C_nH_{2n+1}COOH$ , в оцтової (етанової) кислоти  $n = 1$ , а в масляної (бутанової)  $n = 3$ .

З класифікацією пов'язана і номенклатура, тобто правила найменування органічних речовин, принципи їх найменування. У наш час найчастіше вживають три номенклатури.

Історично перша з них – це емпірична. Речовини називали за їх походженням, найбільшим застосуванням, за найбільш характерною ознакою або просто за назвою, яка сподобалась першому, хто цю сполуку відкрив, або синтезував. Так з'явилися мурашина кислота і мурашиний спирт, масляна кислота, конго синій та конго червоний і інші. За такими назвами навіть кваліфікований хімік може не зрозуміти, про що йде мова.

Тому була запропонована раціональна номенклатура – речовини називали за першим членом гомологічного ряду.



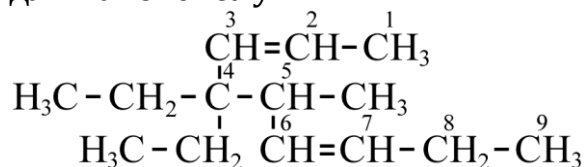
Система викликала багато плутанини, бо для дещо складніших сполук вимагала користуватися різними неоднозначними префіксами: ізо-, втор.-, трет.-, нео- і масою інших.

Найбільш послідовною і зрозумілою є систематична номенклатура, запропонована ще у 1892 р. і доповнена на конгресі

хіміків у 1957 р.; – так звана Женевсько-Льєзька. Відповідно до цієї номенклатури, у кожній сполуці слід шукати найдовший карбоновий ланцюг і нумерувати його, починаючи з того кінця, де є розгалуження або замісники. Коренем назви треба обирати назву вуглеводню з відповідною цьому найдовшому ланцюгу кількістю атомів карбону. Решта груп, у тому числі карбоновмісні, розглядаються як замісники біля карбону з відповідним номером.

Наприклад, сполука  $\text{CH}_3 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$  в емпіричній номенклатурі називалася б як один із ізопентанів, у раціональній – це необутан, в Женевській – 2,2-диметилбутан.

А, наприклад, для такої сполуки:



і емпірична, і раціональна номенклатура підібрати задовільної назви не в змозі. Так що точно назвати її можна тільки за систематичною. Корінь у нас – нона (від вуглеводню, який має 9 атомів карбону, нонану). Які замісники можна знайти? Починаємо з найменшого – метилу. Такий замісник тільки один, біля п'ятого атома карбону. Етильних груп дві, обидві – біля четвертого атому карбону. Подвійні зв'язки позначаються суфіксом «єн», їх теж два – біля другого і шостого атомів карбону основного ланцюга. Отже, виходить:

5-метил-4,4-діетилнонадієн-2,6. «Ді» означає два.

Приклади у цьому розділі наведено тільки для ілюстрації принципів номенклатури. Повністю вона засвоюється після розгляду конкретних розділів, конкретних класів речовин.

#### *Висновок із питання 4.2.4*

Для класифікації органічних сполук обрано два підходи: сполуки розрізняють за типом карбонового кістяка та за типом функціональної групи. Ряд сполук, що відносяться до одного класу й одного ряду, називається гомологічним рядом. Крім відносно простих органічних речовин, існують сполуки, які містять декілька однакових або різних функцій і, відповідно, можуть одночасно належати до декількох класів. Найбільш вдала номенклатура органічних сполук базується на кількості та порядку з'єднання атомів карбону у кістяку молекули і враховує функціональні групи, позначаючи їх умовними закінченнями і цифрами, що вказують на місце групи в молекулі.

### *Висновок із теми 4.2*

Найбільша кількість горючих речовин – речовини органічні, вивченням яких займається спеціальна наука – органічна хімія. Властивості органічної сполуки залежать від природи і кількості атомів у її молекулі і від порядку з'єднання цих атомів. Речовини, які мають однаковий кількісний та якісний склад, але відрізняються хімічною будовою, тобто порядком зв'язку атомів між собою, називаються ізомерами. Найбільш вдалі хімічні назви – номенклатура органічних сполук – базуються на підрахунку кількості атомів карбону в головному ланцюзі і позначенні кількості і місця замісників, у тому числі функціональних груп.

### *Контрольні питання до теми 4.2*

1. Який хімічний елемент майже обов'язково входить до складу органічних сполук?
2. Від чого залежать властивості органічних сполук?
3. Які речовини називаються ізомерами?
4. Які два принципи покладено в основу класифікації органічних сполук?
5. Що таке ряд органічних сполук?
6. Що таке клас органічних сполук?
7. Які сполуки називаються гомологами?
8. Яке слово обирається коренем назви органічної сполуки згідно з систематичною (Женевсько-Льєзькою) номенклатурою?

### *Література для поглибленого вивчення матеріалу даної теми*

1. Бутлеров А.М. Сочинения. М: - Издательство АН СССР, 1953. – Т. 1. – 568 с.
2. Демидов П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П. Горение и свойства горючих веществ: Учебное пособие. – М.: Химия, 1981. – 272 с.
3. Петров А.А., Бальян Х.В., Троценко А.Г. Органическая химия: Учебник. – М.: Высшая школа, 2002. – 564 с.
4. Писаренко А.П., Хавин З.Я. Курс органической химии: Учебник. – М.: Высшая школа, 1985. – 527 с.
5. Г.І. Єлагін, М.Г. Шкарабура, М.А. Кришталь, О.М. Тищенко. Основи теорії розвитку та припинення горіння. – Черкаси 2001 – 447 с.

## Тема 4.3. Властивості та пожежна небезпека вуглеводнів

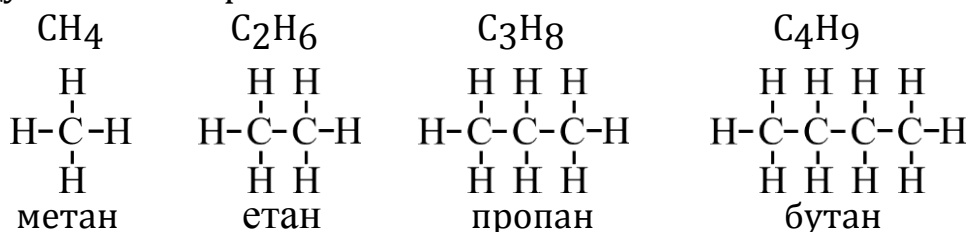
### 4.3.1. Насичені вуглеводні: гомологія, номенклатура, властивості, пожежна небезпечність, застосування

Як вже говорилося і як випливає з назви, вуглеводні – це сполуки, що складаються тільки з карбону та гідрогену. Згідно із будовою карбонного кістяка, вони можуть бути ациклічними, тобто нециклічними, і циклічними. Крім того, чотиривалентний карбон може використовувати на зв'язок зі своїм сусідом – карбоном – як одну валентність, так і дві, і три. Найпростіший випадок, коли на зв'язок із сусідом – карбоном – витрачається тільки одна валентність і ланцюг – незамкнений. Вуглеводні з такою будовою називають насиченими, або алканами, або парафінами.

#### 4.3.1.1. Визначення, номенклатура та ізомерія

Насиченими вуглеводнями (алканами, парафінами) називають такі сполуки карбону з гідрогеном, у молекулах яких кожен атом карбону витрачає на з'єднання із сусіднім атомом карбону не більше однієї валентності. Решта валентностей атома карбону витрачається на зв'язок із іншими атомами карбону або атомами гідрогену.

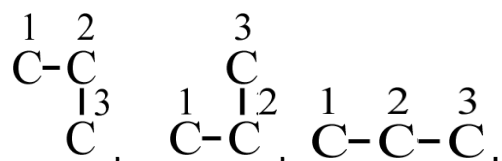
Насичені вуглеводні утворюють гомологічний ряд із загальною формулою  $C_nH_{2n+2}$ . Родоначальником ряду є метан. Перші 4 члени ряду мають емпіричні назви:



Починаючи з п'ятого, їх назви походять від назв грецьких числівників із додаванням суфікса «ан»: пентан, гексан, октан, нонан, декан, ундекан, додекан, тридекан, тетрадекан, пентадекан і т. д.

Нонан у цьому ряді – виняток, його назва походить не від грецького, а від латинського числівника.

Вуглеводні з числом атомів карбону  $n = 1, 2$  чи  $3$  можуть існувати тільки у вигляді одного ізомеру. При будь-якому розташуванні ланцюга із трьох атомів карбону все одно будемо мати послідовність 1-2-3:



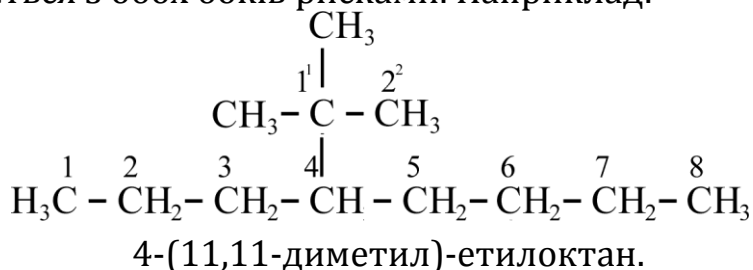
Починаючи з четвертого члена гомологічного ряду, ми вже маємо явище ізомерії карбонного кістяку:





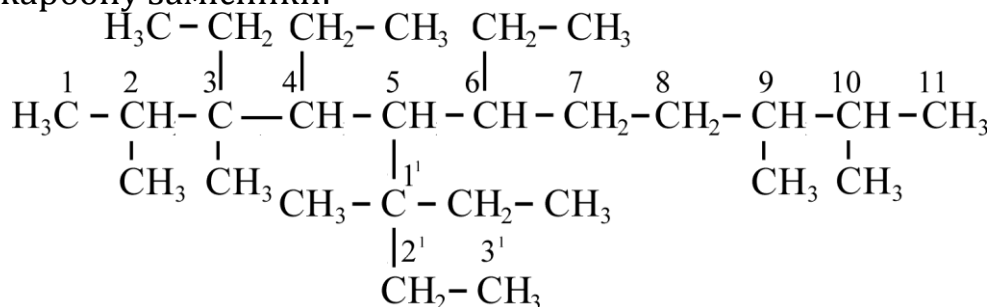


Якщо замісник теж має розгалуження, потрібно нумерувати атоми карбону в заміснику, починаючи з місця приєднання замісника до основного ланцюга і відшукуючи в заміснику найдовший ланцюг. Замісники в заміснику нумеруються цифрами зі штрихом. Якщо і цей другий замісник розгалужений, використовують цифри з двома штрихами і т. д. У назві все, що відноситься до замісника, береться в дужки і виділяється з обох боків рисками. Наприклад:



Дуже легко у цій номенклатурі виконується «зворотне» завдання – за назвою будується структурна формула.

Наприклад, за назвою 2,3,9,10-тетраметил-3,4,6-триетил-5-(11-метил-11-етил)-пропілундекан треба побудувати структурну формулу. Будуємо основний ланцюг і розставляємо біля потрібних атомів карбону замісники:



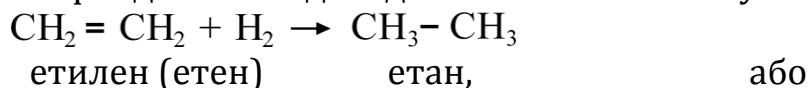
Як видно з наведених прикладів, не всі атоми карбону в молекулі однакові. Кінцеві атоми зв'язані лише з одним атомом карбону, решта зв'язків витрачені на атоми гідрогену. Інші, такі як сьомий або восьмий в останній формулі, – з двома атомами карбону. Деякі, як четвертий, п'ятий, дев'ятий, десятий, – з трьома. А є й такі атоми карбону, що зв'язані одночасно з чотирма іншими атомами карбону, такі як третій або 1<sup>1</sup> з останньої формули.

Відповідно, ці атоми називаються первинними, вторинними, третинними або четвертинними. Більше не буває.

#### 4.3.1.2. Одержання насичених вуглеводнів

Ці вуглеводні переважно отримують перегонкою зрідженого природного газу або нафти, просто виділяючи із суміші.

Із синтетичних методів пізнавально важливим є метод гідрогенізації, тобто приєднання водню до ненасичених сполук:







50 тис. кДж/кг. Це робить їх дуже привабливими для застосування як паливо, особливо там, де має значення маса запасу палива, тобто для двигунів усіх типів транспорту. Але, з іншого боку, виділення при горінні такої великої кількості тепла робить насичені вуглеводні дуже небезпечними у пожежному відношенні.

#### **4.3.1.5. Окремі представники та їх застосування**

Найбільш поширений і найбільш відомий із насичених вуглеводнів – перший член цього ряду – метан ( $\text{CH}_4$ ). Це – основний компонент природного газу, який широко використовується в побуті. Метан безперервно утворюється в природі за рахунок анаеробного, тобто безповітряного, розкладу рослинних залишків деякими видами мікроорганізмів. Тому він часто виділяється з дна болота (болотний газ) або в шахтах та рудниках (рудничний газ). В останньому випадку він утворює з повітрям, яке подається в шахту, вибухонебезпечні суміші і є причиною дуже багатьох важких аварій на шахтах та рудниках.

Крім використання як паливо, метан є сировиною для багатьох хімічних виробництв – із нього отримують хлороформ, чотирихлористий вуглець, нітрометан, тетранітрометан, високоякісну сажу для наповнення гуми, ацетилен і багато чого іншого.

Велике застосування знаходять і гомологи метану. Етан, пропан, бутан, ізобутан і інші теж входять до складу природного газу і нафти; пропан-бутанова фракція – головна частина балонного газу. Рідкі і розчинені в них тверді насичені вуглеводні входять до складу палива для двигунів:

- у бензині це переважно гомологи метану – з  $\text{C}_4$  -  $\text{C}_{12}$ ,
- у гасі – з  $\text{C}_9$  -  $\text{C}_{16}$ ,
- у дизпаливі – з  $\text{C}_{15}$  -  $\text{C}_{25}$ ,
- у мастильних маслах – з  $\text{C}_{20}$  -  $\text{C}_{70}$ .

Еталоном бензину з октановим числом 100 є 2,2,4-триметилпентан, який спрощено називають ізооктан.

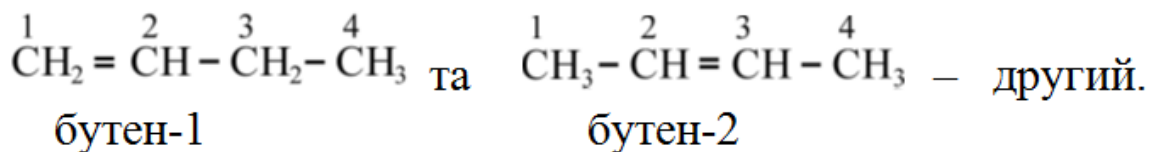
Із гомологів метану хіміки-синтетички також виробляють багато корисних продуктів: дихлоретан, тетрачлоретан, алкансульфо кислоти (миючі засоби) й інше.

Таким чином, зустрінатися з насиченими вуглеводнями людині доводиться досить часто, і, на жаль, пожежі за участю цих сполук – річ далеко не рідкісна. Отже, запобігати їх горінню і гасити це горіння доводиться досить часто.

#### *Висновок із питання 4.3.1*

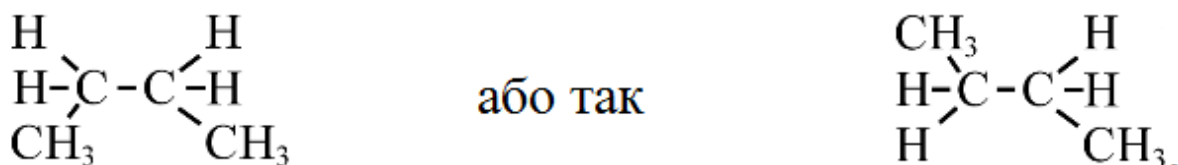


ілюструє перший вид ізомерії олефінів, а різниця між



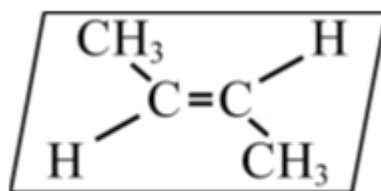
Ці два види ізомерії зрозумілі без особливих пояснень.

Третій – вимагає просторового мислення. Третій – це так звана геометрична, або цис-транс ізомерія. Що це таке? Справа у тому, що простий одинарний зв'язок дозволяє атомам обертатися навколо зв'язку, тому н-бутан, наприклад, можна зображати так:



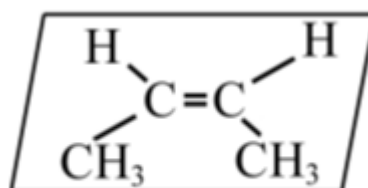
Все одно буде н-бутан. У суміші молекул бутану кожна мить перебуває однакова кількість так званих конформацій молекул, тобто молекул із різним просторовим положенням атомів; і ці конформації миттєво і практично без витрат енергії переходять одна в іншу.

Інша справа, коли з'являється подвійний зв'язок. На відміну від простого, який реалізується по лінії, що з'єднує центри атомів, подвійний реалізується у площині:



транс-

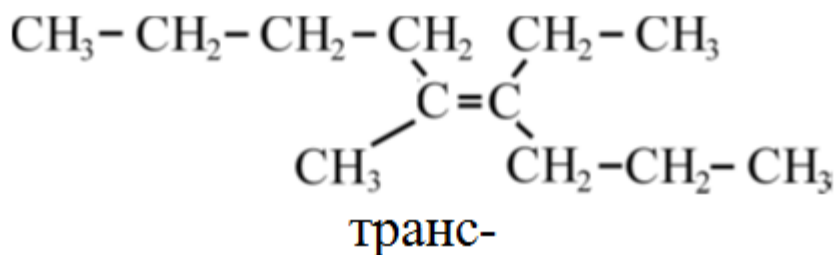
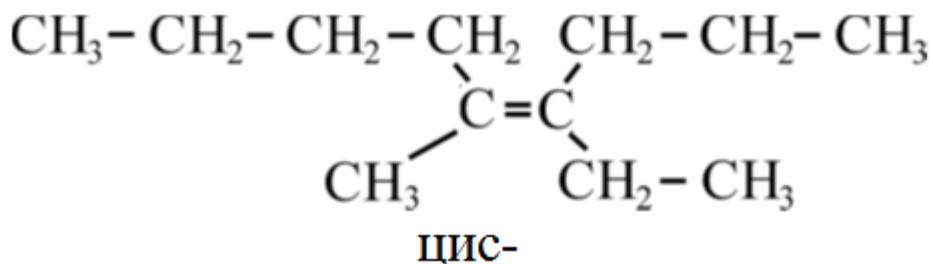
Тут, для того щоб атоми повернути один відносно другого, треба один зв'язок розірвати. Структура, що намальована, транс-структура, сама по собі в іншу, цис-структуру, яка намальована нижче, не переходить



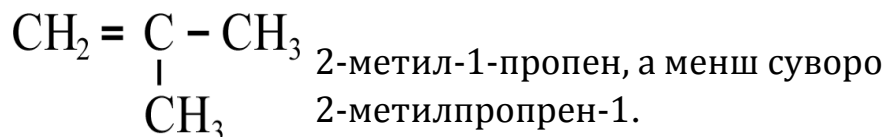
цис-



Ці структури відрізняються тим, що в другому випадку, у випадку цис-бутену-2, атоми гідрогену лежать із одного боку подвійних зв'язків, а метильні групи – з іншого. У першому ж випадку, у випадку транс-бутену-2, з одного боку – гідроген і метильна група і з іншого – гідроген і метильна група. Взагалі, цис-структура – це олефінові вуглеводні, які містять найменші замісники при атомах, зв'язаних подвійним зв'язком, із одного боку подвійного зв'язку, а транс-структура – це олефінові сполуки, які містять ці найменші замісники по різні боки від подвійного зв'язку:



Загальні правила номенклатури етиленових сполук – ті самі, що й насичених. Треба відшукати найдовший ланцюг, причому бажано, щоб цей ланцюг включав подвійний зв'язок, навіть якщо він і не найдовший. Потім треба нумерувати атоми карбону, намагаючись при цьому зробити так, щоб сума цифр при атомах, що мають замісники, була найменшою. Положення подвійного зв'язку дають цифрою атому карбону, після якого стоїть подвійний зв'язок. Цю цифру можна ставити після закінчення, після «ен», але більш суворо перед назвою ланцюгу:



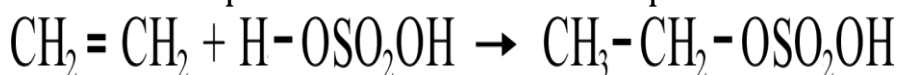
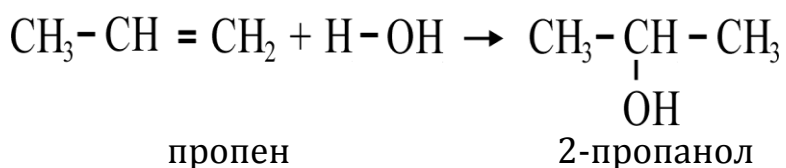
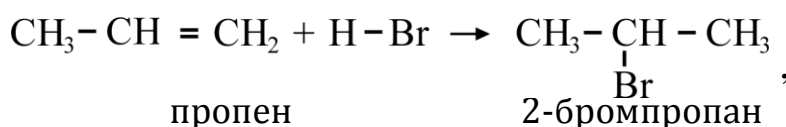
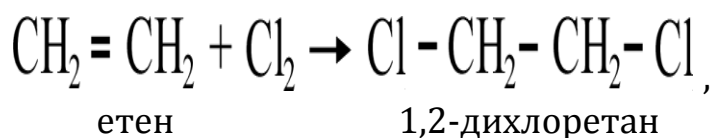
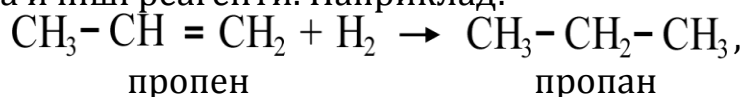
Приклад більш складної сполуки:



зростає температура плавлення, температура кипіння і густина. Остання трохи більша, ніж в алканів, але не більша одиниці. Зменшуються, порівняно з насиченими, теплота згорання, температура займання і температура самозаймання. Максимальний тиск вибуху і швидкість поширення полум'я збільшуються.

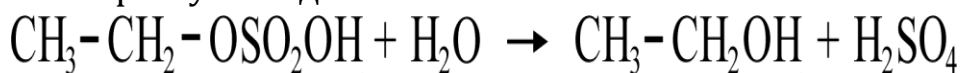
#### 4.3.2.3. Хімічні властивості

Крім реакцій заміщення, властивих алканам, алкени здатні брати участь у реакціях приєднання. Приєднуватися, розриваючи один з етиленових зв'язків здатні: водень, галогеноводні, вода, сульфатна кислота й інші реагенти. Наприклад:



етен    сульфатна кислота    етилсульфатна кислота

До речі, саме через проміжне утворення етилсульфатної кислоти в одному з промислових способів отримують синтетичний етиловий спирт. Етилен досить легко приєднує сульфатну кислоту, а етилсульфатна кислота, що при цьому утворюється, у свою чергу в м'яких умовах реагує з водою:

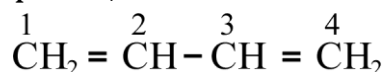


етилсульфатна кислота етанол

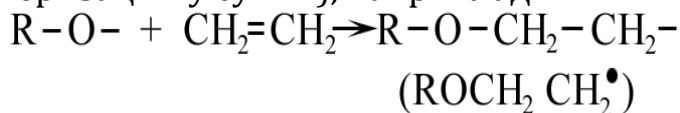
В результаті отримують спирт, придатний, наприклад, для виготовлення синтетичного каучуку; але пити його майже неможливо, крім того небезпечно.

Найбільш значною реакцією етиленових вуглеводнів є їх здатність полімеризуватися, тобто з'єднувати велику кількість молекул в одну, дуже довгу. Так утворюються поліетилен, поліпропілен і багато інших полі-

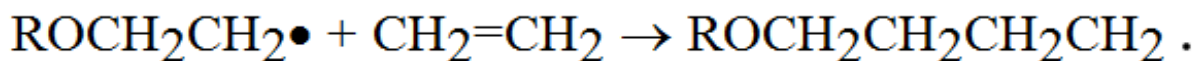
Деякі сполуки з двома подвійними зв'язками, такі як 1,3-бутадієн (дивініл), дають при полімеризації синтетичний каучук.



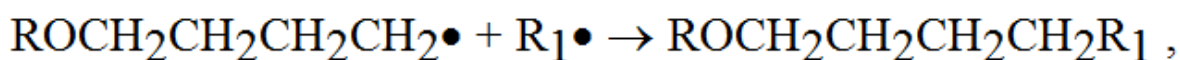
Реакції полімеризації проходять за ланцюговим механізмом. Спочатку активна частинка, наприклад, радикал із ініціатора, розбиває подвійний зв'язок (ініціатор – спеціальна речовина, яка вводиться в полімеризаційну суміш), наприклад:



Радикал, який утворився, як і той, що розбив подвійний зв'язок, теж має неспарений електрон, вільну валентність. Цей неспарений електрон так само шукає собі пару, і тому вільний радикал розбиває новий подвійний зв'язок:

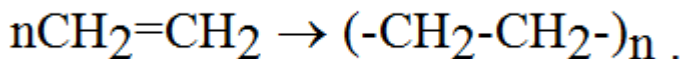


Але тепер знов утворився вільний радикал, який знов має неспарений електрон і шукає слабкий зв'язок. Такий акт приєднання все нових і нових фрагментів продовжується, аж поки не зустрінуться два вільних радикали:



або, частіше, не відбудеться зустріч такого макрорадикалу з інгібітором.

Всі ці реакції проходять практично миттєво, час існування вільного радикала  $10^{-12}$ - $10^{-13}$  сек. У результаті через короткий час із мономеру (моно – один, мер – ланка) утворюється полімер (полі – багато). У складі молекули полімеру – сотні тисяч мономерних ланок. У загальному вигляді реакцію полімеризації записують таким чином, наприклад, для етилену:



У суміші з повітрям всі етиленові вуглеводні горять з утворенням  $\text{CO}_2$  та води. Оскільки карбону у відсотковому відношенні тут трохи більше, ніж в алканах, горять алкени більш яскравим полум'ям. Теплота згорання кожного алкена на 200-600 кДж/кг менша, ніж для відповідних алканів, але ця різниця малосуттєва: 200 або 600 кДж на фоні п'ятдесяти тисяч мало помітні. Таким чином, у відношенні пожежної небезпечності ці сполуки дуже близькі, хоча етиленові становлять додаткову небезпеку через їх хімічну активність.

#### 4.3.2.4. Окремі представники та їх застосування

Найбільш відомі з моноетенових сполук – етилен і пропилен. З етилену отримують синтетичний спирт, поліетиленові плівки, труби, конструкційні матеріали. Із пропілену – плівки, конструкційні матеріали, полімер для штучних килимів – винісін. Крім того, обидва мономері є базою для синтезу великої кількості іншої хімічної продукції: етилен- і пропіленгліколів – основи тосолів; галогенопохідних, що використовуються як розчинники й антипірени, й інше. Сполуки з двома подвійними зв'язками – дивиніл, хлоропрен, ізопрен – основа синтетичних каучуків.

Таким чином, ненасичені вуглеводні використовуються не менш активно, ніж алкани, і тому горять і вибухають теж досить часто.

#### *Висновок із питання 4.3.2*

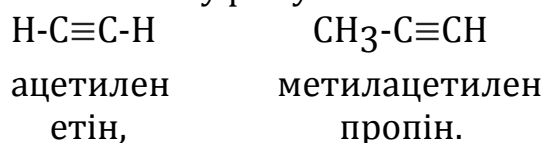
Олефінові вуглеводні – це сполуки, що складаються з карбону та гідрогену і мають один або декілька подвійних зв'язків. Для олефінових вуглеводнів можливі три види ізомерії: ізомерія карбонного кістяку, ізомерія положення функціональної групи та цистранс ізомерія. Олефіни широко використовуються при виготовленні полімерних матеріалів і як проміжні сполуки для отримання інших речовин. У хімічному відношенні вони проявляють високу активність, вступаючи у численні реакції приєднання і полімеризації, а також реакції окиснення і горіння. Особливої уваги пожежників вимагають можливість вибуху і горіння сумішей ненасичених вуглеводнів із галогенами, галогеноводнем, киснем та озоном. Крім того, не треба допускати безконтрольного контакту олефінів із каталізаторами полімеризації, як радикальної, так і йонної.

### 4.3.3. Ацетиленові вуглеводні

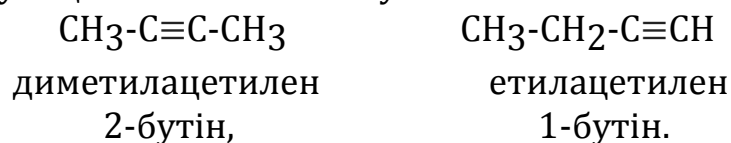
#### 4.3.3.1. Номенклатура, ізомерія, одержання

Випадки, розглянуті в попередніх розділах, стосувалися вуглеводнів, у яких атоми карбону зв'язані один з одним простим одинарним або подвійним зв'язком. Як виявилось, цей зв'язок може бути і потрійним. Потрійний зв'язок між атомами вуглецю мають ацетилен  $\text{C}\equiv\text{C}\text{H}$  та його гомологи. Їх загальна формула  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ .

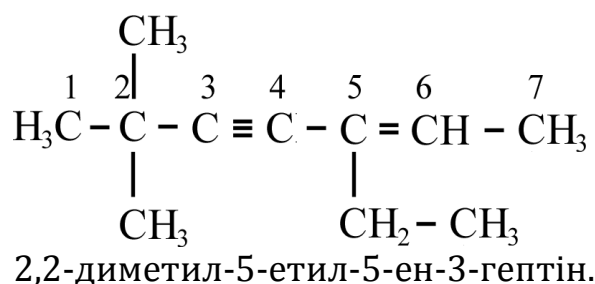
За раціональною номенклатурою назви таких вуглеводнів походять від ацетилену: метилацетилен, диметилацетилен, етилацетилен і т. ін. За систематичною – вони походять від назви відповідного алкану, із заміною суфіксу -ан на -ін:



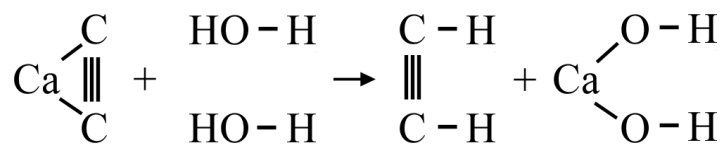
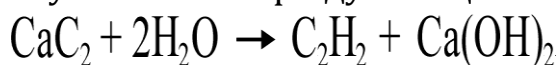
Ізомерія в цьому випадку можлива тільки для вуглеводнів із числом атомів карбону 4 і більше. Це – вже знайома нам ізомерія положення функціонального зв'язку:



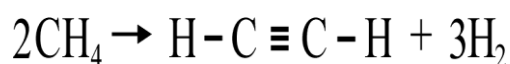
Починаючи з C<sub>5</sub>, можлива й ізомерія карбонного кістяку. Цистранс ізомерів ацетиленові вуглеводні не дають, оскільки біля кожного атома карбону з потрійним зв'язком можливий тільки один замісник. Відповідно до загальних правил номенклатури вважається, що -ен – простіший, ніж -ін, тому він повинен називатися раніше, відразу за вуглеводневими замісниками, а -ін - вже після нього.



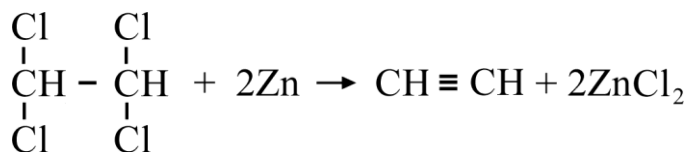
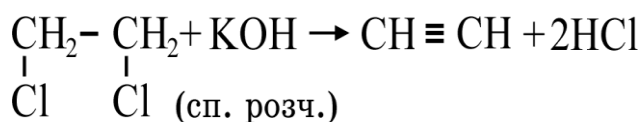
Сам ацетилен отримують або з карбиду кальцію:



або піролізом природних газів, насамперед метану:



Деяке значення для одержання ацетилену і його гомологів має і спосіб, пов'язаний із відщепленням галогенів або гідрогенгалогену від відповідних дігалоїдних алкілів:



#### 4.3.3.2. Фізичні властивості

Між фізичними властивостями алканів і алкенів, з одного боку, й алкінів, з іншого, є деяка відмінність. Якщо бутан, ізобутан і всі

бутилені за нормальних умов – гази, то бутін-1 має температуру кипіння (+8,5) °С, а бутін-2 – ще вищу (+27 °С). Густина алкінів теж більша, ніж в алканів і алкенів, але все одно менша густини води. У воді вони розчиняються погано, хоча і трохи краще, ніж решта вуглеводнів, ацетилен здатен давати 1 %-і водні розчини.

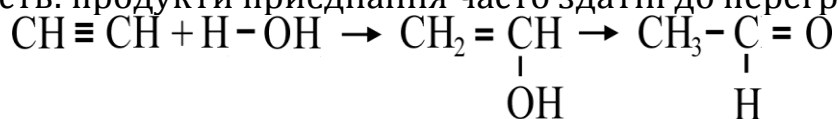
Взагалі, на практиці справу доводиться мати тільки з самим ацетиленом, бо його гомологи – екзотика, з якою працюють тільки спеціалісти відповідної галузі. Тому всі приклади далі даються саме для ацетилену.

При спалюванні ацетилену досягається дуже висока температура, до 4000 °С (це в суміші з киснем, у суміші з повітрям трохи менша). Теплота згорання – 57960 кДж/м<sup>3</sup>, або 64620 кДж/кг. Температура samozагорання 335 °С, тобто нижча, ніж для бутану та бутиленів, і тим більше для метану, етану, етиленів. Дуже високим є тиск вибуху – до 930 кПа.

#### 4.3.3.3. Хімічні властивості

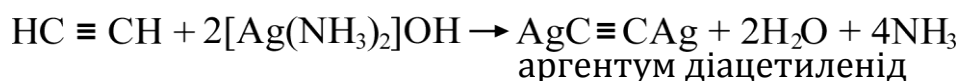
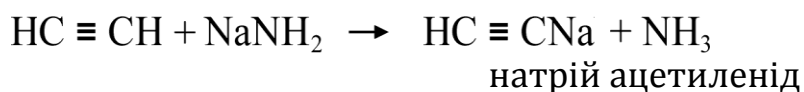
Для ацетиленових вуглеводнів характерні два типи реакцій: приєднання за кратними зв'язками і заміщення ацетиленового гідрогену.

Реакції приєднання в даному випадку, по суті, такі ж, як і для етиленових вуглеводнів, але проходять повільніше і мають деяку особливість: продукти приєднання часто здатні до перегрупувань:



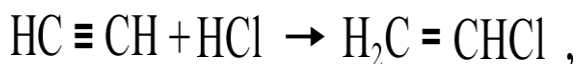
виніловий спирт етаналь  
(не виділений).

У реакціях заміщення ацетилені проявляють властивості слабких кислот:



#### 4.3.3.4. Окремі представники та їх використання

Серйозне значення з ацетиленових вуглеводнів має лише сам ацетилен. Крім відомого ацетиленового зварювання, він широко використовується як проміжна сполука для отримання винілхлориду:



а також ацетатного альдегіду, полівинілового спирту, полівинілацетату, акрилонітрильного та інших синтетичних волокон, сировини для каучуків і багато чого іншого.

Поводитись із ацетиленом треба дуже обережно. При підвищеному (більше 196 кПа) тиску, а також у твердому і рідкому стані він вибухає від удару і раптового нагріву, розкладаючись із виділенням великої кількості тепла. Реагуючи з солями аргентуму, купруму, меркурію, утворює нестійкі вибухонебезпечні ацетиленіди. Зберігають ацетилен, розчиненим в ацетоні, у балонах, заповнених твердим пористим сорбентом.

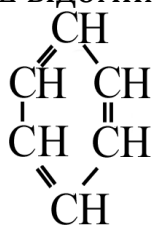
#### *Висновок із питання 4.3.3*

Ацетиленові вуглеводні складаються з карбону і гідрогену і мають один або декілька потрійних зв'язків. Для ацетиленових вуглеводнів можливі два види ізомерії: ізомерія карбонного кістяку та ізомерія положення потрійного зв'язку. Ацетилен знаходить широке використання як високотермічне паливо і як відносно дешева сировина для отримання великої кількості цінних синтетичних продуктів. У хімічному відношенні – дуже активний: вступає у реакції приєднання, полімеризації, заміщення «ацетиленового» атому гідрогену, окиснення (горіння) і розкладу. Особливої уваги пожежників вимагає можливість вибухового розкладу ацетилену, викликаного різким нагрівом або ударом, а також можливість утворення дуже небезпечних ацетиленідів.

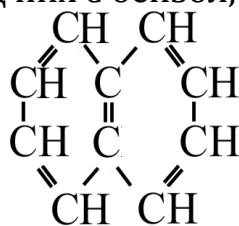
### **4.3.4. Ароматичні вуглеводні**

#### **4.3.4.1. Номенклатура, ізомерія, одержання**

До ароматичних вуглеводнів відносяться сполуки із специфічною замкненою системою спряжених подвійних зв'язків. Найбільш відомими серед них є бензол, нафталін і їх гомологи.



бензол,

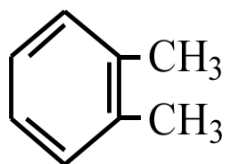


нафталін

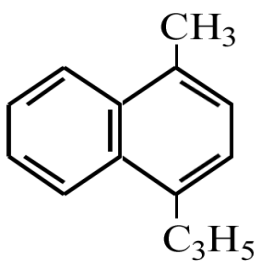
Загальна формула бензольних вуглеводнів –  $C_6H_{6-m}R_m$ , нафталінових –  $C_{10}H_{8-m}R_m$ .

Назви ароматичних вуглеводнів будують, називаючи замісники у ядрі та їх положення, і закінчуючи кореневою ароматичною сполукою (бензол, нафталін, антрацен чи ін.), наприклад:



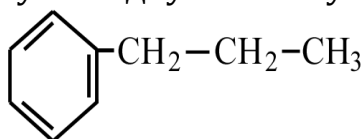


диметилбензол,

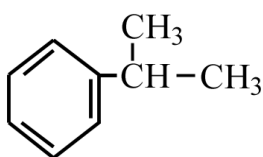


метилетилнафталін.

Ізомерія тут можлива тільки для гомологів. В ароматичному ряді існують два пов'язаних між собою види ізомерії. Перший вже обговорювався раніше, це – ізомерія будови карбонного кістяку, в даному випадку – кістяку замісника:



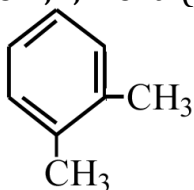
пропілбензол,



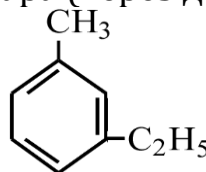
ізопропілбензол

(1<sup>1</sup>-метил)етилбензол.

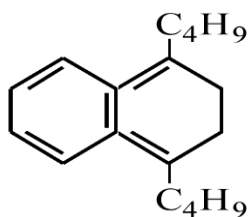
Другий вид розглянемо докладніше. Він називається ізомерія взаємного положення замісників. Ці положення позначаються як орто (поряд), або 1,2; мета (через один), або 1,3; пара (через два), або 1,4.



о-диметилбензол  
(1,2-диметилбензол)

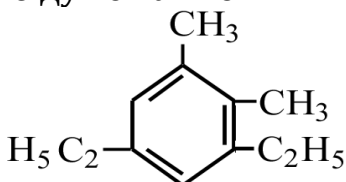


м-метилетил-бензол  
(1-метил-3-етилбензол)



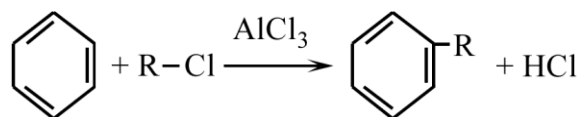
п-дибутилнафталін  
(1,4-дибутилнафталін)

Краще користуватися не літерами о-, м-, п-, а цифрами, оскільки, наприклад, 1,2-диметил-3,5-діетилбензол із застосуванням літерних позначень назвати було б дуже важко.



При позначенні цифрами їх краще ставити, починаючи з найменшого замісника – з метилу, якщо він, зрозуміло, є.

Отримують ароматичні сполуки переважно з нафти та кам'яновугільної смоли. Синтетичні методи (з ацетилену або ароматизацією насичених сполук) мають набагато менше значення. Гомологи бензолу й іншої ароматики дуже зручно отримувати за реакцією Фріделя-Крафтса:

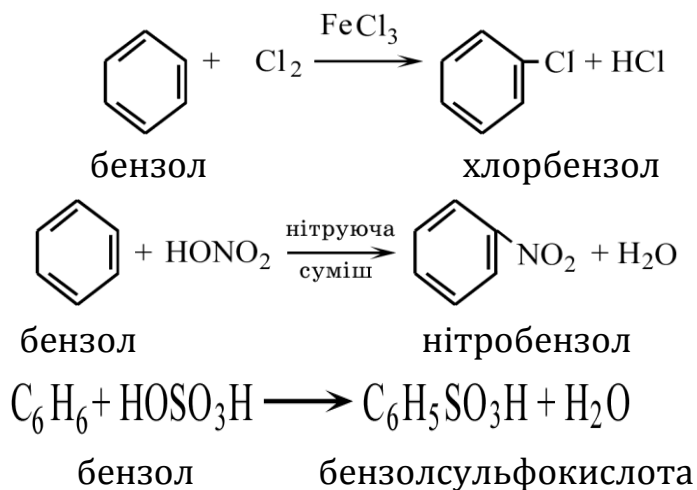


#### 4.3.4.2. Фізичні властивості

Звичайно ароматичні сполуки – рідини, рідше – тверді речовини. Вони мають сильний специфічний запах, якому, власне, і зобов'язані назвою. Температура кипіння бензолу – 80,1 °С, тобто вища, ніж температура кипіння його аліфатичного аналогу – гексану (68,7 °С). У гомологах кожна група - CH<sub>2</sub> - підвищує температуру кипіння приблизно на 30 °С. У воді ароматичні вуглеводні розчиняються мало. Густина бензолу – 0,879 г/см<sup>3</sup>, густина гомологів майже така ж сама (трохи менша). Горіння ароматичних сполук супроводжується утворенням великої кількості кіптяви. Теплота згорання бензолу 3169,4 кДж/моль, або 40576 кДж/кг, що менше, ніж теплота згорання ацетилену (64620 кДж/кг), етилену чи метану (49500 кДж/кг). Температура самозагорання 560 °С, температура спалаху – (-11 °С), що вказує на значну небезпечність речовини, яка може зайнятися навіть при температурах, нижчих 0 °С.

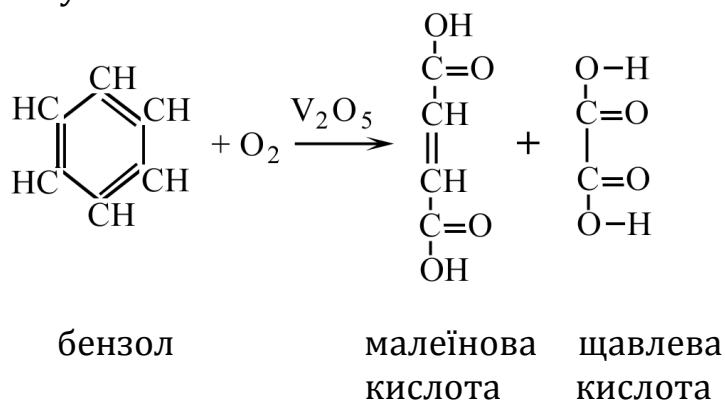
#### 4.3.4.3. Хімічні властивості

Внаслідок особливої будови бензольного ядра, ароматичні сполуки більше схильні не до реакцій приєднання, а до реакцій заміщення:





Сильніші окисники можуть розривати бензольне кільце. Так, окиснення бензолу киснем повітря на ванадієвому каталізаторі дає малеїнову та щавлеву кислоти.



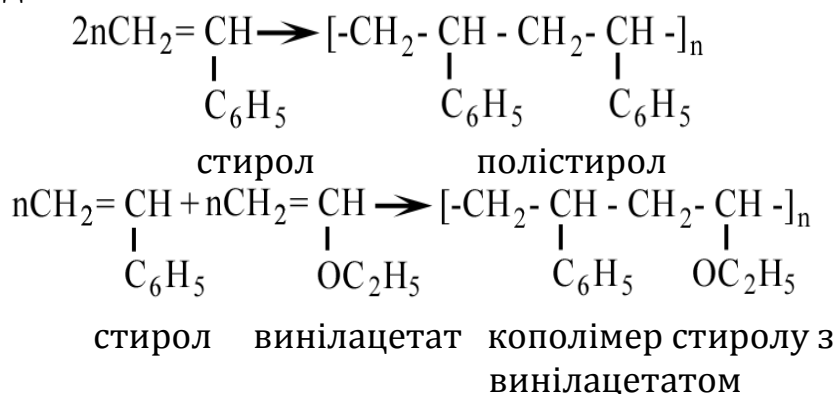
#### 4.3.4.4. Окремі представники та їх застосування

Найголовнішим представником ароматичних вуглеводнів є бензол. У хімічній промисловості він застосовується дуже широко: як напівпродукт для отримання барвників; ліків (наприклад, аспірину); стиролу і, далі, полістиролу та бутадієнстирольних каучуків; капрону; фенолу й ін.

Метилбензол (толуол) найголовніше застосування знаходить як напівпродукт для виробництва вибухових речовин (тринітротолуол і подібні), а також хлористого бензилу  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ , який, у свою чергу, використовується в анілінобарвниковій, парфумерній і інших галузях промисловості.

Кумол (ізопропілбензол)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  потрібен майже виключно для гідропероксиду кумолу, який, крім виробництва фенолу та ацетону, використовується також як ініціатор процесів радикальної полімеризації.

Стирол  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$  – це сполука, яка містить у боковому ланцюзі подвійний зв'язок, здатна до реакцій полімеризації і співполімеризації, утворюючи при цьому полістирол або інші полімерні похідні.



Знаходять своє застосування і багатоядерні ароматичні сполуки. Але це тверді речовини або дуже висококиплячі рідини, і в пожежному

відношенні вони не так небезпечні, як бензол та його найближчі гомологи.

#### *Висновок із питання 4.3.3.4*

Ароматичні сполуки – це сполуки, що містять як мінімум одне ароматичне ядро з атомів карбону, з'єднаних між собою особливою системою зв'язків, які умовно вважають поперемінно одинарними та подвійними. Для ароматичних вуглеводнів властиві два види ізомерії: положення замісників і будови карбонного кістяка замісників. Використовуються ці вуглеводні здебільшого як напівпродукти в хімічній промисловості; здатні, переважно, до реакцій заміщення. У пожежному відношенні особливої уваги вимагають нижчі представники гомологічного ряду: бензол, толуол, ксилоли.

### **4.3.5. Нафта, її добування, властивості, застосування**

#### **4.3.5.1. Загальні відомості**

Нафта в наш час є головним джерелом для виробництва палива до всіх двигунів внутрішнього згорання, як карбюраторних, так і дизельних; а також головним джерелом сировини для хімічної промисловості. Нафта – викопна речовина, найбільші запаси якої знайдено в Малій Азії (Ірак, Іран, Кувейт), у Росії (Західний Сибір), Сполучених Штатах Америки (штат Техас). Мають поки що промислове значення і деякі інші родовища (Азербайджан, шельф Північного моря, Румунія, Індія). За приблизними даними, світовий видобуток нафти перевищує 2 млрд. тон на рік.

Дуже багато теорій, які пояснюють походження нафти. Основними з них є органічна, неорганічна і космічна.

Згідно з неорганічною теорією, автором якої був Д.І. Менделєєв, нафта – продукт перетворення в товщі Землі ацетилену, який виділився при взаємодії води з розпеченими карбідами металів.

Космічна теорія стверджує, що нафта утворилася в період формування Землі прямим синтезом із вуглецю та водню, які існують і існували в космічному просторі у вільному стані.

Найбільшого поширення набула органічна теорія, яка розглядає нафту як залишки рослин та живих організмів. Під дією тиску в тисячі атмосфер за мільйони років ці залишки губили кисень та воду і перетворювалися у вуглеводні. За своїм складом нафта якраз є сумішшю вуглеводнів із деякими іншими органічними сполуками (сірчистими, азотистими, кисневими).

#### **4.3.5.2. Фізичні властивості**

Нафта – масляниста рідина здебільшого коричнево-чорного кольору, густиною від 0,7 до 1,04 г/см<sup>3</sup>, тобто в найзвичайнішому

випадку вона легше води, але деякі родовища дають важку нафту, з густиною, що практично дорівнює густині води. У більшості випадків добування нафти супроводжується добуванням попутних газів, так що рідку і газоподібну частини доводиться розділяти. Залежно від родовища, умов добування, повноти розділення та умов зберігання, нафта може бути високо- або низькокиплячою. Рідко, але зустрічаються зразки, які починають кипіти при температурі, нижчій за 20 °С. У більшості ж випадків перші фракції з'являються саме при 20-30 °С. Бувають і менш леткі, з початком кипіння при 100 °С і більше.

Теплота згорання всіх нафт коливається в досить вузьких межах – від 43,5 тис. кДж/кг до 46 тис. кДж/кг. В'язкість же окремих нафт відрізняється дуже помітно. Залежить вона від хімічного складу, насамперед від вмісту асфальто-смолистих речовин.

Від хімічного складу, від вмісту парафінів із високою молекулярною масою та від вмісту легколетючих фракцій залежить і температура застигання. Чим більше перших і менше других, тим нижча температура застигання.

Нафта, розчиняючись у всіх органічних розчинниках, практично нерозчинна у воді, але може утворювати з нею стійкі емульсії.

#### 4.3.5.3. Переробка нафти

Основним первинним процесом переробки нафти (після стабілізації, зневоднення та знесолювання) є перегонка. Залежно від мети відбирають фракції:

бензин (автомобільний, авіаційний)	30-120 °С;
лігроїн	110-150 °С;
уайт-спірит	150-210 °С;
керосин (у тому числі гас)	180-280 °С;
газойль	270-300 °С.

Як залишок, при перегонці отримують мазут. Останній використовують як паливо або переробляють далі, виділяючи соляріві та мастильні масла, і під кінець – перегонкою під зменшеним тиском або перегонкою з водою – вазелін і твердий парафін.

Первинна переробка дає відносно мало цінних продуктів, таких як, наприклад, високооктанове карбюраторне паливо або олефінові вуглеводні. Для збільшення виходу таких речовин нафту або продукти її первинної переробки піддають вторинним процесам: крекінгу, риформінгу, платформінгу, піролізу й ін. Така переробка дає високооктанове паливо, а також сировину для хімічної промисловості: для виготовлення пластичних мас, синтетичного волокна, синтетичного каучуку, тощо.

Більшість нафт відноситься до рідин, що легко займаються. Температура спалаху лежить у межах (-34)–(+34) °С, а температура самозаймання – в межах 250-450 °С. Леткі продукти переробки нафти – бензин, лігроїн, гас – теж рідини, що легко займаються, саме вони і забезпечують легкість займання нафти. Мастильні і соляркові масла, парафін до легкозаймистих рідин не відносяться.

Завдяки широкому використанню, і нафта, і нафтопродукти зберігаються та транспортуються в дуже великих кількостях, тому вивченню їх властивостей, правил поводження з ними повинна приділятися дуже серйозна увага.

#### *Висновок із питання 4.3.5*

Нафта і нафтопродукти – найпоширеніші й одні з найнебезпечніших у пожежному відношенні речовин. Основною складовою частиною нафти є вуглеводні, велика кількість яких відноситься до рідин, що легко займаються.

#### *Висновок із теми 4.3*

Вуглеводні складаються виключно з карбону та гідрогену. Атоми карбону можуть бути поєднані між собою одинарними, подвійними чи потрійними зв'язками або утворювати циклічну, зокрема ароматичну систему. Фізичні властивості і теплотехнічні характеристики вуглеводнів залежать від кількості атомів карбону в молекулі: чим менша кількість цих атомів, тим небезпечніша в пожежному відношенні дана речовина. Хімічні властивості вуглеводнів залежать від наявних у їх молекулах зв'язків. Найбільш інертними є насичені вуглеводні, які здатні лише до деяких реакцій заміщення. До реакцій заміщення схильні здебільшого й ароматичні вуглеводні, але вступають вони в ці реакції легше, ніж алкани. Олефінові вуглеводні мають схильність до реакцій приєднання і полімеризації. Найбільшу кількість можливих хімічних реакцій можна нарахувати для сполук із потрійним зв'язком, для яких властиві, і реакції заміщення, і реакції приєднання і реакції полімеризації. Саме ацетиленові сполуки слід вважати найбільш небезпечними, оскільки вони легко займаються, горять із виділенням великої кількості тепла і при високій температурі, мають високу хімічну активність і здатні утворювати вибухонебезпечні ацетиленіди.

#### *Контрольні питання до теми 4.3*

1. Які вуглеводні називаються насиченими?
2. Чим відрізняються між собою члени одного гомологічного ряду вуглеводнів?
3. Скільки ізомерів має пропан?

4. Скільки атомів карбону міститься в молекулі 2-метил-3-етил-гептану?
5. У якому агрегатному стані перебуває пропан при температурі 20 °С?
6. До яких вуглеводнів відноситься октен-2 і скільки атомів гідрогену входить до складу його молекули?
7. До яких вуглеводнів відноситься пентін-1 і скільки атомів гідрогену входить до складу його молекули?
8. Контакт із якими речовинами особливо небезпечний для етиленових вуглеводнів?
9. Контакт із якими речовинами особливо небезпечний для ацетиленових вуглеводнів?
10. Скільки атомів карбону і скільки атомів гідрогену міститься в молекулі найпростішого ароматичного вуглеводню? Як називається цей вуглеводень?
11. Яким полум'ям (безбарвним, яскраво-червоним чи червоним із кіптявою) буде горіти суміш бензолу з повітрям?
12. З яких переважно, речовин складається нафта?
13. До яких рідин із точки зору пожежонебезпечності відноситься нафта?

*Література для поглибленого вивчення матеріалу даної теми*

1. Баратов А.Н. и др. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочное издание. – М.: Химия, книга первая, 1990. – 496 с.
2. Баратов А.Н. и др. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочное издание. – М.: Химия, книга вторая, 1990. – 384 с.
3. Писаренко А.П., Хавин З.Я. Курс органической химии: Учебник. – М.: Высшая школа, 1985. – 527 с.
4. Поконова Ю.В. и др. Химия нефти. – Л.: Химия, 1984. – 343 с.
5. Г.І. Єлагін, М.Г. Шкарабура, М.А. Кришталь, О.М. Тищенко. Основи теорії розвитку та припинення горіння. – Черкаси 2001 – 447 с.



## Тема 4.4. Властивості, пожежна і токсична небезпека галогено- та азотовмісних сполук

### 4.4.1. Поняття про алкіл.

#### Номенклатура та ізомерія галогеновмісних сполук

Галогенопохідні, нітро- та аміносполуки можна розглядати як продукти заміщення у вуглеводнях одного чи декількох атомів гідрогену атомами галогену або угрупованнями, які містять азот.

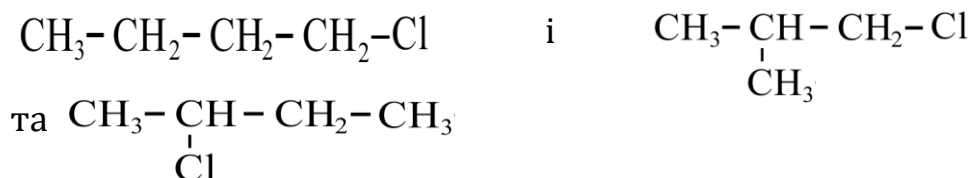
Насичений вуглеводень (алкан), у якого бракує одного атома гідрогену, називається алкілом (заміна суфікса -ан на -іл, після літер с, т в українській мові – на -ил). Тому в раціональній номенклатурі звичайними є назви хлористий метил або етиламін і т. ін.

При заміщенні атомів гідрогену на галогени утворюються моно- та полігалогенопохідні насичених, етиленових, ацетиленових, ароматичних і т. ін. вуглеводнів.

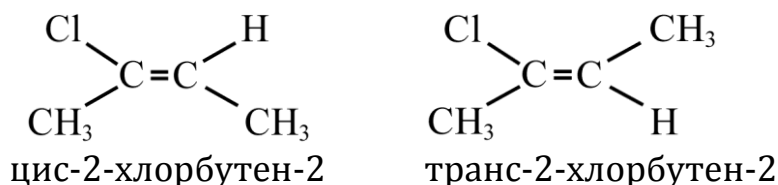
Загальна формула:

насичених галогенопохідних	$C_nH_{(2n+2)-m}Hal_m$ ;
етиленових	$C_nH_{2n-m}Hal_m$ ;
ацетиленових	$C_nH_{(2n-2)-m}Hal_m$ ;
ароматичних	$C_6H_{6-m}Hal_m$ або $C_{10}H_{8-m}Hal_m$ і т. ін.

Насичені галогенопохідні мають два види ізомерії: ізомерію карбонного кістяку та ізомерію положення галогену:

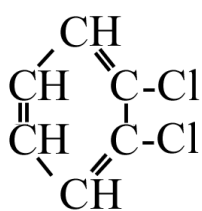


Етиленові галогенопохідні мають усі три види ізомерії, властиві етиленовим вуглеводням: ізомерію карбонного кістяку, ізомерію положення функціональних груп (у даному випадку взаємного положення подвійного зв'язку і галогену) і цис-транс ізомерію:

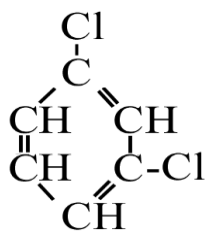


Ацетиленові – два види: карбонного кістяку і положення функціональної групи.

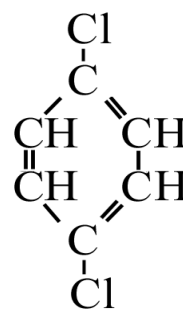
Ароматичні – тільки ізомерію взаємного положення в ядрі галогенів або галогенів і інших замісників:



*орто*-дихлорбензол  
(1,2-дихлорбензол),



*мета*-дихлорбензол  
(1,3-дихлорбензол),



*пара*-дихлорбензол  
(1,4-дихлорбензол).

За раціональною номенклатурою, назви галогенопохідних вуглеводнів утворюються від назв відповідних радикалів. За систематичною номенклатурою, перед назвою вуглеводню ставлять назву галогену з цифрою, яка вказує його положення:

$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{Cl}$
хлористий метил	хлористий виніл	хлористий аліл
хлорметан,	хлоретен,	1-хлор-2-пропен.

#### Висновок із питання 4.4.1

Галогенопохідні вуглеводнів розглядають як вуглеводні, в яких один чи декілька атомів гідрогену заміщені атомами галогену. Кількість типів ізомерів галогенопохідного залежить від типу вуглеводню, з якого він походить. За сучасною номенклатурою, назви галогенопохідних утворюють, ставлячи перед назвою вуглеводню назву галогену з цифрами, які вказують положення галогенів у молекулі.

#### 4.4.2. Фізичні та хімічні властивості галогеновмісних сполук.

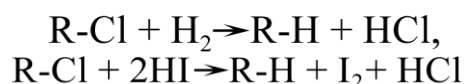
##### Токсична небезпечність галогеновмісних сполук та продуктів їх згорання. Окремі представники та їх застосування

Фізичні властивості галогеналкілів залежать від типу галогену і типу вуглеводневої основи. Температура кипіння зростає від фтористих похідних через хлористі до бромистих і йодистих. Те саме стосується і густини. Таким чином, із монофторпохідних газоподібні – метил-, етил-, пропіл-, бутил- та винілзаміщені; з хлоралкілів – метил-, етил- та виніл-; з бромалкілів – тільки метил-. Решта моно- та полігалогенопохідних – рідини з густиною, більшою одиниці, або тверді речовини, теж із великою густиною.

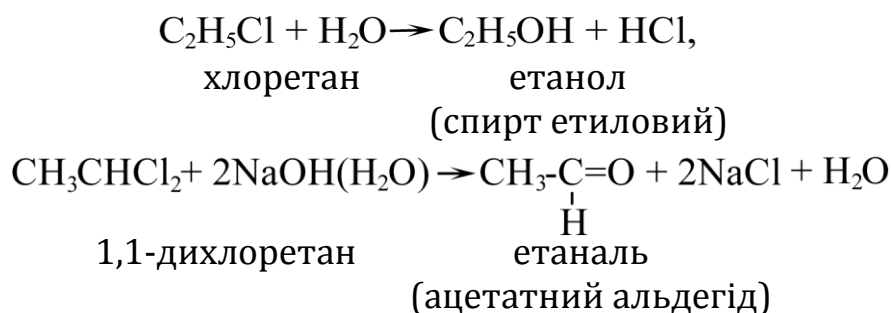
У воді всі галогенопохідні практично нерозчинні, з органічними рідинами – змішуються в будь-яких співвідношеннях.

Хімічні властивості галогенопохідних залежать від положення галогену в молекулі. Взагалі галогеналкіли – один із найбільш реакційноздатних класів органічних сполук. Вони широко використовуються для одержання інших похідних. Нижче наведені найважливіші з реакцій галогенопохідних.

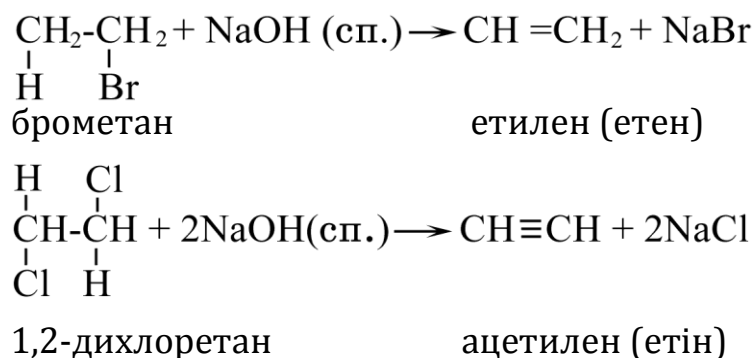
При каталітичному гідруванні галогеналкілів або при дії йодоводню (HI) проходить заміщення галогену водородом.



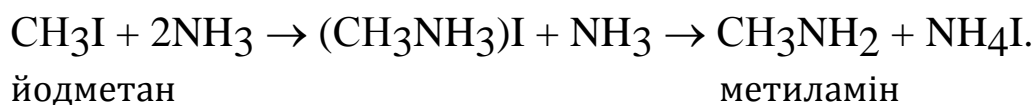
Гідроліз водою або водними розчинами лугів веде до утворення гідроксильних або карбонільних груп:



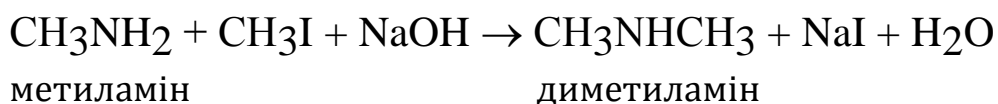
Взаємодія зі спиртовими розчинами лугів веде до відщеплення галогеноводнів з утворенням кратних зв'язків:



Реакція з аміаком дає аміни:

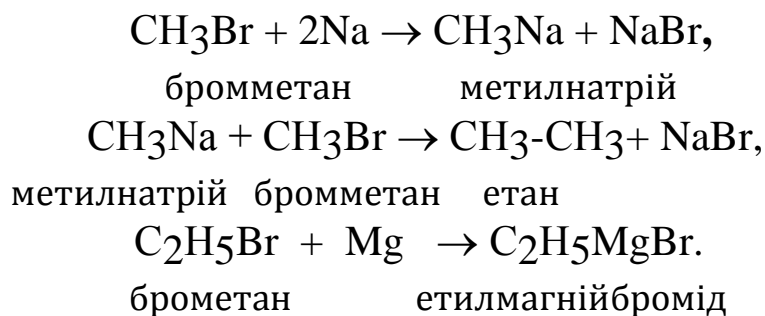


На першій стадії ця реакція не зупиняється і йде далі, особливо в присутності надлишку галогеналкілу й у лужному середовищі:



і так далі, до третинних аміносполук  $\text{R}_3\text{N}$  і до четвертинних амонієвих солей  $[\text{R}_4\text{N}]^+\text{Hal}^-$ .

У придатних умовах, наприклад, у сухому діетиловому ефірі галогенопохідні реагують із деякими лужними або лужноземельними металами, утворюючи металоорганічні сполуки:



Існують деякі суттєві відмінності між галогенопохідними різних типів. Атоми галогенів, що перебувають в алільному положенні (через один простий зв'язок до подвійного  $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl})$  або в бензильному (через один простий до ароматичного кільця  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{Cl}$ ), відзначаються підвищеною схильністю до реакцій заміщення або відщеплення. Атоми ж галогену, що перебувають безпосередньо біля атому карбону, що має подвійний зв'язок (у винільному положенні  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ), або біля атому карбону, що входить в ароматичне ядро ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ), у хімічні реакції майже не вступають.

Розглядаючи небезпеку, що може статися від галогенопохідних, слід розрізняти їх пожежну і токсичну небезпечність.

У пожежному відношенні вони потребують менше уваги, ніж вуглеводні. Збільшення вмісту галогену в сполуці знижує її горючість і збільшує температуру загорання і самозагорання. У формулу Елея вміст галогену, як і вміст кисню, входить із мінусом. Сполуки з великим вмістом галогену не тільки не горять самі, а в недалекому минулому і використовувалися як засоби для гасіння пожеж. Якщо хлористий метил  $\text{CH}_3\text{Cl}$  і хлористий метилен  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ще здатні горіти ( $K=4 \cdot 1 + 3 - 2 = 5$  і  $K=4 + 2 - 4 = 2$ ), то вже хлороформ  $\text{CHCl}_3$  і карбон чотирихлорид  $\text{CCl}_4$  мають відповідно  $K=4 + 1 - 6 = -1$  та  $K=4 + 0 - 8 = -4$  і горіти у звичайних умовах не будуть.

Поліфторхлорвуглеводні і полібромфторвуглеводні (хладони; фреони) в деяких країнах і зараз використовуються як інгібітори

горіння. Детально засоби гасіння пожеж, що інгібують, розглядаються у спеціальному розділі останньої теми курсу.

На відміну від пожежної, токсична небезпечність галогенопохідних із збільшенням вмісту галогенів зростає. Більшість галогенопохідних шкідливі і самі по собі, вони діють як подразники шкіри, подразники органів дихання та внутрішніх органів, насамперед печінки. Деякі, наприклад, дихлоретан, при вдиханні більш-менш значної кількості його парів або при прийомі всередину спричиняють летальність. При горінні ж таких речовин у повітря виділяється значна кількість галогеноводнів: HCl, HBr, HF, HI. Поєднуючись із вологою повітря, вони дають розсіяні в повітрі сильні кислоти – соляну і подібні, які викликають серйозні травми дихальних шляхів, аж до повного їх паралічу.

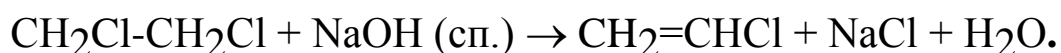
Галогенопохідні дуже широко використовуються у господарчій діяльності.

Хлористий метилен  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  – прекрасний розчинник, малогорючий і леткий, що дає можливість розчинену в ньому речовину легко звільнити від розчинника. Температура кипіння  $41^\circ\text{C}$ .

Хлороформ  $\text{CHCl}_3$  раніше застосовувався як анестезуюча речовина. Зараз – тільки як розчинник і як проміжний продукт у промисловості органічного синтезу.

1,2-дихлоретан  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$  – дешева, але дуже токсична речовина; використовується як розчинник і як проміжний продукт при синтезі деяких видів пластичних мас.

Хлористий виніл  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$  отримують із дихлоретану:



Його полімеризація дає поліхлорвиніл – основу багатьох синтетичних полімерних матеріалів: пластмас, волокон, клейонки і т. ін.

Хлоропрен  $\text{CH}_2=\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$  – головний мономер при одержанні дуже цінного каучуку, який відзначається стійкістю до стирання і виключно низькою газопроникливістю, завдяки чому цей каучук використовується для виготовлення повітряних куль, дирижаблів і високоякісних (щоправда, дорогих) автопокришок.

Тетрафторетилен  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  при полімеризації дає тефлон. Цей матеріал відзначається високою термічною і хімічною стійкістю. Стійкість тефлону проти гарячих концентрованих кислот, лугів, органічних розчинників, окисників перевищує стійкість навіть благородних металів.

#### Висновок із питання 4.4.2

Фізичні властивості галогеновмісних похідних вуглеводнів залежать від типу і вмісту в них галогену і молекулярної маси сполуки. Чим більше в речовині галогену, тим вища її густина і тим вища температура плавлення, температура кипіння, температура загорання та температура самозагорання. Хімічні властивості визначаються здатністю галогенів досить легко замінюватися іншими атомами і групами. Галогеновмісні сполуки – менш пожежонебезпечні, ніж вуглеводні, але вимагають більшої уваги, як токсичні реактиви і як такі, що утворюють сильні кислоти при горінні.

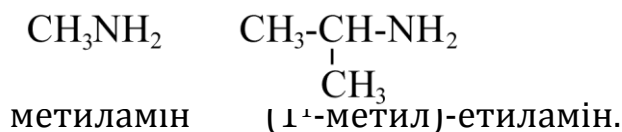
#### 4.4.3. Аміни

Аміни – це сполуки, які містять неокиснений атом нітрогену. Їх можна розглядати як похідні амоніаку, в якого один, два або три атоми гідрогену замінено на алкіл, або навіть як похідні катіона амонію, в якого всі чотири атоми гідрогену замінено на алкільні групи. Залежно від того, скільки саме атомів гідрогену замінено, розрізняють первинні, вторинні і третинні аміни та четвертинні основи або солі. Треба врахувати, що в даному випадку позначення «первинний», «вторинний» й ін. відносяться не до атома карбону, а до атома нітрогену.

Назви амінів утворюють, називаючи кількість алкілів даного типу і закінчуючи словом «амін». Первинні ароматичні аміни частіше називають, виходячи з того, що вони є похідними бензолу, тобто позначають кількість аміногруп і закінчують словом «бензол».

Ізомерія амінів зводиться до ізомерії алкільних замісників в аліфатичному ряді і до ізомерії положення аміногрупи – для первинних ароматичних амінів.

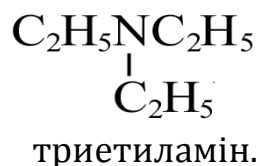
Первинні аліфатичні аміни:



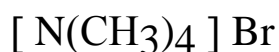
Вторинні:



Третинний:

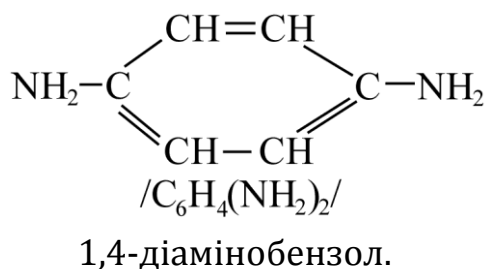
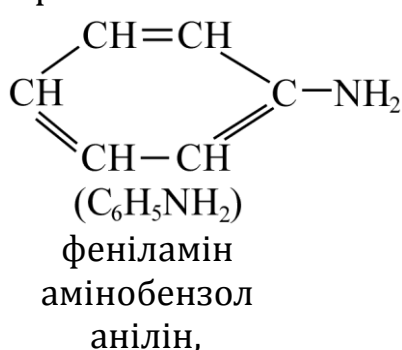


Четвертинна амонійна сіль:



тетраметиламоній бромистий.

Ароматичні:



Отримують аміни переважно з галогенозаміщених сполук за реакцією їх з амоніаком або з іншими амінами.

Метиламін, диметиламін та триметиламін – гази, аміни з більшою кількістю в молекулі атомів карбону й атомів нітрогену – рідини, вищі представники – тверді речовини.

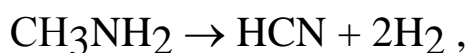
Всі аміни мають досить неприємний запах, нижчі – подібний до запаху амоніаку, вищі – запах гнилої риби. У воді низькомолекулярні аміни розчиняються, високомолекулярні – нерозчинні.

За хімічною реакційноздатністю аміни подібні до амоніаку. Їх водні розчини виявляють лужний характер, з кислотами аміни утворюють солі, подібні солям амонію:



І взагалі, у більшості випадків аміни поводяться, як амоніак.

Але є й суттєві відмінності. Зокрема, вони відрізняються від амоніаку своєю пожежною небезпечністю. Амоніак небезпечний більше своєю токсичністю, ніж здатністю горіти. Аміни ж загораються дуже легко, навіть від малопотужних джерел запалювання. А в суміші із сильними окисниками вони здатні до самонагрівання і самозагорання. Горіння при недостатній кількості кисню або термічний розклад без доступу повітря ведуть до появи в продуктах горіння або продуктах розкладу дуже токсичного ціановодню:



що обов'язково треба враховувати при гасінні відповідної пожежі.

Найбільше застосування серед амінів знайшов амінобензол (анілін), який широко використовується переважно у виробництві барвників і лікарських препаратів.

Виробництво смол АВ-17, найпоширеніших серед аніонообмінних матеріалів, як останню стадію включає алкілування триметиламіном.

Гексаметилендіамін  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$  – одна з двох головних складових при виготовленні штучного волокна найлон-6.

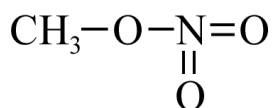
#### Висновок із питання 4.4.3

Аміни можна розглядати як похідні амоніаку, в якого один або декілька атомів гідрогену заміщено на алкільні або арильні групи. Фізичні властивості амінів залежать від розмірів алкільних (арильних) замісників.

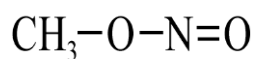
#### 4.4.4. Естери нітратних кислот та нітросполуки

Атом нітрогену аміносполук має зв'язки тільки з атомами карбону та гідрогену, тобто перебуває в неокисненому стані.

Естери нітратних кислот містять атом нітрогену, який має зв'язки тільки з атомами кисню; з атомом карбону атом нітрогену з'єднаний через атом кисню:



метилнітрат,

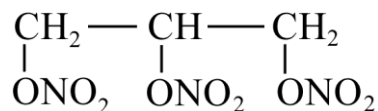


метилнітрит.

Назви естерів нітратних кислот складаються з назви алкілу і назви аніона кислоти (нітрит чи нітрат).

Алкілнітрити поширені мало, використовуються здебільшого як лікарські препарати, наприклад, амілнітрит.

Із алкілнітратів широке застосування знайшли естери гліцерину та целюлози. Гліцеринтринітрат, який частіше називають нітрогліцерин,



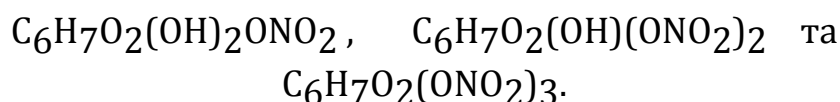
отримують обробкою гліцерину сумішшю нітратної та сульфатної кислот при температурі не вище  $25^\circ\text{C}$ . Це – густа безбарвна рідина з густиною, в 1,6 рази більшою за густину води. У воді розчиняється погано, розчинна у більшості органічних розчинників. Температура плавлення від 2 до  $13^\circ\text{C}$ . Найхарактернішою рисою тринітрогліцерину є його здатність вибухати під дією удару, тертя або швидкого прогріву до  $180^\circ\text{C}$ . При цьому він миттєво розкладається за реакцією





утворюючи величезний об'єм газів і водяної пари, з 1 кг тринітрогліцерину – до 715 літрів. Висока чутливість тринітрогліцерину перешкоджає застосуванню його в чистому вигляді; для більшої безпеки вибухівку готують у вигляді динаміту: 75 % тринітрогліцерину і 25 % інфузорної землі. Остання – це гірська порода, яка складається переважно з оксидів силіцію.

Клітковина (целюлоза) має загальну формулу  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ . Три з п'яти атомів кисню входять до груп гідроксилів, які легко дають естери  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3$ . Обробка целюлози сумішшю нітратної та сульфатної кислот веде до суміші нітроцелюлоз із різним ступенем заміщення:

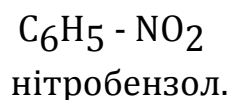
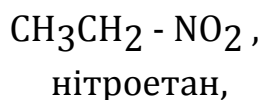


Ступінь заміщення визначають за вмістом нітрогену. Реакцію проводять так, щоб отримати піроксилін (із вмістом нітрогену, більшим 13 %) або колоксилін (із вмістом 11-12 % нітрогену).

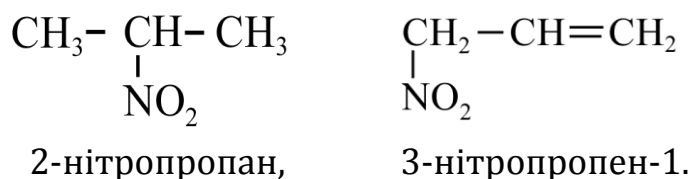
Перший з них – речовина, яка в сухому вигляді може вибухати від тертя та удару; у зволоженому стані, при вмісті 20-30 % води, небезпеки не становить, тверда речовина з питомою густиною 1,65 г/м<sup>3</sup> і температурою самозагорання 160-180 °С. Використовується для виготовлення бездимного пороху.

Колоксилін – вибухобезпечний. Використовується, як полімерна складова лаків із високою покривельною здатністю. Розплавлена суміш колоксиліну з камфорою (2:1) дає при застиганні целулоїд, із якого до цього часу виготовляють деякі галантерейні вироби, іграшки. Велика кількість целулоїду йшла на виготовлення кіноплівок. Зараз таких плівок майже не виготовляють, оскільки вони – дуже горючі. Температура самозагорання целулоїду не більше 200 °С. Горить він дуже швидко, з високою температурою (більше 1700 °С) і великим факелом: 100 г целулоїду дають факел висотою до 2 м.

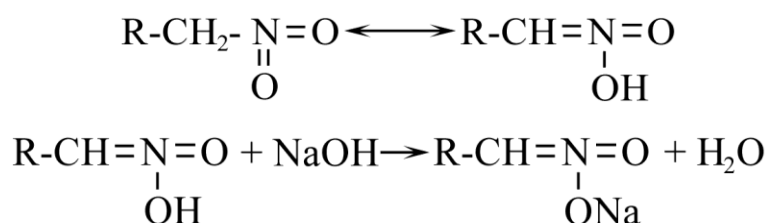
Нітросполуки є ізомерами алкілнітритів, відрізняються від останніх тим, що атом нітрогену має безпосередній зв'язок з атомом карбону:



Назви будуються за загальними правилами номенклатури: цифра, яка вказує місце замісника, слово «нітро», далі корінь – назва вуглеводню і потрібне закінчення:



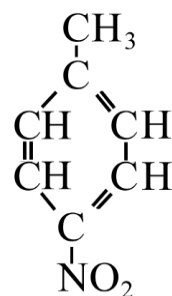
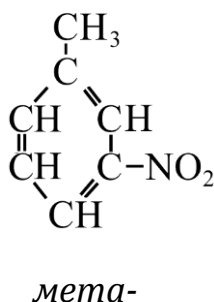
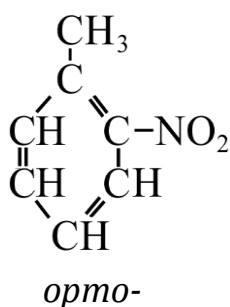
Нижчі представники цього гомологічного ряду – рідини з приємним запахом, вищі – тверді речовини. У воді – нерозчинні, але первинні і вторинні нітросполуки розчиняються у водних лугах, утворюючи солі, тобто нітросполуки є псевдокислотами (немов кислотами).



Аліфатичні нітросполуки (нітропарафіни) знаходять невелике використання як розчинники, а також як проміжні речовини в хімічній промисловості. Більш широко використовуються ароматичні похідні – нітробензол та нітротолуоли.

Нітробензол  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  – основний продукт анілінобарвникової промисловості. Отримують його обробкою бензолу сумішшю нітратної та сульфатної кислот. Використовують здебільшого для наступної переробки в анілін (амінобензол). Він є жовтою рідиною з питомою густиною  $1,2 \text{ г/см}^3$  і досить приємним запахом, запахом гіркої мигдалю. У воді не розчиняється. Температура кипіння  $210,9^\circ\text{C}$ , температура плавлення  $5,7^\circ\text{C}$ , спалаху –  $90^\circ\text{C}$ , самозагорання –  $495^\circ\text{C}$ . Вибухати не здатен, але горить, виділяючи велику кількість тепла.

Нітротолуоли – рідини темно-червоного кольору.



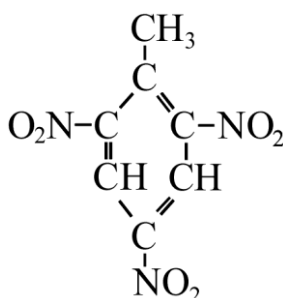
нітротолуол  
(1,2-нітрометилбензол),

нітротолуол  
(1,3-),

*пара*-  
нітротолуол  
(1,4-).

Динітротолуоли (2,3-; 2,4-; 2,5-; 2,6-; 3,4- та 3,3-) і тринітротолуоли (2,3,4-; 2,3,5-; 2,3,6-; 2,4,5- та 3,4,6-) – жовті тверді речовини. Одержують їх обробкою толуолу тією ж сумішшю сульфатної та нітратної кислот. Потрібні ці нітропохідні для виготовлення відповідних амінів – толуїдинів, знов-таки у виробництві барвників.

Особливе місце займає симетричний 2,4,6-тринітротолуол (скорочено «тол»):



Це основна складова частина сучасних вибухових речовин. Малочутлива до удару і тертя, ця тверда жовта речовина вибухає при нагріві або детонації. Питома густина 1,66 г/см<sup>3</sup>. У воді тол не розчиняється, але гарячою водою може бути виплавлений. Добре розчиняється в органічних розчинниках – спирті, бензолі і т. ін. Для спорядження мін та снарядів переважно використовують суміші толуолу з амонійною селітрою.

Крім пожежної небезпеки, нітросполуки несуть у собі токсичну небезпеку. Вони токсичні самі по собі, а при спалюванні або вибуху здатні утворювати дуже токсичні гази: чадний газ CO, а також NO, NO<sub>2</sub> та інші оксиди нітрогену.

#### *Висновок із питання 4.4.4*

Нітросполуки та органічні естери нітратних кислот містять в одній молекулі як відновники (гідроген та карбон), так і групу окисника. За фізичними властивостями це здебільшого рідини та тверді речовини з питомою густиною, більшою, ніж питома густина води. У воді нерозчинні. Наявність великої кількості груп NO<sub>2</sub> веде до виключно високої вибухо-, пожежо- та токсичної небезпечності.

#### *Висновок із теми 4.4*

Галогено- та азотовмісні сполуки можна розглядати як вуглеводні, в яких один або декілька атомів гідрогену заміщено на відповідні групи: галоген, - NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub> і т. ін. Фізичні властивості їх визначаються

розмірами алкільної частини і кількістю замісників. Чим більша алкільна частина і чим більше замісників, тим вищі питома густина, температура плавлення та кипіння. Пожежо- і вибухонебезпечність галогенопохідних нижча від відповідних показників вуглеводнів. Для амінів і низькозаміщених нітросполук зв'язок не такий однозначний. Серед високозаміщених нітросполук багато виключно пожежо- і вибухонебезпечних речовин. Всі розглянуті похідні, крім того, небезпечні у токсичному відношенні – як самі по собі, так із точки зору утворення токсичних продуктів згорання.

#### *Контрольні питання до теми 4.4*

1. Скільки атомів карбону і скільки атомів гідрогену міститься в радикалі «бутил»?
2. Як називається за систематичною номенклатурою сполука, в молекулі якої 2 атоми карбону, 4 атоми гідрогену і 2 атоми хлору?
3. Яка з трьох сполук має найменшу і яка найбільшу питому густину: хлористий етил, етан, бромистий етил?
4. Яка з названих вище сполук найбільш небезпечна у пожежному відношенні?
5. Скільки атомів карбону і скільки атомів гідрогену містить молекула бутиламіну?
6. Скільки атомів карбону і скільки атомів гідрогену містить молекула диетиламіну?
7. Скільки атомів карбону і скільки атомів гідрогену містить молекула триметиламіну?
8. Скільки прямих зв'язків атома нітрогену з атомами карбону налічується в молекулі етилнітрату?
9. Скільки прямих зв'язків атома нітрогену з атомами карбону налічується в молекулі динітропропану?
10. Скільки атомів карбону, скільки атомів нітрогену і скільки атомів гідрогену містить молекула тринітротолуолу?
11. Чим відрізняються один від одного за складом і властивостями піроксилін і колоксилін?
12. Який хімічний склад має тол, як він використовується?

#### *Література для поглибленого вивчення матеріалу даної теми*

1. Демидов П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П. Горение и свойства горючих веществ: Учебное пособие. – М.: Химия, 1981. – 272 с.
2. Петров А.А., Бальян Х.В., Троценко А.Г. Органическая химия: Учебник. – М.: Высшая школа, 2002. – 564 с.
3. Писаренко А.П., Хавин З.Я. Курс органической химии: Учебник. – М.: Высшая школа, 1985. – 527 с.
4. Г.І. Єлагін, М.Г. Шкарабура, М.А. Кришталь, О.М. Тищенко. Основи теорії розвитку та припинення горіння. – Черкаси 2001 – 447 с.

## Тема 4.5. Властивості та пожежна небезпечність кисневмісних сполук

### 4.5.1. Ізомерія, номенклатура, властивості та небезпечність спиртів і фенолів

Похідні вуглеводнів, які містять гідроксильну групу, тобто групу -ОН, називають спиртами або алкоголями. Залежно від того, похідними яких саме вуглеводнів вони є, розрізняють насичені, ненасичені (олефінові та ацетиленові), циклопарафінові, ароматичні спирти. Залежно від кількості гідроксильних груп у молекулі ці сполуки поділяють на одноатомні, двох-, трьох- і т. д. – атомні.

Найбільш прості – насичені одноатомні спирти - відповідають загальній формулі  $C_nH_{2n+2}O$ , або краще формулі  $C_nH_{2n+1}OH$ , яка відображає будову спирту. Як і галоген- і нітропохідні, такі спирти мають два види ізомерії: карбонного кістяку і положення функціональної групи. Наприклад:



*n*-бутиловий спирт  
1-бутанол,



ізобутиловий спирт  
2-бутанол,

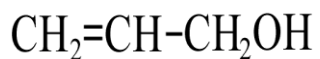


ізобутиловий спирт  
2-метилпропанол-1.

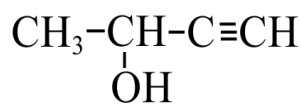
За раціональною номенклатурою, назви спиртів походять від назв відповідних радикалів: метиловий спирт, ізопропіловий спирт і т. д.; за систематичною номенклатурою їх називають, виходячи з того, що вони є похідними вуглеводнів, причому, після суфікса – ан (-ен, -ін) додається ще один суфікс -ол.



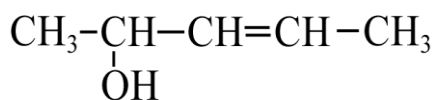
метанол  
пропенол-3



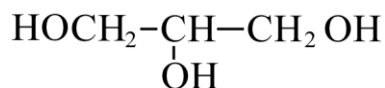
пропенол-3



бутінол-3

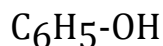
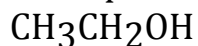


2-пентенол-4



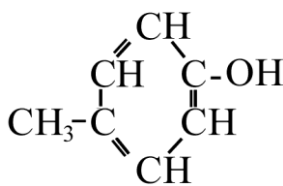
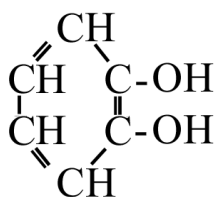
1,2,3-пропантріол

Дещо відрізняються назви ароматичних спиртів. Тут оптимальним є використання префікса -окси, який іноді застосовується і для аліфатичних спиртів:



оксиетан (етанол)

оксибензол (фенол)



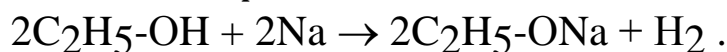
1,2-діоксибензол  
(*o*-діоксибензол)

1-метил-4-оксибензол  
(*p*-окситолуол)

Фізичні властивості спиртів визначаються наявністю гідроксильної групи. Ця група здатна утворювати так звані водневі зв'язки. Тому спирти починають кипіти при температурах, значно вищих, ніж відповідні вуглеводні і більшість інших похідних вуглеводнів. До  $C_{10}$  ці сполуки – рідини. Вище – тверді речовини. Гази серед них відсутні. Перші члени гомологічного ряду змішуються з водою в будь-яких співвідношеннях; із збільшенням молекулярної маси розчинність у воді знижується.

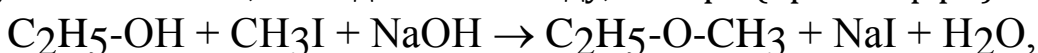
Хімічна поведінка спиртів пов'язана з легкістю заміщення, у першу чергу гідроксильного атома гідрогену; а в другу – здатністю до заміщення всього гідроксилу.

З лужними металами спирти дають алкоголяти:

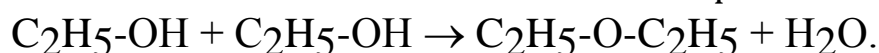


етилат натрію

З галоїдними алкілами у присутності лугів або зі спиртами в присутності засобів, які віднімають воду, – етери (прості ефіри):

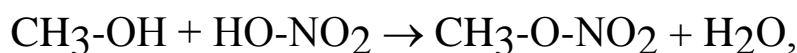


метилетиловий етер



діетиловий етер

З мінеральними та органічними кислотами – естери (складні ефіри):

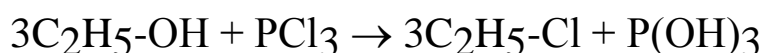
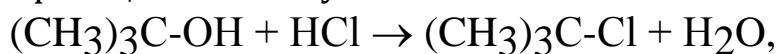


метилнітрат



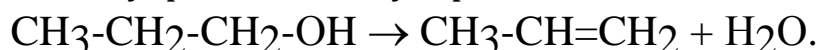
діетилсульфат.

Крім реакцій утворення етерів, повністю гідроксильна група заміщується при реакціях галогенування:



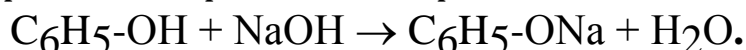
трихлористий фосфатна кислота.  
фосфор

Можливе і внутрішньомолекулярне відщеплення води:

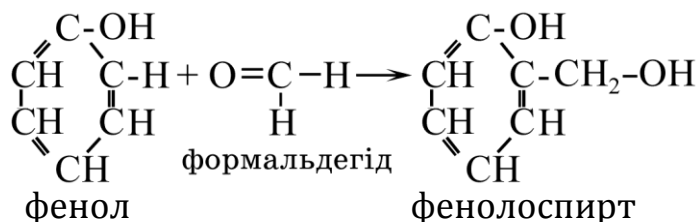


При окисненні спиртів першими продуктами є карбонільні сполуки. Первинні спирти при цьому утворюють альдегіди, а вторинні – кетони, третинні окиснюються тільки з розривом карбонного кістяку.

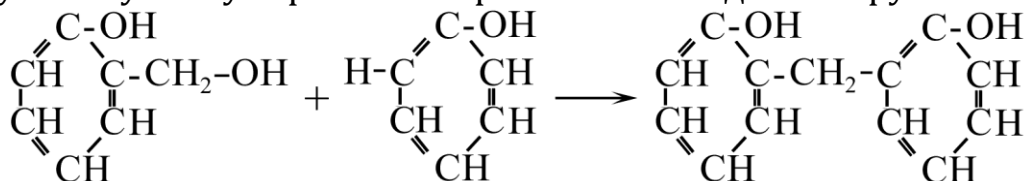
Окисисполуки ароматичного ряду мають властивості, подібні щойно обговореним. Але є й деякі відмінності. Феноли, наприклад, більш сильні псевдокислоти, ніж аліфатичні спирти, й атом гідрогену тут заміщується на атом натрію не тільки при реакції з металевим натрієм, а й при реакції з гідроксидом натрію:



Найбільш цікавою реакцією фенолів є їх взаємодія з альдегідами, зокрема з формальдегідом. Для альдегіду це реакція приєднання за подвійним зв'язком, для фенолу – заміщення в орто- та пара-положення.

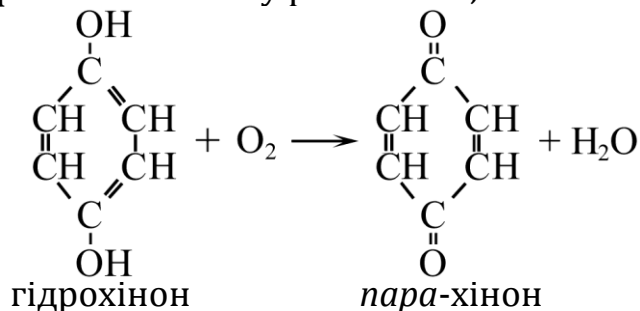


На наступних етапах фенолоспирт реагує з новою молекулою фенолу і знову атакує орто- або пара-положення до оксигрупи.



Далі знову йде реакція з формальдегідом і знову з фенолом. І так по черзі. Врешті-решт, утворюються відомі феноло-формальдегідні смоли: термопластичні – новолаки або термореактивні – резолі, з молекулами тримірної структури.

Окиснюються феноли до хінонів, сполук темного забарвлення. Так що на повітрі вони спочатку рожевіють, а потім чорніють.



Найбільш відомими серед спиртів є метиловий і етиловий. За складом і будовою вони відрізняються тільки групами **-CH<sub>2</sub>-**; мають подібний вигляд і подібний запах; не набагато відрізняються за температурою кипіння: 64,5 та 78,4 °С. Температура плавлення метанолу (-97,1) °С, етанолу (-110,5) °С. Концентраційні межі поширення полум'я: для метанолу – від 7 % до 35,5 %; для етанолу – від 3,6 % до 17,7 %. Температурні межі: для метанолу – 5-30 °С, для етанолу – 11-41 °С. Температура спалаху метанолу 6 °С, етанолу 13 °С; температура самозаймання відповідно 440 та 400 °С. Теплота згорання метанолу 763,8 кДж/моль, етанолу 1408 кДж/моль.

Найбільша відмінність цих двох спиртів полягає в біологічній дії.

Етиловий спирт – наркотична речовина, отруєння викликає при вживанні у досить великих кількостях. Чутливість окремих людей до цього алкоголю різна, але прийом всередину більше 1 кг спирту на 100 кг власної ваги практично завжди закінчується летально.

Метиловий спирт відноситься до отрут. Вживання 10-15 г цієї рідини викликає втрату зору, а 20-30 г – смертельна доза. Перша допомога при отруєнні метиловим спиртом – прийом всередину до 0,5 л горілки. Етиловий спирт розводить метанол і виводить його з організму. Але дуже сподіватися на таку процедуру не варто. Вдається вона дуже рідко, коли розведеного водою метанолу було випито у перерахунку на чистий дійсно 10-20 г, а не по 200-300 мл розведеного на «брата», тобто не по 100-150 г у перерахунку на чистий.

Водні розчини метанолу й етанолу також і отруйні, і пожежонебезпечні. Для метанолу водні розчини належать до рідин, що легко займаються, починаючи вже з 25 %-го розчину, для етанолу – трохи вище, з 40-45 %-го.

Обидві речовини знаходять широке застосування.

Метиловий спирт – як розчинник, і як проміжна речовина при виробництві інших хімічних речовин, насамперед формальдегіду.

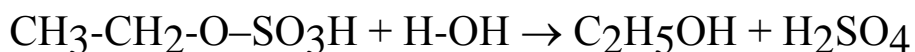
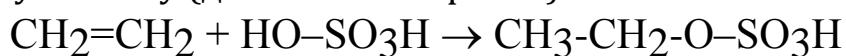
Етиловий, крім того, що є поширеною сировиною хімічних виробництв входить як складова частина до алкогольних напоїв, використовується в медицині і парфумерії. З технічного етилового спирту за одним із відомих методів отримують бутадієн-1,3, який іде на виробництво синтетичного каучуку. Етанол – дуже поширена рідина, і тому класифікують різні його зразки за декількома ознаками, найбільш поширені з них дві: за призначенням і за походженням. За першою ознакою розрізняють медичний, харчовий і технічний. Невдала назва «ректифікат» може означати, що спирт і медичного, і харчового призначення. За походженням розрізняють спирт, отриманий біохімічним та синтетичним методами. При цьому біохімічний метод, у свою чергу, – це і метод прямого бродіння



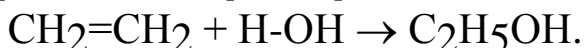


сульфатною кислотою при температурі до 170 °С і тиску до 15 атм. Такий гідроліз дає переважно глюкозу. Після нейтралізації кислоти масу заправляють дріжджами і зброджують. Деревинна сировина, крім клітковини, містить дуже багато домішок, тому тут і до ректифікації і після неї набагато більше, ніж у крохмальному способі, сивушних масел та інших забруднень. Але для більшості технічних цілей отриманий спирт придатний вже після першої ректифікації. Для фармацевтики і деяких хімічних процесів виробляється гідролізний спирт вищої очистки, в деяких країнах такий продукт дозволяється використовувати для харчових цілей, наприклад, для виробництва дешевого кріпленого вина.

Синтетичний етиловий спирт виробляють з етилену через етилсульфатну кислоту (див. також стор. 205):



або прямою гідратацією в паровій фазі на каталізаторах:



Цей продукт містить багато діетилового етеру й інших домішок, має неприємний запах і придатний тільки для виробництва синтетичного каучуку і в деяких інших хімічних виробництвах.

Вищі одноатомні спирти, тобто ті, що мають у молекулі 3 атоми карбону і більше, використовуються здебільшого у виробництві миючих засобів.

З багатоатомних спиртів найбільше відомий гліцерин:



Це – безбарвна, прозора, густа рідина, солодка на смак, нетоксична. Використовується в парфумерії, лікєро-горілчаних напоях, у виробництві тринітрогліцерину та гліцеринфталевих смол. Сам по собі гліцерин мало пожежонебезпечний.

Із двохатомних спиртів широке застосування знайшов етиленгліколь  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (1,2-етандіол) – у першу чергу як складова антифризів, а також як сировина для одержання поліетилентерефталатних (лавсанових) пластмас, волокон і плівок. Коефіцієнт горючості цього спирту порівняно невисокий:  $K=4 \cdot 2 + 6 \cdot 1 - 2 \cdot 2 = 10$ . Температура кипіння – висока, 197 °С; температури спалаху і займання – теж, відповідно 111 та 412 °С. З водою змішується в будь-яких співвідношеннях. Характерні риси – запах, схожий на запах етилового спирту, і токсичність. Отруєння водним розчином етиленгліколю при прийомі всередину замість горілки закінчується смертю. Особливо часто такі випадки спостерігалися у сорокові роки минулого століття, коли етиленгліколеві суміші починали використовувати в радіаторах автомобілів замість

спиртогліцериноводних. Зараз уже більшість і водіїв, і пасажирів розуміє, що антифриз пити не можна, але випадкове споживання має місце досить часто.

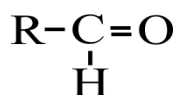
З фенольного ряду найбільше значення має сам фенол, який застосовують як антисептик, а також у промисловості пластичних мас і барвників. З водою фенол утворює гідрати, які називають карболовою кислотою. Пожежна небезпечність – невисока; але ця речовина отруйна, потрапляючи на шкіру, викликає хімічні опіки.

#### *Висновок із питання 4.5.1*

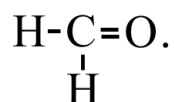
Спирти – це похідні вуглеводнів, у яких один або декілька атомів гідрогену заміщені на гідроксил **-ОН**. Їх фізичні і хімічні властивості залежать від молекулярної маси, будови карбонного кістяку та кількості гідроксильних груп. Хімічна поведінка визначається легкістю заміщення атома гідрогену і легкістю заміщення всього гідроксилу на інші групи. У пожежному відношенні спирти менш небезпечні, ніж вуглеводні з тим же числом атомів карбону, причому аліфатичні спирти більш небезпечні, ніж феноли. Деякі зі спиртів і фенолів – токсичні, особливо небезпечним у всіх відношеннях є метанол.

#### **4.5.2. Поняття про альдегіди і кетони та їх небезпечність**

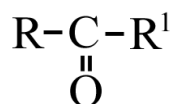
Карбонільні сполуки – альдегіди і кетони – містять карбонільну групу **C=O**. У молекулах альдегідів така група має один зв'язок з атомом гідрогену, а один – із будь-яким радикалом, тобто з атомом карбону:



Виняток – формальдегід, у якого, крім того атома карбону, що входить до складу самого карбонілу, інших атомів карбону немає:



У молекулах кетонів обидва зв'язки карбонільної групи затрачено на зв'язок із радикалами, аліфатичними або ароматичними:

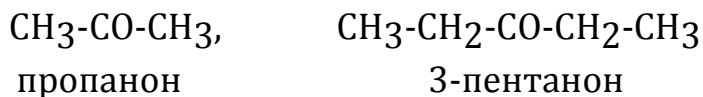


Альдегіди і кетони насиченого ряду мають два види ізомерії – ізомерію карбонного кістяку та ізомерію положення карбонільної групи, при цьому, починаючи з третього члена ряду, альдегіди і кетони ізомерні одне одному.

Називають альдегіди частіше за кислотами, у які вони переходять при окисненні: оцтовий, масляний і ін. За систематичною

номенклатурою їх потрібно називати, додаючи до назви вуглеводню суфікс -аль: метаналь, етаналь і т. ін.

Кетони називають за назвами, що склалися історично, наприклад, ацетон, або за назвами радикалів, між якими розташована карбонільна група, закінчуючи назву словом «кетон»: диметилкетон, етилпропілкетон і т. ін. Систематична номенклатура вимагає суфіксу -он і цифри, що вказує, з яким саме атомом карбону зв'язаний кисень:



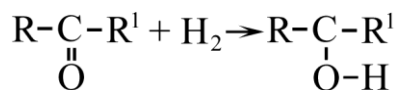
Спирти можна розглядати як перші стійкі продукти окиснення вуглеводнів, карбонільні сполуки – як продукти окиснення спиртів або як продукти глибшого окиснення вуглеводнів.

Маючи, порівняно з відповідними спиртами, більший вміст кисню, карбоніли повинні б були мати більшу температуру кипіння. Але й альдегіди, й кетони киплять значно нижче спиртів; це показує, що вони значно менше асоційовані. Пропаналь кипить при 48,8 °С, пропанон – при 56,1 °С, у той час як пропанол-1 – при 97,8 °С.

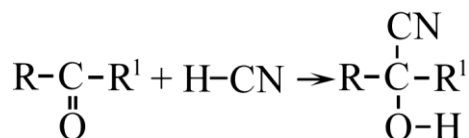
Альдегідам властивий різкий неприємний запах. Особливо цим відзначається бутираль (масляний альдегід). Але й інші приємних відчуттів не викликають; можна, наприклад, згадати, як пахне водний розчин формальдегіду (метаналю) – формалін. Запах кетонів відразу не викликає, а багатом запахом ацетону і його гомологів навіть подобається, хоча нюхати їх небезпечно.

І альдегіди, і кетони розчиняються у воді.

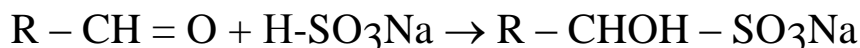
Карбоніли відзначаються високою реакційною здатністю. Практично всі реакції починаються з приєднання за карбон-оксигеновим зв'язком. У присутності каталізаторів карбоніли гідруються до спиртів: альдегіди – до первинних, кетони – до вторинних:



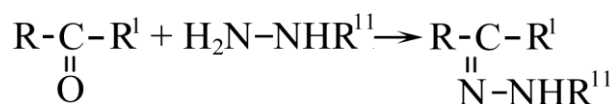
Приєднуючи гідрогенціан, карбоніли утворюють нітрили оксикислот:



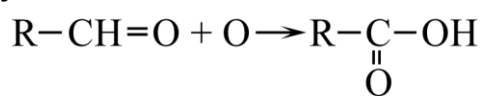
Характерними є реакції з натрій бісульфітом (гідросульфитом), у результаті яких утворюються нерозчинні у воді кристалічні солі:



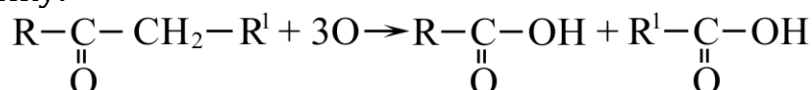
і реакції з похідними гідразину, які теж дають кристалічні сполуки – гідразони:



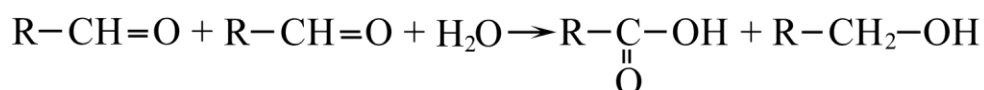
Альдегіди дуже легко окиснюються до органічних кислот з тим же числом атомів карбону:



Кетони окиснюються в більш жорстких умовах, із розривом карбонного кістяку:

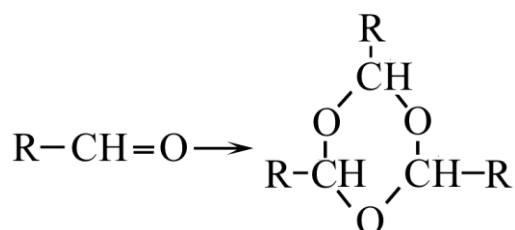


Цікавим різновидом реакції окиснення є реакція Канніццаро (реакція диспропорціонування), коли в присутності лугу одна молекула альдегіду окиснюється, а друга, така сама, за її рахунок відновлюється:



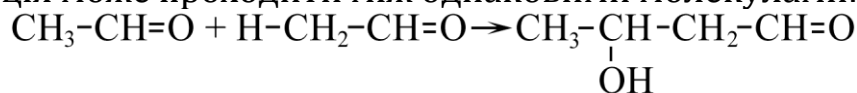
В результаті утворюється суміш спирту та органічної кислоти, що зайвий раз доводить генетичний зв'язок між алканами, алканолами, алканалями та алкановими кислотами.

Альдегіди здатні також до полімеризації, утворюючи параальдегіди:



Важливими в практичному відношенні є реакції конденсації. Вони проходять як приєднання до карбонілу сполук з активним атомом гідрогену. Одну з них ми розглядали трохи вище, коли вивчали реакції фенолів; карбонілом був формальдегід (метаналь), а постачальником гідрогену – фенол з активними атомами **H** в *o*- та *p*-положеннях.

Атом гідрогену, що опинився в  $\alpha$ -положенні до карбонілу, тобто в сусіднього з карбонільною групою атома карбону, – теж активний, тому конденсація може проходити між однаковими молекулами:



альдегідоалкоголь  
(альдоль)

Найважливіші представники карбонільних сполук – ацетатний альдегід (ацетальдегід, етаналь) та ацетон (пропанон).

Ацетальдегід – летка рідина, що легко займається, з різким неприємним запахом. Використовується як сировина у виробництві оцтової кислоти і деяких пластмас. Температура кипіння 20,2 °С, самозагорання 172 °С, спалаху (-40) °С. НКМПП 4 % (об.), ВКМПП 57 % (об.). Дуже токсичний, викликає подразнення слизових оболонок і дихальних шляхів із подальшим запаленням легенів.

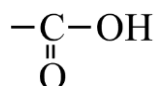
Ацетон - летка, рідина, яка легко займається. Температура кипіння 56,1 °С, плавлення (-95,5) °С, самозагорання 535 °С, загорання (-5) °С, спалаху (-18) °С. Самозагорається при контакті з сильними окисниками. Ацетон – токсичний, у малих дозах викликає наркотичний стан, у великих – отруєння, здебільшого печінки. Використовується як розчинник у багатьох виробництвах.

#### Висновок із питання 4.5.2

Карбонільні сполуки – це похідні вуглеводнів, у яких одна або більше пар атомів гідрогену заміщено на атом оксигену. Генетично їх можна розглядати як продукти окиснення спиртів. Фізичні і хімічні властивості визначаються наявністю карбонільної групи C=O, здатної до реакцій приєднання і заміщення. Більшість із карбонільних сполук – леткі і легкозаймісті речовини, за пожежною небезпечністю близькі до відповідних спиртів, мають наркотичні і токсичні властивості.

### 4.5.3. Органічні кислоти

До складу органічних кислот обов'язково входить карбоксильна група .



Ізомерія одноосновних кислот, тобто кислот, що мають у молекулі тільки один карбоксил, пов'язана з ізомерією карбонного кістяку. Називають кислоти найчастіше випадковими емпіричними назвами – оцтова, масляна, кротонова й ін. Назви за систематичною номенклатурою утворюють із назв вуглеводнів, до яких додають суфікс -ов і слово «кислота».



мурашина

кислота

(метанова)



ацетатна

кислота

(етанова)



CH<sub>3</sub>

ізомасляна

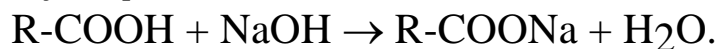
кислота

(2-метилпропанова)

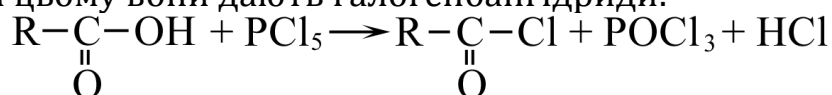
Нижчі представники, з числом атомів карбону до 3, – безбарвні, легкорухомі рідини з характерним запахом. Кислоти з числом атомів карбону 4-9 – маслянисті в'язкі рідини. Далі – тверді речовини. Із збільшенням кількості атомів карбону в молекулі зменшується густина кислоти і її розчинність у воді. Мурашина та ацетатна кислоти

важчі за воду, решта – легші. Температура кипіння органічних кислот ще більша, ніж температура кипіння відповідних спиртів, тобто ці рідини – ще більше асоційовані.

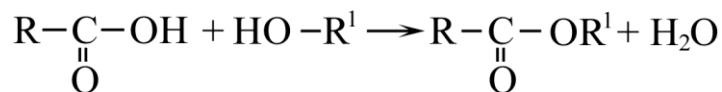
Як і мінеральні, органічні кислоти реагують із лужними металами і лугами, утворюючи солі:



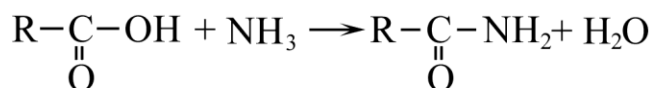
Але, на відміну від мінеральних кислот, органічні здатні обмінювати не тільки гідроген, а й гідроксил і навіть карбонільний оксиген. При цьому вони дають галогеноангідриди:



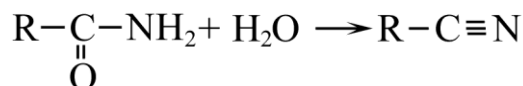
естери:



аміди:



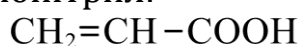
нітрили:



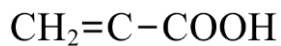
та інші похідні.

Найбільше застосування знайшла ацетатна (оцтова, етанова) кислота. Вона використовується в побуті і в харчовій промисловості – як консервант, а також у текстильній і хімічній – як дуже добрий розчинник і як сировина при багатьох синтезах.

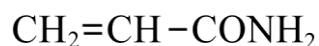
В хімії полімерних матеріалів широко застосовуються ненасичені акрилова (2-пропенова) і метакрилова (2-метил-2-пропенова) кислоти, а також похідні акрилової кислоти – акриламід і акрилонітрил:



акрилова  
кислота



$\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}$   
метакрилова  
кислота



акриламід



акрилонітрил

Маючи в молекулах більший відсоток кисню і більшу температуру кипіння, в пожежному відношенні органічні кислоти менш небезпечні, ніж відповідні алканони, алканали, алканолі і тим більше алкани. Із збільшенням молекулярної маси пожежна небезпечність зростає.

Ацетатна кислота кипить при 118,1 °С, має температуру спалаху 40 °С, загорання 61 °С, самозагорання 465 °С.

Мурашина (метанова) та ацетатна кислоти і концентровані водні розчини цих кислот вимагають у поводженні певної обережності, оскільки здатні викликати хімічні опіки і подразнення шкіри і дихальних шляхів.

#### *Висновок із питання 4.5.3*

Органічні карбонові кислоти можна розглядати як продукти подальшого окиснення карбонільних сполук. Карбоксильна група викликає потужну асоціацію молекул, тому органічні кислоти – це висококиплячі рідини або тверді речовини. Вони здатні до реакцій заміщення карбоксильного гідрогену, гідроксильної групи і гідроксильної групи разом із карбонільним киснем. Органічні карбонові кислоти – горючі речовини, хоча і менш небезпечні, ніж відповідні спирти, карбоніли чи аміни.

#### **4.5.4. Похідні кислот і спиртів**

Якщо в органічних кислотах замінити активний атом гідрогену, гідроксил або і гідроксильний і карбонільний кисень разом на інші групи, утворюються похідні кислот. Найпоширеніші з них – нітрили і естери.

Із нітрילів найбільше використовуються ацетонітрил і акрилонітрил. Перший має специфічні розчинні властивості. Другий полімеризують до поліакрилонітрилу – основи деяких пластмас і дуже цінних штучних волокон. Усі нітрили – дуже токсичні речовини, найтоксичніший із них – нітрил мурашиної кислоти, який ще називають синильною кислотою, або ціановоднем  $\text{H-C}\equiv\text{N}$ .

У пожежному відношенні вони близькі до спиртів з тим же числом атомів карбону. Наприклад, температура кипіння етилового спирту  $78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а ацетонітрилу  $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$  –  $82\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Але, на відміну від спиртів, при горінні вони можуть утворювати токсичні продукти  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  та ін.

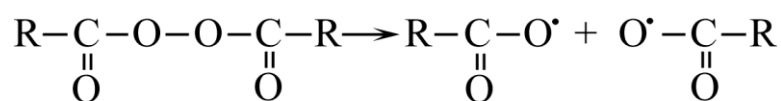
Естери – це продукти взаємодії органічних кислот зі спиртами. Естери ацетатної кислоти (етилацетат, бутилацетат, ізоамілацетат та інші) – це речовини з приємним фруктовим запахом. Використовуються як розчинники й, іноді, як есенції. На відміну від кислот, це рідини леткі і такі, що легко займаються. Так, етилацетат має температуру кипіння  $77\text{ }^{\circ}\text{C}$ , спалаху  $(-3)\text{ }^{\circ}\text{C}$ , загорання  $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ , самозагорання  $446\text{ }^{\circ}\text{C}$ . НКМПП для нього 3,55 %. ВКМПП 6,8 %. У сумішах з калієм перманганатом та іншими окисниками етилацетат здатен самозагоратися.

До похідних кислот і спиртів відносяться також жири. У розділі 2.2 вже говорилося про те, що жири є естерами триатомного спирту – гліцерину та органічних кислот різної молекулярної маси і різного



ступеню ненасиченості. Їх схильність до самонагрівання і самозагорання теж обговорювалася у розділі 2.2.

Окремо розглядають пероксидні похідні спиртів та органічних кислот. Окисленням спиртів у певних умовах при низьких температурах отримують алкілгідропероксиди R-OO-H і діалкілпероксиди R-OO-R. Із хлорангідридів кислот і пероксиду водню або з хлорангідридів і алкілгідропероксидів отримують діацилпероксиди R-CO-OO-CO-R та пероксидні естери R-CO-OO-R<sup>1</sup>. У складі всіх цих сполук є ланцюг із двох атомів кисню, з'єднаних між собою. Таке угруповання дуже нестійке і здатне розкладатися за гомологічним механізмом:



Завдяки цій властивості, пероксиди широко застосовуються як ініціатори радикальної полімеризації. В практиці використовуються як тверді (пероксид бензоїлу C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO-OO-COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> і пероксид кумілу C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-OO-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), так і рідкі (трет.-бутилпербензоат C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO-OO-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, дітрет.-бутилпероксид (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-OO-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> та трет.-бутилгідропероксид



Усі вони вимагають при поводженні особливої обережності, оскільки здатні вибухати при нагріві, струсі, контакті з металами змінної валентності (залізо, мідь, цинк) або навіть від дотику гострим предметом.

#### *Висновок із питання 4.5.4*

Серед похідних спиртів і органічних кислот є леткі і легкозаймисті рідини (етери і естери); сильнодіючі отрути (нітрили); речовини, схильні до самонагрівання (жири); речовини, здатні до довільного гомолітичного розкладу (пероксиди). Усі вони вимагають обережності в поводженні, при транспортуванні і зберіганні. Основну увагу треба скерувати на неприпустимість контакту більшості з них зі сторонніми речовинами і на неприпустимість роботи з ними осіб, що не пройшли відповідного інструктажу.

#### *Висновок із теми 4.5*

Кисневмісні сполуки – це продукти окиснення вуглеводнів. Залежно від глибини окиснення розрізняють спирти, карбоніли (альдегіди та кетони) і карбоксили (органічні кислоти), а також

похідні спиртів і кислот (етери, естери, нітрили, пероксиди та ін.). Фізичні і хімічні властивості їх визначаються типом функціональної групи і залежать від молекулярної маси сполуки і будови її карбонного кістяка. Майже всі кисневмісні органічні сполуки горючі, а деякі з них і токсичні. Поводження з цими речовинами вимагає знання, до якого саме типу відноситься конкретна речовина, які властивості, відповідно, має і які особливі заходи у зв'язку з тим треба вживати при поводженні з даною речовиною.

#### *Контрольні питання до теми 4.5*

1. Чим відрізняються між собою за складом і будовою молекули етанолу та метанолу?
2. Скільки атомів карбону, гідрогену та кисню має молекула пропанолу?
3. Скільки атомів кисню входить до складу молекули гліцерину (пропантріолу)?
4. Що мають спільного і чим відрізняються між собою за складом і будовою орто-крезол (метилфенол, орто-метилоксибензол) і бензиловий спирт (фенілметанол)?
5. У чому полягає головна різниця між гідролізним і деревним спиртом?
6. У чому полягає головна різниця між крохмальним, гідролізним і синтетичним спиртом?
7. Яка рідина найчастіше входить до складу автомобільних антифризів?
8. Скільки зв'язків карбонільної групи витрачено на зв'язки з атомами карбону в молекулі метанолу?
9. Скільки зв'язків карбонільної групи витрачено на зв'язки з атомами карбону в молекулі пропанолу?
10. Скільки зв'язків карбонільної групи витрачено на зв'язки з атомами карбону в молекулі етанолу?
11. Скільки атомів карбону і скільки атомів кисню входить до складу оцтової (ацетатної) кислоти?
12. До якого класу хімічних сполук відносяться жири?
13. Яка сполука більш небезпечна в пожежному відношенні – метанол чи деканол? Поясніть свою думку.
14. Яка сполука більше небезпечна в пожежному відношенні – метанол чи мурашина кислота? Поясніть свою думку.

#### *Література для поглибленого вивчення матеріалу даної теми*

1. Демидов П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П. Горение и свойства горючих веществ: Учебное пособие. – М.: Химия, 1981. – 272 с.
2. Петров А.А., Бальян Х.В., Троценко А.Г. Органическая химия: Учебник. – М.: Высшая школа, 2002. – 564 с.

## Тема 4.6. Властивості, пожежна і токсична небезпечність елементоорганічних сполук

### 4.6.1. Загальні поняття про елементоорганічні сполуки

Історично склалося так, що елементи періодичної системи було розподілено на органогенні і неорганогенні, тобто на ті, що утворюють органічні сполуки, і ті, що таких сполук не утворюють. До перших, безумовно, відносили карбон, гідроген, кисень, а також нітроген, сульфур і галогени. До других – усі метали, включаючи силіцій та арсен. Дещо невизначеними були фосфор та телур.

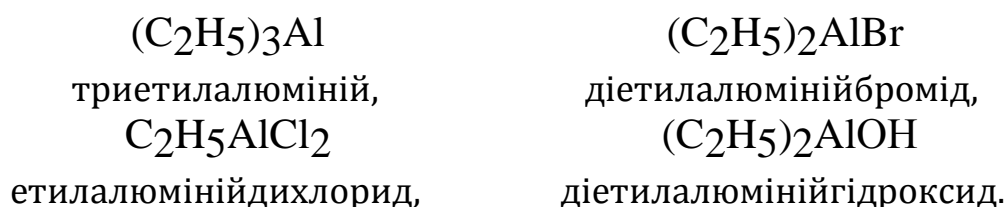
Згодом виявилось, що так звані неорганогенні елементи теж можуть входити до складу органічних сполук, причому не тільки утворюючи солі з органічними кислотами, а й будуючи прямий зв'язок карбон – елемент. Віддаючи данину історії, сполуки, що містять фосфор, телур, силіцій або будь-який метал, з прямим зв'язком елемент – карбон, називають елементоорганічними.

Отже, елементоорганічні сполуки обов'язково містять зв'язок C-EI.

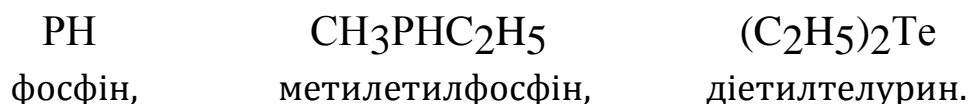
Сполуки з одновалентним елементом виглядають як вуглеводні, в яких один атом гідрогену замінено на елемент. Називають їх за назвою радикала, додаючи назву елемента:



Дво- і більше валентні метали можуть утворювати прості елементоорганічні сполуки, коли елемент має зв'язок тільки з атомами карбону; а можуть – змішані, коли частину з валентностей елемента витрачено на зв'язок з атомом карбону, а інші – на зв'язок із галогенами чи оксигрупою. Назви таких речовин складаються з назв радикалів, металу й елементів чи груп, із якими метал теж має зв'язок:



Неметалеві елементоорганічні сполуки розглядають як гідриди елементів, у яких атоми гідрогену замінено карбоновими радикалами:



#### Висновок із питання 4.6.1

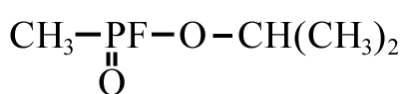
Елементоорганічні сполуки – це органічні сполуки, які містять неорганічний елемент, зв'язаний хоча б одним зв'язком з атомом карбону органічної сполуки.

#### 4.6.2. Фосфорорганічні сполуки

Фосфорорганічні речовини мають велике значення для існування живих організмів – як позитивне, так і негативне.

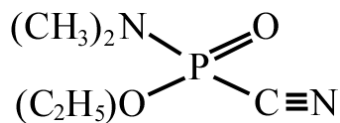
З одного боку, багато живих організмів, особливо високоорганізованих, без органічного фосфору не можуть існувати. В рослинах він входить здебільшого до складу білків насіння, в живих організмах – до складу білків крові, молока, мозкової тканини. Серед цих білків – такі фосфопротеїди, як казеїн (продукт, який виробляється з коров'ячого молока) і вітелін, який виділяють із білка яєць. Використовують фосфорорганічні сполуки і в промисловості. Естери фосфонових кислот і спиртів застосовуються у виробництві хімічно стійких пластмас, стійких до горіння плівок, а також як присадки до мастил і як флотореагенти.

А з іншого боку, саме до фосфорорганічних сполук відносяться такі бойові отруйні речовини, як



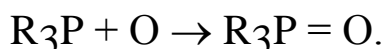
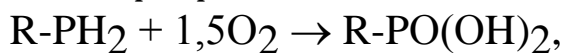
зарін

та



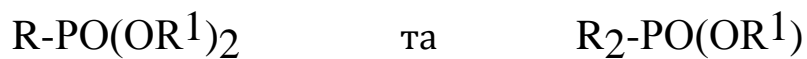
табун.

Найпростіші сполуки фосфору – це первинні R-PH<sub>2</sub>, вторинні R<sub>2</sub>P-H та третинні R<sub>3</sub>P фосфіни. З них лише метилфосфін – газ, з температурою кипіння 14 °С. Інші низькомолекулярні фосфіни кожного з цих рядів – рідини з дуже неприємним запахом. Сполуки, які мають у молекулі 12 і більше атомів карбону, – тверді речовини. Окиснюючись, усі фосфіни переходять у тверді фосфоровмісні органічні кислоти та оксиди фосфінів:



І фосфіни, і їх похідні – фосфоровмісні кислоти – горючі речовини, тобто здатні створювати певну небезпеку в пожежному відношенні. Правда, щоб вони загорілися, треба спочатку підняти температуру до 150 °С.

Дещо небезпечніші в пожежному відношенні естери фосфорорганічних кислот:



алкілфосфонати

алкілфосфінати.

Так, діетилфосфонат  $C_2H_5PO(OC_2H_5)_2$  – це безбарвна горюча рідина з неприємним запахом, густиною  $1,025 \text{ г/см}^3$ . Температура кипіння  $83 \text{ }^\circ\text{C}$ , спалаху  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ . Концентраційні межі поширення полум'я від  $0,97 \%$  до  $6,6 \%$ .

Отже, у пожежному відношенні фосфорорганічні сполуки не дуже небезпечні. Але при нагріві вище  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  або при взаємодії з водою більшість із них розкладається, виділяючи оксиди фосфору і вуглеводні. Останні легко загораються. Що ж стосується оксидів фосфору, то в умовах пожежі їх виділення є негативним, з одного боку, і позитивним – з іншого. Негативне – це те, що оксиди фосфору є токсичними; поєднуючись же з вологою повітря, вони ще й дають сильні мінеральні кислоти – метафосфатну й інші. А позитивне – це те, що оксиди фосфору є інгібіторами процесу горіння. Тому фосфор спеціально вводять до складу деяких виробів, наприклад, пластмасових, для надання їм властивостей самогасіння. Для цього найчастіше використовують органічні фосфоровмісні сполуки з ненасиченою алкільною частиною; їх просто кополімеризують із мономерами, які утворюють основний полімерний ланцюг.

#### *Висновок із питання 4.6.2*

Фосфорорганічні сполуки відіграють важливу роль у життєдіяльності живих організмів, у діяльності суспільства. В протипожежній практиці деякі з них застосовуються для надання матеріалам властивостей самогасіння. Здебільшого ж ці сполуки відносяться до пожежонебезпечних і токсичних речовин, які до того ж при спалюванні утворюють сильнодіючі мінеральні кислоти.

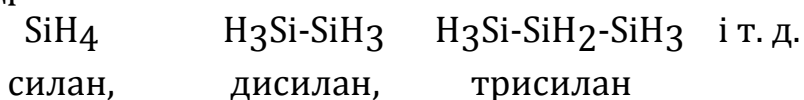
### **4.6.3. Силіційорганічні сполуки**

Силіцій у періодичній системі елементів є сусідом карбону по четвертій групі. Тому між властивостями силіцію і карбону існує певна подібність. Як і карбон, силіцій має валентність 4 і може з'єднуватись у ланцюги типу  $-Si-Si-Si-$  або  $-Si-O-Si-O-Si-O-$ , а також утворювати молекули з гідрогеном типу  $SiH_4$  та інші.

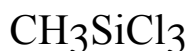
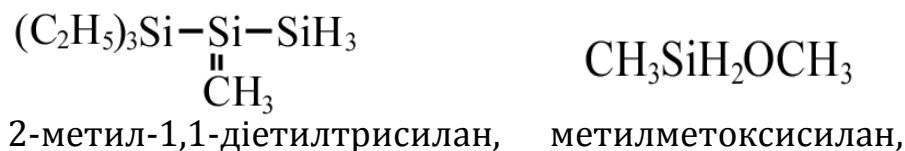
Однак є і певна різниця. Сполуки з подвійними і потрійними зв'язками для силіцію невідомі, зв'язки  $Si-Si$  та  $Si-H$  мають значно меншу міцність, ніж у випадку карбону.

Більшість органічних сполук силіцію – це сполуки з силіцій-карбонним зв'язком  $C-Si$ . Усі силіційорганічні сполуки поділяють на 4 типи.

1. Похідні силанів. Силани – це молекули, в яких є тільки силіцій та гідроген:

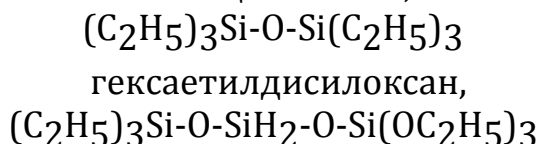


Їх похідні називають як силани, заміщені якимись групами:



метилтрихлорсилан.

2. Сполуки, що містять ланцюг Si-O-Si, силоксани:

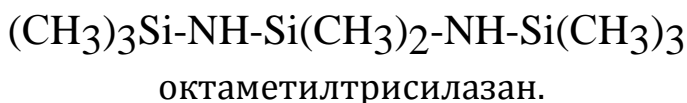


1,1,1-триетил-3,3,3-триетокситрисилоксан.

3. Якщо до атома силіцію приєднана гідроксильна група, сполуки називаються силанолами:



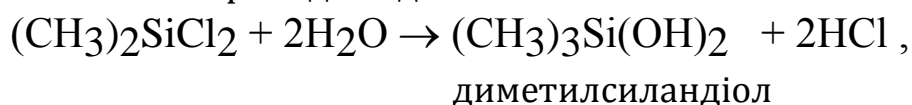
4. Якщо до атома силіцію приєднано амінну групу, маємо силазани:



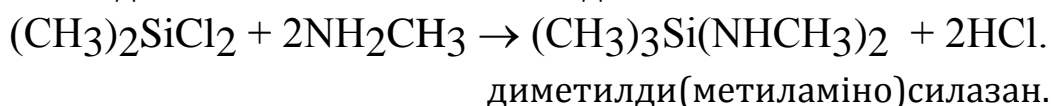
Властивості тетраалкілсиланів подібні до властивостей вуглеводнів. Так, при хлоруванні з опромінюванням сонячним світлом вони дають хлоралкілсилани:



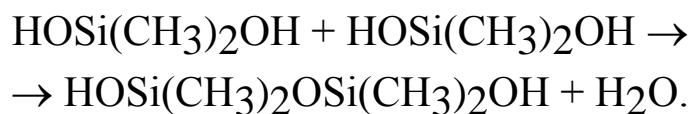
Гідроліз останніх приводить до силанолів:



а взаємодія з амоніаком і амінами – до силазанів:



У техніці з силанових сполук найширше застосування знайшли силандіоли і силантриоли. Силандіоли легко гублять воду й утворюють силоксани:



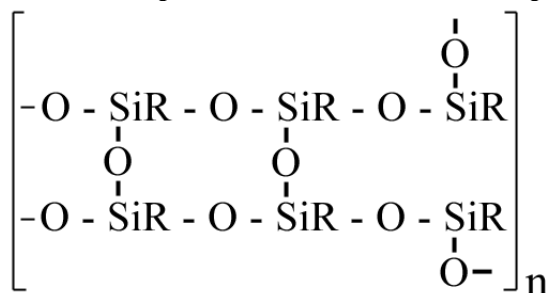
Така міжмолекулярна конденсація з виділенням води може проходити як поліконденсація з утворенням полісилоксанів, які іноді називають силіконами:  $\text{HOSiR}_2\text{-O-[-SiR}_2\text{-O-]}_n\text{-SiR}_2\text{OH}$ .

Обробка полісилоксанів триметилхлорсиланом дає маслоподібні продукти, які під назвою «силіконові масла»



використовуються як мастила спеціального призначення. Вони мають термічну стійкість до  $250^\circ\text{C}$  і не змінюють в'язкості в досить широкому інтервалі температур.

Деякі з силандіолів мають властивості, подібні до властивостей каучуку; їх так і називають – силіконові каучуки, або силластики. Ці матеріали відзначаються високими електроізоляційними якостями, термостійкістю і морозостійкістю, еластичність зберігають при температурах від  $(-60)^\circ\text{C}$  до  $(+200)^\circ\text{C}$ . Недолік – невисока міцність на розрив:  $30\text{-}30\text{ кг/см}^2$  проти  $200\text{-}250$  для карбонових каучуків. Обробка силастиків окисниками дає, подібно вулканізації карбонових каучуків, матеріали тримірної структури. Подібні тримірні полісилоксани отримують і безпосередньо дегідратацією алкілсилантриолів:



Речовини з тримірною структурою нерозчинні і неплавкі. Тримірні полісилоксани – тверді, крихкі, неплавкі смоли, які широко використовуються як термостійкі електроізоляційні матеріали, що витримують температуру до  $300^\circ\text{C}$ .

Ще одна цінна властивість силіційорганічних матеріалів – їх незмочуваність водою, завдяки чому ці матеріали поза конкуренцією при просочуванні тканин, яким треба надати гідрофобності, особливо якщо одночасно з гідрофобністю потрібна і термостійкість.

За фізичними властивостями метилсилан  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$  і диметилсилан  $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$  – це гази, що легко загораються, решта силанів, усі галогенсилани, силоксани і т. д. – рідини. Нижчі з цих

рідин відносяться до летких і таких, що легко загораються; вищі – до горючих. Більшість з органічних похідних силіцію має дуже широку область займання. НКМПП для деяких із них не перевищує 0,2 %, а ВКМПП може перевищувати 90 %. Температура спалаху нижчих алкілсиланів (-70)–(-20) °С, алкоксисиланів – (+20)–(+30) °С. Горять силіційорганічні сполуки яскравим полум'ям із температурою 1200-1300 °С.

#### *Висновок із питання 4.6.3*

Силіційорганічні сполуки широко використовуються в техніці. Нижчі з них – пожежонебезпечні гази і рідини з широким інтервалом пожежонебезпечних концентрацій і низькою температурою спалаху. Вищі – в'язкі рідини і тверді речовини, здатні горіти яскравим полум'ям із температурою 1200-1300 °С.

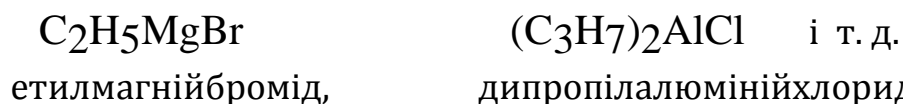
#### **4.6.4. Металоорганічні сполуки**

До металоорганічних сполук відносяться речовини, в яких є зв'язок метал – карбонний радикал. У простих металоорганічних сполуках інших зв'язків метал не має:



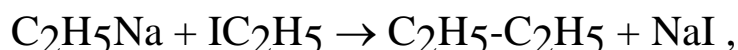
триетилпропілсвинець

У змішаних, крім атома карбону, метал зв'язаний ще й з йоном галогену, або іншим аніоном.

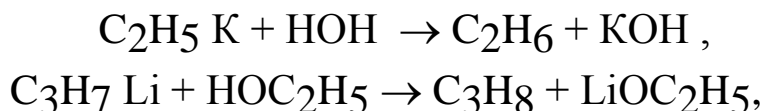


Використовують металоорганічні сполуки як каталізатори катіонної та аніонної полімеризації при синтезах полімерних сполук, як антидетонаторні добавки до карбюраторних палив, як активні проміжні речовини в органічних синтезах.

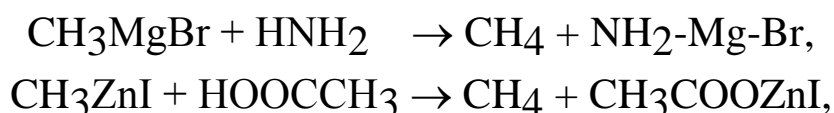
Всі металоорганічні сполуки мають деякі однакові властивості. Вони реагують із галогенними алкілами, утворюючи алкани і неорганічні солі:



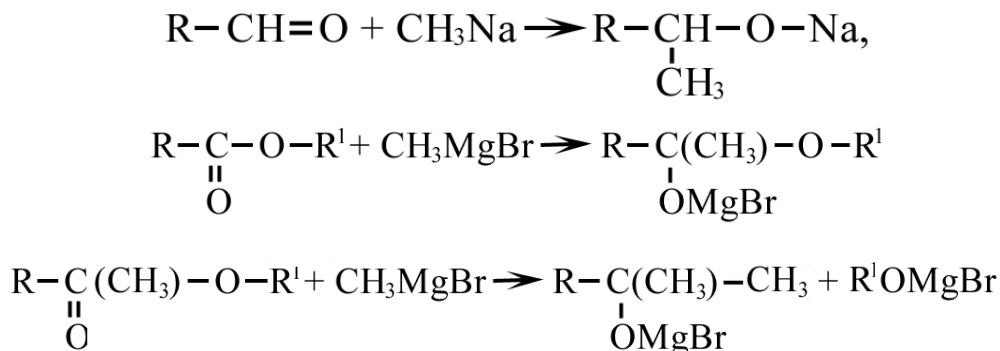
із сполуками, які мають активний атом гідрогену, вони обмінюють цей атом на атом металу:



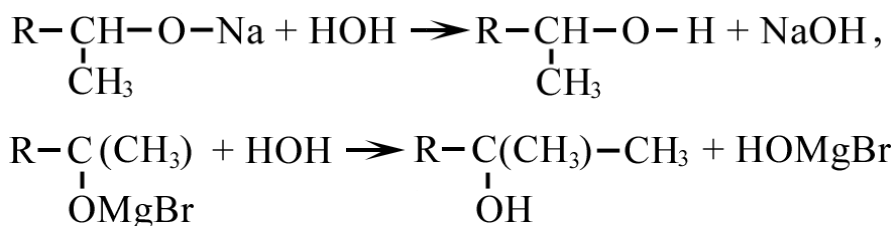




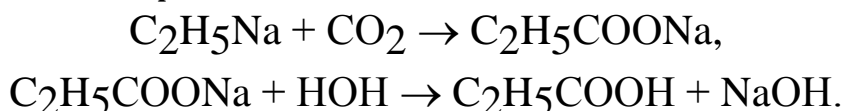
металоорганічні сполуки приєднуються за подвійними зв'язками карбонілів і карбоксилів:



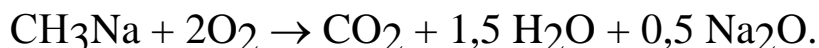
Останню реакцію часто використовують для одержання з альдегідів, кетонів і естерів первинних, вторинних та третинних спиртів:



З вуглекислим газом усі металоорганічні сполуки реагують, утворюючи солі органічних кислот, у яких на один атом карбону більше, ніж у вихідній речовині:



Властивості металоорганічних сполук великою мірою залежать від того, який саме метал входить до складу даної молекули, і від того, проста це сполука чи змішана. Чим активніший метал, тим активніша і його органічна сполука. Так, сполуки лужних металів – безбарвні кристалічні речовини, здатні приєднуватися навіть за подвійними карбон-карбовими зв'язками. На повітрі самозагораються з вибухом:



З вибухом же вони реагують із водою і вуглекислим газом.

Сполуки алюмінію, магнію, цинку – рідини. Вони теж самозагораються, але без вибуху:

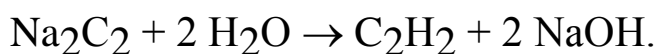


При контакті ж із водою або вуглекислим газом теж вибухають.

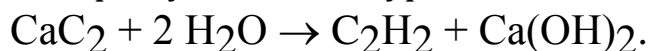
Органічні сполуки важких металів – рідини, в повітрі відносно стійкі, але з часом окиснюються або гідролізуються. Усі вони дуже токсичні, одна з найтоксичніших – тетраетилсвинець  $Pb(C_2H_5)_4$ , який у країнах СНД і дотепер використовується як антидетонаторна добавка.

Іноді до металоорганічних сполук відносять також карбіди – сполуки металу з карбоном і карбоніли – сполуки металу з карбон оксидом. Взагалі-то, до сполук, які підпадають під класифікацію органічних, їх відносити не можна; ми це будемо робити тільки з огляду на схожість пожежонебезпечності цих металопохідних.

Карбіди лужних металів  $Me_2C_2$  – тверді речовини. На повітрі і в сухому кисні вони стійкі, бурхливо, з вибухом реагують з водою, утворюючи ацетилен:



Карбіди інших металів – теж тверді, стійкі в сухому повітрі речовини. З водою вони реагують менш бурхливо, без вибуху:



Карбоніли металів – тетракарбоніл нікелю  $Ni(CO)_4$ , пентакарбоніл феруму  $Fe(CO)_5$  та інші – рідини, які киплять при температурі 40-100-150 °С. На повітрі вони самозагораються, іноді з вибухом. Використовуються при одержанні особливо чистих металів і в деяких синтезах. Дуже токсичні, при вдиханні парів швидко розвивається набряк легенів.

Металоорганічні сполуки лужних, лужноземельних і деяких інших легких металів (наприклад, алюмінію) відносяться до пірофорів, оскільки на повітрі вони самозагораються при температурі, нижчій за 0 °С; наприклад, метилнатрій – при температурі, нижчій за (-100) °С.

#### *Висновок із питання 4.6.4*

Металоорганічні сполуки, а також карбіди і карбоніли металів є речовинами, виключно небезпечними в пожежному відношенні. Більшість із них здатна самозагоратися на повітрі навіть при низьких температурах. Крім того, більшість з них реагує з водою, виділяючи горючі речовини, а іноді й вибухаючи.

#### *Висновок із теми 4.6*

Елементоорганічними називають сполуки, які мають неорганічну (метал, силіцій, фосфор) і органічну (вуглеводневі радикали) частину. За винятком деяких силіційорганічних, усі елементоорганічні сполуки токсичні. В пожежному відношенні

найбільш небезпечними є металоорганічні похідні, особливо похідні лужних металів. Зважаючи на можливість бурхливої реакції і вибуху, при горінні елементоорганічних сполук забороняється застосування для гасіння полум'я води, а при горінні металоорганічних сполук забороняється і застосування вуглекислого газу та твердої вуглекислоти.

#### *Контрольні питання до теми 4.6*

1. Зв'язок між якими елементами обов'язково мають молекули елементоорганічних сполук?
2. Які елементоорганічні сполуки називаються змішаними?
3. До якого класу хімічних сполук відносяться бойові отруйні речовини зарін та заман?
4. З якою метою до складу деяких пластмас вводять фосфор?
5. Які елементи обов'язково входять до складу силанів?
6. Чим відрізняються між собою за будовою прості та змішані металоорганічні сполуки?
7. Яка речовина в пожежному відношенні небезпечніша – метилнатрій чи тетраетилсвинець? Охарактеризуйте поведінку кожної з цих речовин при контакті з повітрям.
8. До яких речовин з точки зору пожежної небезпечності відносяться металоорганічні сполуки лужних та лужноземельних металів, алюмінію?

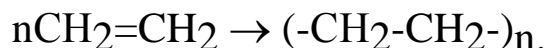
#### *Література для поглибленого вивчення матеріалу даної теми*

1. Демидов П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П. Горение и свойства горючих веществ: Учебное пособие. – М.: Химия, 1981. – 272 с.
2. Петров А.А., Бальян Х.В., Троценко А.Г. Органическая химия: Учебник. – М.: Высшая школа, 2002. – 564 с.
3. Писаренко А.П., Хавин З.Я. Курс органической химии: Учебник. – М.: Высшая школа, 1985. – 527 с.
4. Г.І. Єлагін, М.Г. Шкарабура, М.А. Кришталь, О.М. Тищенко. Основи теорії розвитку та припинення горіння. – Черкаси 2001 – 447 с.

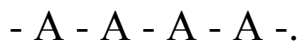
## Тема 4.7. Основні відомості про полімери

### 4.7.1. Поняття про мономер, полімер, поліконденсати

Слово «полімер» перекладається, як «багато ланок». Ясно, що існує і слово, яке означає «одна ланка». Це слово – «мономер». У найпростішому випадку полімер утворюється з мономеру полімеризацією останнього. Найбільш елементарний приклад – полімеризація етилену:



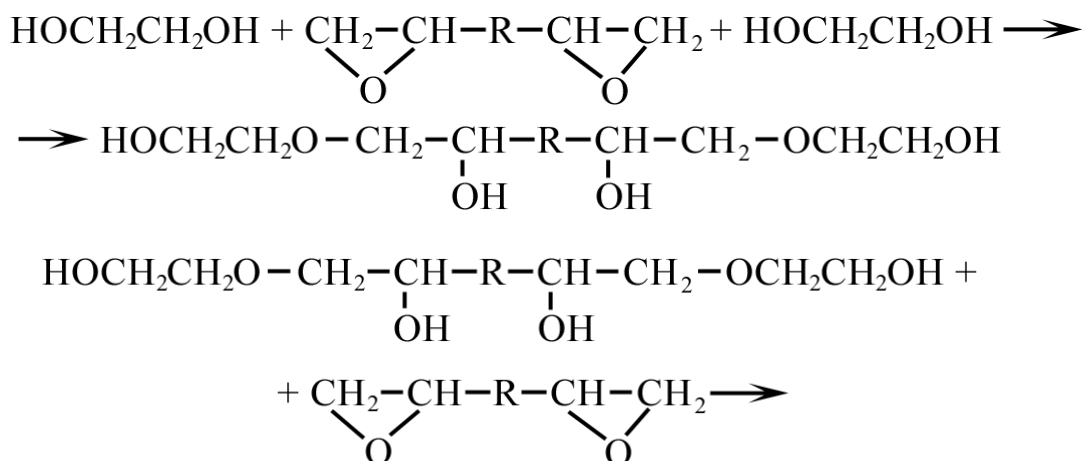
У полімерній молекулі всі атоми карбону зв'язані між собою ковалентними зв'язками й утворюють один велетенський ланцюг. Зважаючи на це, полімерні матеріали називають високомолекулярними речовинами, точніше було б – великомолекулярними. Складаються такі молекули з тисяч і сотень тисяч однакових ланок:



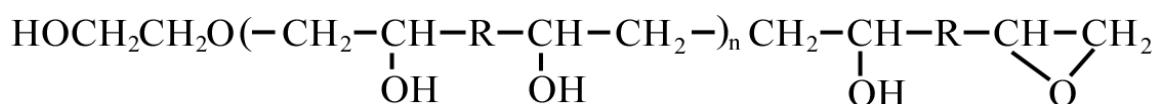
Молекулярні маси відомих полімерів коливаються в дуже широких межах – від кількох тисяч до сотень тисяч і мільйонів.

Наведений приклад з етиленом – полімеризація шляхом розкриття подвійного зв'язку мономерів, які цей подвійний зв'язок містять. Таким же способом – полімеризацією – отримують полістирол, поліхлорвиніл, поліоксиетилен і багато інших полімерів.

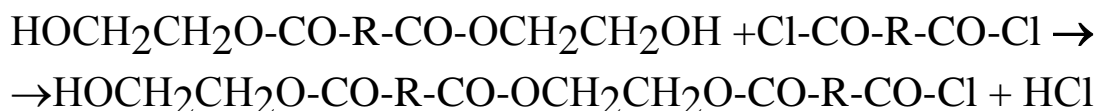
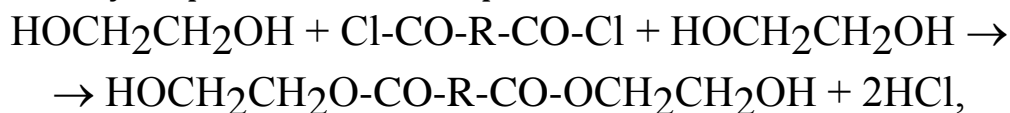
Але такий спосіб не є єдиним шляхом утворення полімерів. Молекули з великою кількістю однакових ділянок можуть утворюватися і за механізмом поліконденсації. Цей термін охоплює дуже багато різновидів хімічних реакцій. Основною рисою сполук, які беруть участь у поліконденсації, є наявність в одній молекулі двох або більше функціональних груп. Поліконденсація може проходити з виділенням якихось низькомолекулярних продуктів (наприклад, води), а може і без виділення будь-чого. Наприклад, етиленгліколь може вступати в реакцію поліконденсації з дієпоксидною сполукою без виділення чого б то не було, крім полімеру:



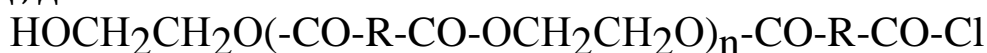
і т. д. до



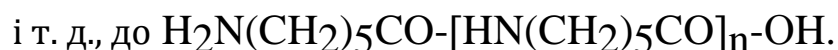
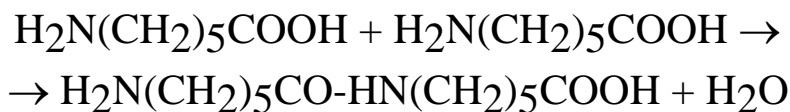
А може реагувати з двохосновними кислотами, виділяючи воду, а краще – з хлорангідрідами цих кислот, виділяючи хлороводень. В обох випадках утворюється поліестер



і т. д., до



Коли в реакції, як у наведеному прикладі, беруть участь два і більше типів молекул, процес відносять до гетерополіконденсації; коли ж між собою реагують однорідні молекули, маємо гомополіконденсаційний процес. Наприклад, при утворенні капрону, точна назва якого полікапронамід, у поліконденсації бере участь тільки амінокапронова кислота:



За походженням усі полімерні матеріали розподіляють на природні, штучні та синтетичні.

Природні – викопні полімери і полімери рослинного та тваринного походження.

В основі штучного полімеру теж лежить природна сировина, яку переробляють за реакціями полімераналогічних перетворень. Наприклад, відходи бавовни обробляють хлоретаном, отримуючи етроли, або ацетатним ангідридом, отримуючи ацетатцелюлозу.

Синтетичні полімери – продукт спеціально проведених полімеризації або поліконденсації мономерних сполук.

#### *Висновок із питання 4.7.1*

До полімерних матеріалів відносяться високомолекулярні сполуки природного, штучного та синтетичного походження, які містять угруповання атомів, що повторюються багато разів в одній молекулі. Всі синтетичні високомолекулярні сполуки отримують із низькомолекулярних. Хімізм їх утворення полягає в реалізації процесу полімеризації або процесу поліконденсації.

#### 4.7.2. Високомолекулярні лінійні речовини та їх використання

Якщо мономер, що полімеризувався, містив тільки один подвійний зв'язок або при поліконденсації кожен мономер містив тільки дві функції, утворюється так званий лінійний полімер, який має властивості термопласту. Останній термін означає, що полімер при певній температурі стає м'яким, пластичним, а при подальшому нагріві починає «текти», плавитися. Крім здатності розплавлятися, термопласти здатні і розчинятися. Для кожного з них можна підібрати відповідний органічний розчинник. Наприклад, полістирол розчиняється в дихлоретані, толуолі, поліетилен – у теплому піридині, а поліакрилова кислота – навіть у воді.

Використовують термопласти як конструкційні матеріали, плівки, компоненти лаків та фарбувальних емалей, волокна. Розглянемо окремо кожен із цих напрямків.

З природного полімеру – шелаку – виготовляють тільки маловідповідальні вироби – сувеніри, прикраси; колись саме з шелаку виготовляли грамофонні платівки.

Полістирол, поліетилен, поліаміди, лавсан (поліетилентерефталат), як конструкційні використовуються в більших масштабах. З них виготовляють труби, корпуси електроприладів, наприклад, телефонів, задні стінки корпусів телевізорів, в останні роки – пляшки для напоїв і т. ін. Зрідка зустрічаються навіть капронові та нейлонові шестерні і подібні деталі. Але все-таки там, де потрібні міцність або теплостійкість, конструкцій із лінійних полімерів – термопластів – не використовують.

Плівки виготовляють як із штучних полімерів (целофан, триацетат целюлози, колоксилін), так і з синтетичних (поліетилен, поліпропілен, лавсан). Всі ці плівки виявилися досить дешевими у виготовленні і дуже зручними в побуті та в техніці, тому виробництво їх безперервно зростає. Виготовляють плівки на спеціальних автоматах, продавлюючи розплавлений термопласт крізь калібровану щілину і роздуваючи одержаний рукав повітрям.

Лаки. Кожен лак – це розчин лінійного полімеру (термопласту) в леткому розчиннику. У більшості випадків лінійний полімер містить ще й подвійні зв'язки, які забезпечують його подальшу «зшивку». Як компонент лаків найчастіше використовують поліестеракрилати. Для забезпечення потрібного забарвлення в лаки вводять розчинні барвники, а для забезпечення скорішого тужавіння – відповідні сикативи – каталізатори тужавіння. Про зшивку і тужавіння ми поговоримо трохи згодом.

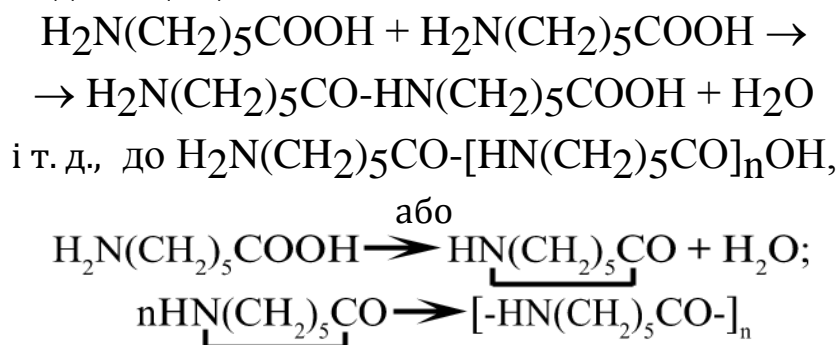
Фарби та фарбувальні емалі – це системи, забарвлення якими забезпечується пігментами-наповнювачами, переважно

мінеральними. Розподіляються вони на два типи. Масляні готуються на основі рідкої олії (оліфи), яка містить естери олеїнової й інших ненасичених кислот: льняна олія, соняшникова та інші. До композиції вводять також сикативи й іноді невелику кількість розчинника. Розчинникові фарби – це власне лаки, змішані з мінеральними чи органічними барвниками-наповнювачами, або емульсії, тобто системи, в яких у рідині суспендований тонко розмелений полімер, який у цій рідині не розчиняється, але набухає, стає липким. Як пігмент здебільшого застосовують оксид або сіль якогось металу. У суміші полімеру з розчинником пігмент розчиняється не здатний і поступово випадає в осад, тому такі фарби і фарбувальні емалі перед використанням необхідно ретельно перемішувати. На відміну від лаків на оліфах, у синтетичних лаках та фарбувальних емалях плівку покриття створює лінійний полімер після випаровування розчинника. Якщо такий термопласт не містить подвійних зв'язків (так звані нітролаки та нітроемалі), він утворює покриття, яке може бути розчинене і зняте придатним розчинником, наприклад, ацетоном або етилацетатом.

Волокно. Натуральне волокно – це вовна, бавовна, льон.

Штучне волокно, як і будь-який інший штучний полімер, в основі має натуральний матеріал. Так, віскозний шовк – власне, та ж бавовна. Відходи бавовняної промисловості обробляють гідроксидом натрію і сульфуркарбом  $CS_2$ . Ксантогенат, який утворюється при такій обробці, розчинний у воді. Густих розчин продавлюють крізь фільтри (свого роду сито) в сульфатну кислоту. Фільтри – це маленькі отвори, на зразок тих, що в решітці м'ясорубки, тільки набагато меншого діаметра. У кислоті ксантогенат гідролізується до вихідної целюлози, але вже у вигляді тонких ниток. Приблизно таким же способом виробляють ацетатне волокно.

Синтетичні волокна – продукт спеціально проведених полімеризації або поліконденсації. Так, капрон – продукт гомополіконденсації  $\epsilon$ -амінокапронової кислоти або результат полімеризації амідів  $\epsilon$ -амінокапронової кислоти – продукту внутрішньої конденсації цієї кислоти:



Один з нейлонів – найлон-66 – це продукт поліконденсації гексаметилендіаміну з адіпіноювою кислотою:

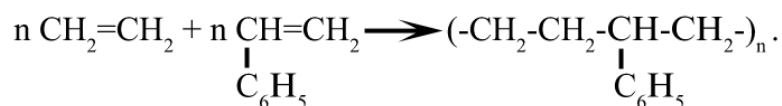


#### Висновок із питання 4.7.2

Лінійні високомолекулярні сполуки широко використовуються для виготовлення товарів промислового і побутового призначення. Із лінійних полімерів виготовляють плівки, лаки, фарбувальні емалі, волокна, а також маловідповідальні конструкційні елементи і вироби.

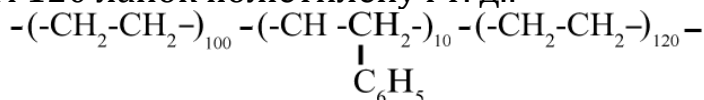
### 4.7.3. Утворення кополімерів, розгалужених полімерів, тримірних (зшитих) структур. Вулканізація

У реакції полімеризації може брати участь не один мономер, а два і більше. У такому разі говорять про кополімеризацію. Наприклад:



етилен      стирол      поліетилен-ко-полістирол

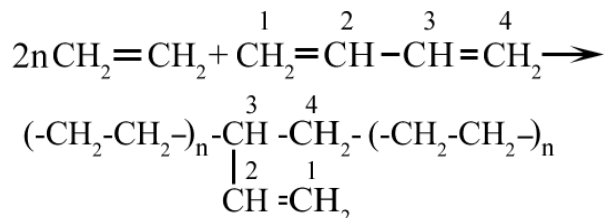
Ясно, що мономери можна брати в будь-якому співвідношенні, а не тільки один до одного. Ланки мономеру, який брався в меншій кількості, можуть розподілятися здебільшого ланцюзі блоками або статистично. Наприклад, сто ланок поліетилену, потім 10 ланок полістиролу, потім 120 ланок поліетилену і т. д.:



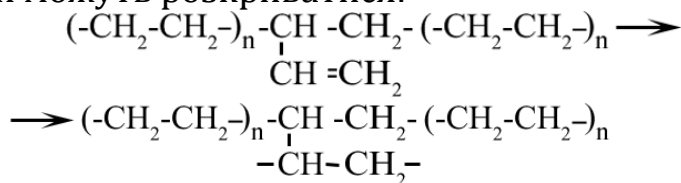
або 10 поліетилену, одна стиролу, знов 10 поліетилену, знов одна стиролу і т.д.

Крім мономерів з одним подвійним зв'язком, часто використовують сполуки з двома і більшою їх кількістю: дієни, триєни і т. д. Коли такого полієну в основній суміші небагато, утворюються полімери, які містять поодинокі подвійні зв'язки.

Наприклад:

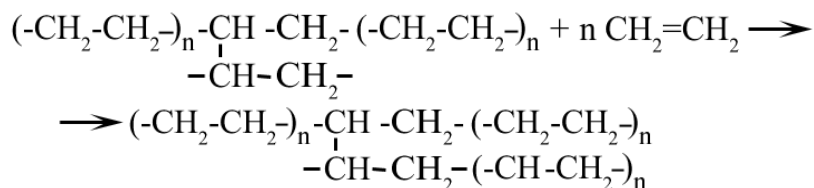


Ці зв'язки можуть розкриватися:



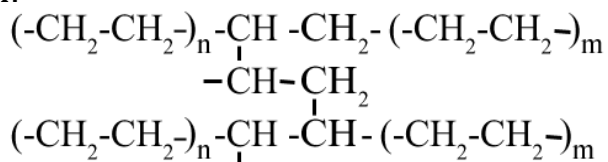


а за вільними валентностями можуть приєднуватися нові молекули мономеру, започатковуючи боковий ланцюг основної нитки:

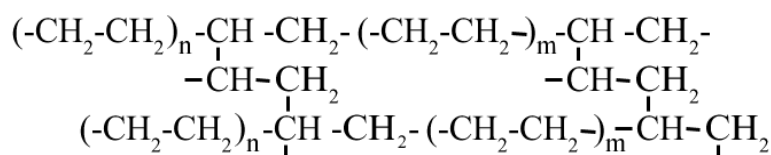


Утворюється розгалужений полімер.

При більшій кількості полієнової компоненти лінійний полімер має і більшу кількість залишкових подвійних зв'язків. Молекули з такими залишковими подвійними зв'язками мають деякі особливості. По-перше, вони дуже еластичні, це – так звані каучуки. По-друге, вони можуть реагувати одна з одною, тобто сусідні молекули «зшиваються» поперечними зв'язками:

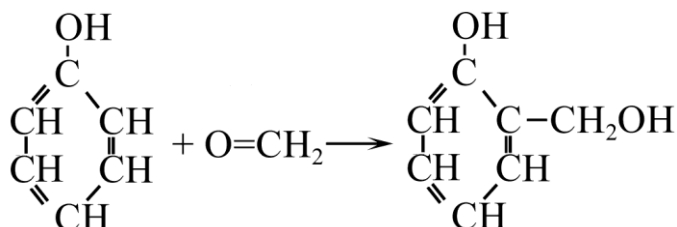


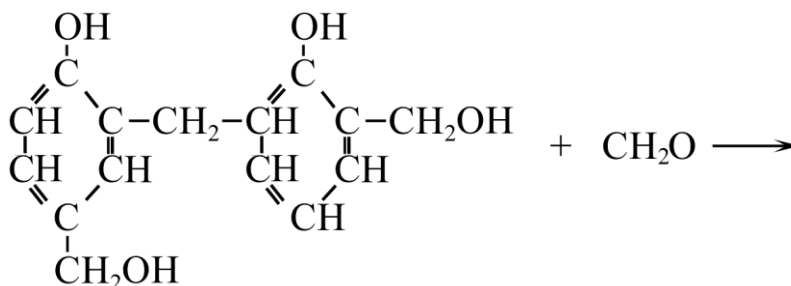
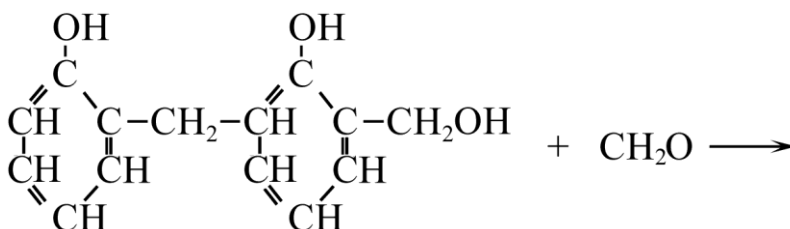
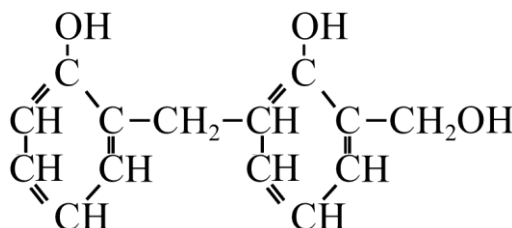
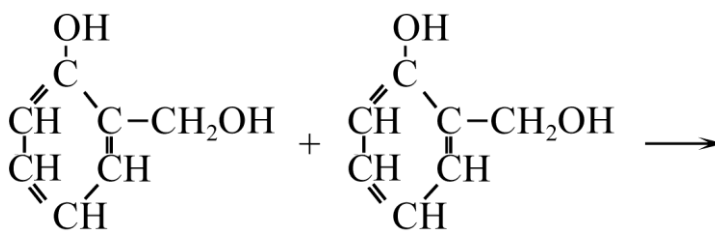
У граничному випадку таких зв'язків виникає багато, таким чином, лінійного полімеру в суміші не залишається – вся суміш зшивається в одну гігантську тримірну молекулу:



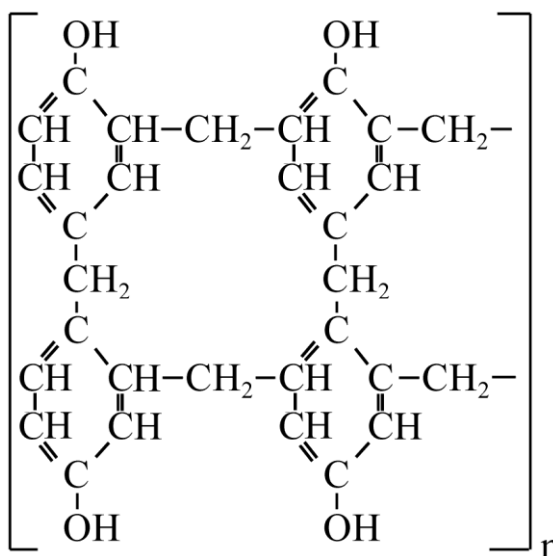
Виникає реактопласт. Реактопласти ні плавитися, ні розчиняються в будь-якому розчиннику не здатні. Це міцні і водночас хрусткі речовини. Якщо вироби з термопластів дозволяють обробку плавленням, зварюванням, штамповкою та ін., то вироби з реактопласту при пошкодженні відновити неможливо, хіба що за допомогою клею. Проте, завдяки невеликій вартості, привабливому вигляду і діелектричним властивостям, такі вироби використовуються дедалі ширше.

Зшиті структури можна створювати не тільки полімеризацією, а й поліконденсацією, коли хоча б один із компонентів має не дві, а три і більше функцій. До найвідоміших зшитих поліконденсатів належать епоксидні смоли (продукт взаємодії дієпоксиду з гліцерином або поліаміном), а також мочевино- і фенолоформальдегідні смоли. Останні утворюються за реакцією, яка для формальдегіду є реакцією приєднання, а для фенолу – реакцією заміщення:



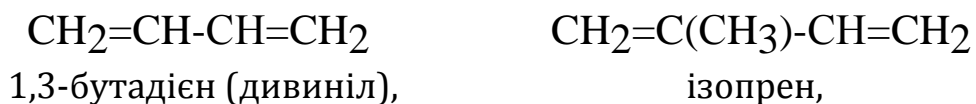


і т.д. до чогось подібного



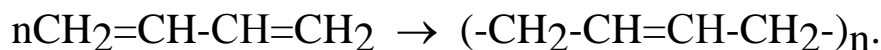
Окремим випадком утворення тримірних структур є вулканізація. Найчастіше цей термін застосовують у техніці

виготовлення гуми та ебоніту. І те, й інше виготовляють із каучуку. І природний, і синтетичний каучук – це продукти полімеризації або кополімеризації мономерів із кількома подвійними зв'язками. Природний найчастіше має в основі ізопрен (2 – метилбутадієн-1,3), а синтетичний – дивиніл (1,3-бутадієн) або хлоропрен (2-хлорбутадієн-1,3):

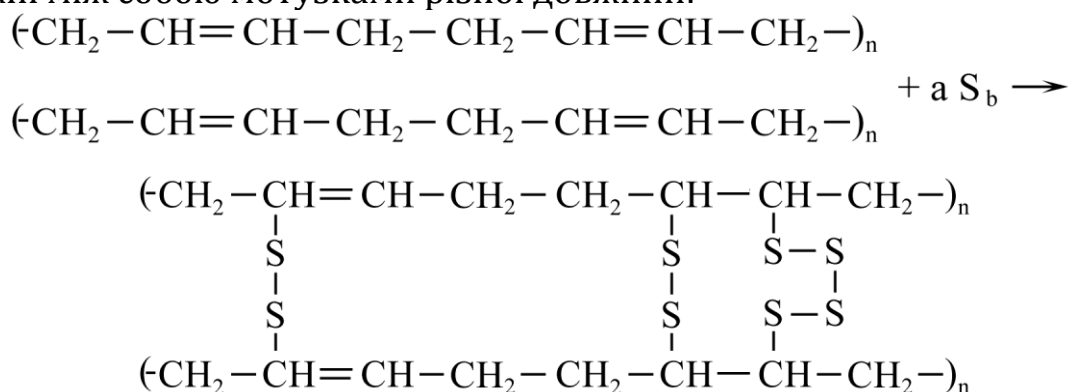


хлоропрен.

При полімеризації подібні мономери й утворюють каучуки – лінійні полімери із статистично розташованими вздовж полімеру подвійними зв'язками:



Каучуки – дуже еластичні матеріали, здатні розтягуватися в десятки разів, а потім повертатися в попередній стан; еластичні, але недостатньо міцні і недостатньо зносостійкі. Для підвищення міцності і зносостійкості каучук переробляють у гуму або в ебоніт. Переробка зводиться до змішування подрібненого каучуку з наповнювачами (найчастіше вуглецевою сажею) і вулканізації. Вулканізація – це, власне, зшивка за подвійними зв'язками. Найчастіше її здійснюють сіркою, яку вмішують у подрібнений каучук разом із наповнювачами та іншими компонентами. Потім всю суміш нагрівають перегрітим паром. Створюється сітка з поперечними зв'язками, подібна великій кількості паралельно розташованих сіток, які в деяких вузлах ще й зв'язані між собою мотузками різної довжини:



Зшивка знижує еластичність, але збільшує міцність, зносостійкість і стійкість до розчинників. Таким чином із каучуків одержують гуму. Чим більше сульфуру, тим нижча еластичність гуми і тим вищі її зносостійкість, міцність і стійкість до розчинників. При дуже великому вмісті сульфуру гума перетворюється на ебоніт.

Виникає реактопласт. Реактопласт не здатен ні плавитися, ні розчинятися. Його можна тільки зруйнувати. Тому реактопласти не можна ні переплавити, ні поєднати зварюванням.

Зрозумівши, що таке вулканізація, повернімося до лаків та фарб. Тужавіння лаків і фарб на оліфі та олігоестеракрилатах, а також тих, що містять спеціально введені полієнові сполуки, проходить за процесом, подібним до вулканізації. Агентом, що вулканізує, тут виступає кисень повітря. Покриття з таких лаків і фарб після тужавіння зняти ніяким розчинником неможливо. Такі покриття можуть потріскатися, їх можна зняти механічно, а розчинити в будь-чому неможливо. Термін «фарба висохла» до масляних, і подібних ним фарб із хімічної точки зору застосовувати неграмотно. Вони не висихають, а твердіють, тужавіють; іде процес зшивки за залишковими подвійними зв'язками.

Інша річ – так звані «нітрофарби», в яких покриття утворюється з лінійного полімеру. Тут дійсно плівка зорганізується безпосередньо після випаровування розчинника, тобто фарба дійсно «сохне» і ніяких полімеризаційних чи вулканізаційних процесів не відбувається. У будь-який час таку плівку, якою б старою вона не була, можна зняти придатним розчинником.

#### *Висновок із питання 4.7.3*

Полієнові і багатофункціональні сполуки здатні до утворення зшитих тримірних структур, реактопластів. Особливостями тримірних полімерів і поліконденсатів є неплавкість і нерозчинність у будь-яких розчинниках. Реактопласти використовуються як конструкційні матеріали, а також, при регульованому ступеню зшивки, як гуми різної еластичності і різного призначення.

#### **4.7.4. Особливості горіння полімерів різних типів**

Будь-яка пластмаса – це полімер із певними добавками: наповнювачами, пластифікаторами, барвниками та ін.

У деяких пластмасах кількість добавок, здебільшого наповнювачів, досягає 70 %. Так, ДСП та ДВП – це мочевино- або феноло-формальдегідні смоли, наповнені відходами деревини; склопластики – епоксидна смола, армована скляними нитками і т. ін. Якщо наповнювач негорючий, то пожежонебезпечність пластмаси порівняно з пожежонебезпечністю чистого полімеру знижується; при використанні ж таких наповнювачів, як папір, тканина, деревина і подібні, матеріал стає більш пожежонебезпечним, ніж чистий полімер. А як же горять самі полімери?

Лінійні полімери при горінні спочатку від нагріву стають пластичними, потім плавляться, далі розкладаються (піролізуються).

Випаровуватись полімери не здатні, температура їх розкладу набагато нижча, ніж температура кипіння, тому молекули розплавленого лінійного полімеру при подальшому нагріві розкладаються на менші молекули, на молекули речовин, які при температурі пожежі переходять у газоподібний стан. Горять вже газоподібні друзки полімерів.

Тримірні полімери не здатні і плавитися, вони розкладаються на менші молекули (піролізуються) прямо з твердого стану.

Піроліз – процес, який потребує великої кількості енергії, тому лінійні полімери при горінні досить довгий час лишаються розплавленими, настільки, що встигають утворити значні калюжі розпеченої і липучої речовини. На вертикальних поверхнях така рідина стікає донизу або дає краплі, які падають донизу, прилипаючи на своєму шляху до всього, чого торкаються, і підпалюючи усе горюче. На горизонтальних поверхнях вони здатні утворювати розпечені калюжі глибиною до 10 см.

Продукти розкладу більшості полімерів токсичні. Так, до складу продуктів розкладу нейлону, капрону й інших поліамідів входять ціановодень HCN та оксиди нітрогену NO, NO<sub>2</sub> й ін. При розкладі і горінні поліхлорвінілу утворюється гідроген хлорид. Крім всього іншого, щільна структура полімерів веде до горіння в умовах недостатньої кількості повітря, отже, горіння полімерів супроводжується значною кількістю чадного газу.

Каучуки та маловулканізовані гуми при горінні поведуться, як і інші лінійні полімери, тобто спочатку плавляться, а потім розкладаються з виділенням рідких та газоподібних речовин. Завдяки великому вмісту карбону і повній відсутності у складі каучуків і гум оксигену, горять вони, утворюючи велику кількість кіптяви. З великою кількістю кіптяви горять і гуми, і ебоніти.

Треба сказати, що підпалити більшість пластмас, за винятком целулоїду і подібних, не так вже й легко. Температура загорання більшості з них перевищує 200 °С, а самозагорання перевищує 400 °С. Але якщо вже пластмаса загорілася, то горить вона з температурою, яка перевищує 1300 °С, і з виділенням великої кількості тепла, більше 30000 кДж/кг.

Найбільшу ж небезпеку серед полімерних матеріалів становлять каучуки, особливо натуральний, ізопреновий. Температура загорання цього матеріалу – біля 130 °С, температура горіння 1500–1700 °С, а теплота горіння – більше 40000 кДж/кг. При цьому каучуки ще й прилипають до будь-якої поверхні.

#### *Висновок із питання 4.7.4*

Полімери і поліконденсати лінійної структури при горінні спочатку стають м'якими і пластичними, потім плавляться і піролізуються. Тримірні полімери і поліконденсати піролізуються, не плавлячись. Продукти горіння і піролізу полімерів здебільшого містять чадний газ та інші токсичні речовини.

#### *Висновок із теми 4.7*

Полімерами називаються високомолекулярні сполуки, що містять угруповання атомів, які багато разів повторюються в одній молекулі. Полімери бувають природні, штучні і синтетичні. Останні отримують із мономерів за допомогою процесів полімеризації та поліконденсації. За структурою розрізняють лінійні і тримірні (зшиті) полімери. У народному господарстві застосовується велика кількість як лінійних, так і тримірних полімерів. При горінні лінійні полімери спочатку плавляться, а потім розкладаються; тримірні – розкладаються безпосередньо з твердого стану. Горіння і розклад (піроліз) полімерів супроводжується утворенням значної кількості токсичних речовин, вид і кількість яких залежить від типу полімеру. Особливо пожежонебезпечними серед полімерних матеріалів є каучуки.

#### *Контрольні питання до теми 4.7*

1. Як перекладаються українською мовою слова «моно», «полі», «мер»?
2. Чим відрізняються реакції полімеризації від реакцій поліконденсації?
3. Яка різниця між штучними та синтетичними полімерами?
4. До яких полімерів – термопластичних чи термореактивних – належать лінійні полімери?
5. Чим відрізняється від лінійного тримірний полімер і як вони поведуться при нагріванні?
6. Перерахуйте речовини, які входять до складу лаків. Які з них відносяться до пожежо- та вибухонебезпечних?
7. Із яких полімерів – термопластичних чи термореактивних – виготовляють плівки?
8. Перерахуйте речовини, які входять до складу олійних фарб та фарбувальних емалей. Які з них відносяться до пожежо- та вибухонебезпечних?
9. Перерахуйте речовини, які входять до складу синтетичних фарб (так званих нітроемалей). Які з них відносяться до пожежо- та вибухонебезпечних?

10. Дайте приклади речовин, які при полімеризації утворюють каучук. Яку спільну рису мають такі речовини?

11. Перерахуйте речовини, які входять до складу гуми. Які з них відносяться до пожежо- та вибухонебезпечних?

12. Перерахуйте речовини, які входять до складу пластичних мас. Які з них відносяться до пожежо- та вибухонебезпечних?

13. Як залежить пожежонебезпечність пластмаси від типу наповнювача?

14. Розкажіть про послідовні зміни, які відбуваються при нагріванні і горінні в полімерах лінійної та тримірної структури.

15. Розкажіть про послідовні зміни, які відбуваються при нагріванні і горінні в каучуках та гумах.

16. Які з полімерних матеріалів становлять у пожежному відношенні найбільшу небезпеку?

*Література для поглибленого вивчення матеріалу даної теми*

1. Глинка Н.Л. Общая химия: Учебное пособие. – М.: Химия, 1965. – 688 с.

2. Демидов П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П. Горение и свойства горючих веществ: Учебное пособие. – М.: Химия, 1981. – 272 с.

3. Писаренко А.П., Хавин З.Я. Курс органической химии: Учебник. – М.: Высшая школа, 1985. – 527 с.

4. Г.І. Єлагін, М.Г. Шкарабура, М.А. Кришталь, О.М. Тищенко. Основи теорії розвитку та припинення горіння. – Черкаси 2001 – 447 с.

## **Тема 4.8. Властивості, пожежна і токсична небезпека речовин, що застосовуються в сільському господарстві**

### **4.8.1. Класифікація речовин, що застосовуються в сільському господарстві**

Речовини, що застосовуються в сільському господарстві, поділяють на пестициди та добрива.

Слово пестициди походить від латинських *pestis* – зараза та *cide* – вбивати. Ця назва об'єднує отрутохімікати різноманітного призначення:

- акарициди – для боротьби з кліщами;
- бактерициди – для боротьби з бактеріями;
- гербіциди – для боротьби з бур'янами;
- інсектициди – для боротьби з комахами;
- фунгіциди – для боротьби з грибами і т. д.

Близькими до пестицидів є антисептики – речовини, які використовуються для захисту деревини й інших матеріалів від руйнування мікроорганізмами; дефоліанти, якими перед збиранням врожаю видаляють листя, протравники насіння та ін.

Треба відмітити, що пестициди, як правило, використовують не в чистому вигляді, а у вигляді препаратів – різних форм сумішей з іншими інгредієнтами, у вигляді розчинів, емульсій, суспензій та ін. Розчинником або рідкою фазою може бути вода, а може й органічна рідина. Згідно з формою, пестицидні препарати поділяють на порошки (дусти); гранульовані препарати; порошки, що змочуються; концентрати емульсій; аерозолі; розчини.

Порошок – механічна суміш пестициду з інертним наповнювачем (тальком, шиферним борошном та ін.), розмелена до розмірів від 2 до 30 мк.

Гранульовані препарати – теж суміші пестициду з інертом, але розміри частинок тут більші – від 0,1 до 0,5 мм. Готують їх просочуванням пористих мінералів, наприклад, перліту, рідкими пестицидами.

До складу порошку, що змочується, крім пестициду і наповнювача, вводять поверхнево-активні речовини. Тому при розведенні водою такий порошок дає стійку суспензію.

Концентрати емульсій готують двох типів:

1. Концентрати гідрофобних емульсій у воді в присутності стабілізаторів емульсій.

2. Концентрати пестицидів в органічних розчинниках, головним чином, в ароматичних вуглеводнях.

Аерозолі отримують механічним диспергуванням розчинів пестицидів у маслах.



Розчини. Велику кількість органічних пестицидів випускають у вигляді 5-20 % розчинів у мінеральних маслах. Пестициди, що розчиняються у воді, найчастіше використовують у вигляді саме водних розчинів.

Класифікація добрив більш багатопланова і більш детальна. Добрива – це речовини, що застосовуються для покращання живлення рослин або покращання властивостей ґрунту. Класифікують їх за агрономічним призначенням, складом та умовами одержання. Рідше – за структурою, а також за способом і місцем одержання, тобто за походженням.

Головні елементи, які необхідно вносити до ґрунту із добривами, – це калій, азот і фосфор. Крім того, деяким рослинам у невеликих кількостях потрібні й інші елементи, так звані мікроелементи: бор, мідь, марганець, цинк, кобальт і т. ін. Вибір форми і типу добрива визначається властивостями ґрунту й особливостями рослин.

За походженням розрізняють промислові та місцеві (господарські) добрива. Місцеві (господарські) – це відходи сільського господарства, насамперед гній, компости, а також те, що добувається поблизу господарства, – торф, вапнякові туфи, болотяний мул та ін.

Промислові ж – це продукти видобутку з надр, розмелювання і заводської переробки агроруд: фосфоритне борошно, калійні солі, суперфосфат та ін.; продукти синтетичної азотної промисловості: азотні добрива, комплексні й ін.; продукти, що одержуються з відходів промисловості (фосфатшлак і под.); а також бактеріальні добрива. Серед промислових добрив більшу частину займають неорганічні речовини – мінеральні добрива. Але велике значення мають і органічні, особливо сечовина (карбамід). Більшу частину цих добрив випускають у порошковому або гранульованому вигляді, деяке значення мають і рідкі, тобто розчини поживних речовин у воді.

Таким чином, серед речовин, що застосовуються в сільському господарстві, є і тверді, і рідкі (а іноді й газоподібні); органічні і неорганічні. Розглядаючи їх із точки зору пожежної небезпечності, тут можна знайти матеріали будь-якого ступеня горючості (від важкогорючих, до горючих, легкозаймистих і вибухонебезпечних), а також матеріали, здатні підтримувати горіння.

#### *Висновок із питання 4.8.1*

У сільському господарстві застосовуються речовини, які призначені для боротьби зі шкідниками (пестицидні препарати), і речовини, призначені для підвищення врожайності сільськогосподарських культур (добрива). Як пестициди, так і добрива використовуються в різноманітних формах – порошках, гранулах, суспензіях, емульсіях, розчинах.

#### 4.8.2. Властивості, пожежна та токсична небезпечність пестицидних препаратів

За хімічним складом розрізняють фосфорорганічні, хлорорганічні, миш'яковмісні, ртутьвмісні сполуки, а також нітрофеноли, похідні синильної кислоти (ціаніди), препарати міді, сірки, алкалоїдні препарати та ін. У господарства вони поступають у різних формах, як чисті, так і у вигляді сумішей. Більшість пестицидів – речовини токсичні і пожежонебезпечні. Отрута в організм може потрапляти крізь дихальні шляхи, шлунково-кишковий тракт; шкіру, навіть непошкоджену. Токсичними є і продукти горіння пестицидів. Навіть при повному спалюванні більшість із них дає хлороводень, а деякі – і сульфур оксиди, і нітроген оксиди. При неповному ж згорянні додаються чадний газ, ціановодень, а також продукти розкладу і випаровування – карбон сульфур, фосфіни, дихлоретан.

При горінні чистих пестицидів виділяється значна кількість тепла, у середньому 12500–15000 кДж/кг. Температура горіння їх може досягати 1500 °С. Більшість пестицидів мають значну молекулярну масу, і їх температура загорання перевищує 300 °С, а самозагорання перевищує 450 °С. Виняток становлять сірковуглець, температура самозагорання якого 102 °С, дихлоретан із температурою самозагорання 413 °С, дизпаливо, температура самозагорання якого, залежно від марки, коливається в межах 210-370 °С і деякі інші. Серед пестицидів є такі, що в умовах пожежі можуть вибухати, і такі, що самозагораються при контакті з іншими хімічними речовинами.

Все сказане стосується чистих пестицидів. У господарства ж вони потрапляють у вигляді сумішей із наповнювачами і розчинниками. Тут, як і в інших подібних випадках, діє загальне правило. Якщо наповнювач і розчинник негорючі (наприклад, вода), пожежна небезпечність препарату менша, ніж для чистої отрути. Так, дисти, суміші порошків отрут із тальком, фосфоритним борошном і под. загораються при температурах вищих, ніж чисті пестициди, і горять мляво. Те саме стосується емульсій і розчинів пестицидів у воді. Якщо ж розчинником виступає горюча рідина – гас, дизпаливо, інші нафтопродукти, – пожежонебезпечність може збільшуватися.

Як і всі інші, речовини, що входять до пестицидних препаратів, можна розділити на вибухонебезпечні, легкозаймісті, горючі, важкогорючі і негорючі.

До вибухонебезпечних насамперед відноситься динітрокрезол (ДН, динок, селинон, 2-метил-4,6-динітрофенол). Це жовта кристалічна речовина, погано розчинна у воді і добре – у спирті. Легко загорається, і якщо не вибухає, то горить із великою швидкістю і з кіптявою. Аналогічні властивості має динітро-орто-вторбутилфенол

(ДНБФ, диносеб, 2-вторбутил-4,6-динітрофенол). І той, і інший для зменшення вибухонебезпечності використовують переважно у вигляді паст, у сумішах з водою і речовинами, що цю воду утримують (натрій сульфатом і амоній сульфатом). При зберіганні треба слідкувати за тим, щоб паста не висохла, тобто час від часу додавати воду.

До легкозаймистих рідин відносяться 1,2-дихлоретан, карбон сульфур і деякі розчинники – гас та інші нафтопродукти.

Дихлоретан ( $C_2H_4Cl_2$ ) – безбарвна рідина з сильним запахом. У воді розчиняється важко, в органічних розчинниках – добре. Сильно отруйна. Пара ДХЕ – важча за повітря в 3,5 разу і стелиться по землі. Температура кипіння –  $73,7\text{ }^{\circ}C$ . Температура спалаху всього  $9\text{ }^{\circ}C$ , самозагорання –  $413\text{ }^{\circ}C$ . Концентраційні межі поширення полум'я 6-12 % об'ємних. Температурні межі поширення полум'я  $8-31\text{ }^{\circ}C$ . Теплота спалювання  $11200\text{ кДж/кг}$ . Горить із кіптявою й утворенням токсичних продуктів.

Карбон сульфур  $CS_2$  – рідина ще більш токсична і більш пожежо-небезпечна. Для роботи з чистим карбон сульфуром необхідні спеціально обладнане приміщення і підготовлений персонал. Дозвіл на роботу з цією речовиною дають органи МВС після вивчення питання на місці проведення майбутніх робіт. Чистий карбон сульфур – жовтувата рідина, майже нерозчинна у воді і дуже летка – температура кипіння всього  $46\text{ }^{\circ}C$ . Пари мають сильний неприємний запах і важчі за повітря у 2,6 разу. Температура спалаху ( $-43\text{ }^{\circ}C$ ), тобто може загорітися на вулиці навіть у сильні морози. Температура самозагорання  $102\text{ }^{\circ}C$ . Має дуже обширну область концентраційних меж поширення полум'я – від одного до 50 об'ємних відсотків. Температурні межі поширення полум'я –  $(-50)-(-26)\text{ }^{\circ}C$ . Теплота спалювання –  $14020\text{ кДж/кг}$ . Для зниження пожежної небезпечності карбон сульфур розводять у карбон чотирихлориді ( $CCl_4$ ), на 1 частину карбон сульфур – 4 частини карбон чотирихлориду. Це трохи піднімає температурні межі поширення полум'я до  $(-15)-(+7)\text{ }^{\circ}C$  і температуру самозагорання (до  $151\text{ }^{\circ}C$ ).

І дихлоретан, і карбон сульфур повинні зберігатися в сейфах і видаватися під розписку в спеціальному журналі, з обов'язковим поверненням залишків (знов-таки з фіксацією повернення в журналі).

Про гас, дизпаливо, мінеральні масла мова йшла в розділі, присвяченому вуглеводням. Частково ці речовини відносяться до легкозаймистих рідин, а частково – до горючих.

Серед горючих пестицидних препаратів – сірка, фосфамід, хлорофос, карбофос, тіофос, севін, симазин та інші рідкі і тверді

речовини. Пил цих речовин здатен утворювати вибухонебезпечні аерозолі й аерогелі. До горючих пестицидів відносяться також орто-крезол і препарат 2,4-Д.

Перший із них  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$  – безбарвні кристали з температурою плавлення  $30,3^\circ\text{C}$ . Температура спалаху  $81^\circ\text{C}$ , температура самозагорання  $555^\circ\text{C}$ . Нижня концентраційна межа поширення полум'я 1,3 %. Теплота згорання  $34200 \text{ кДж/кг}$ .

2,4-Д (натрієва сіль дихлорфеноксиоцтової кислоти) – кристали сірого кольору, добре розчинні у воді. Температура плавлення  $215\text{-}218^\circ\text{C}$ , температура спалаху  $273^\circ\text{C}$ , загорання  $362^\circ\text{C}$ , самозагорання  $651^\circ\text{C}$ .

До компонентів пестицидних препаратів, які самі по собі є важкогорючими, можна віднести бромметил, дихлоральмочевину, хлорфеноляти міді. Але в сумішах із іншими горючими чи легкозаймистими компонентами вони горять дуже добре.

Негорючі складові пестицидних препаратів – це насамперед вода і неорганічні наповнювачі: каолін, натрій сульфат, амоній сульфат; а також деякі неорганічні солі, мідний купорос, основні солі міді.

#### *Висновок із питання 4.8.2*

Серед пестицидів і компонентів, які використовуються при приготуванні пестицидних препаратів, переважають горючі та легкозаймисті речовини, деякі з яких до того ж вибухонебезпечні. Більшість із пестицидів отруйні самі по собі і горять з утворенням токсичних газів і парів.

### **4.8.3. Властивості та пожежна небезпека добрив**

Призначені на добрива відходи сільського господарства – гній та компост – горіти не здатні. Хоча при зберіганні вони і гріються, але води там стільки, що зайнятися такі відходи не можуть. Це не сіно і не солома, які зберігаються сухими, але при недбалому нагляді зволожуються, починають зсередини гнити і можуть загорітися.

Інші місцеві добрива – вапнякові туфи, вологий болотяний мул і т. ін. – пожежної небезпеки теж не становлять.

Із промисловими добривами картина інша. Цих добрив дуже багато, декілька десятків. Класифікують промислові добрива на азотні, фосфорні, калійні, борні, мікродобрива.

Азотні – це амонійні (рідкий амоніак, аміачна вода, солі амонію, головним чином сульфат); нітратні, або селітри (амоній нітрат, натрій нітрат, калій нітрат) і карбамід (сечовина).

Фосфорні – це суперфосфат, що здебільшого є сумішшю  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  з  $\text{CaSO}_4$ ; подвійний суперфосфат, що переважно

складається з  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ; трикальційфосфат і преципітат, основою в яких є  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ; а також фосфоритне і кісткове борошно.

У борні добрива входять борати магнію – суміш  $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$  і  $\text{MgSO}_4$ ; борно-датоліти – суміш борної кислоти  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , активної силікатної кислоти  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_3$  і гіпсу; боросуперфосфати, тобто суперфосфати, що додатково містять 5-10 % борної кислоти.

Калійні – це переважно калій хлорид, чистий або в суміші з харчовою сіллю (сильвініт) чи магній хлоридом і деякими домішками (каїніт), а також калій сульфат  $\text{K}_2\text{SO}_4$  і калій-магній сульфат  $\text{K}_2\text{SO}_4 \bullet \text{MgSO}_4$ .

Мікродобрива – це чисті або в сумішах солі купруму, мангану, молібдену, цинку, кобальту і т. ін.

Калійні, фосфорні, борні, мікродобрива в пожежному відношенні уваги не привертають. Якщо у складі окремого або комбінованого мінерального добрива немає нітрогену, то воно ні горіти, ні підтримувати горіння не здатне.

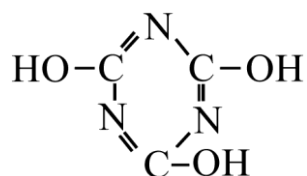
А от серед азотних добрив можна знайти як горючі, так і вибухонебезпечні, і навіть легкозаймисту речовину – рідкий амоніак.

До вибухонебезпечних відносяться селітри. Насамперед амонійна  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Це безбарвна кристалічна речовина, добре розчинна у воді. Має сильні окисні властивості. При  $145-170^\circ\text{C}$  амонійна селітра розплавляється, а при нагріві до  $300^\circ\text{C}$  – розкладається з вибухом, виділяючи азот, нітроген оксиди, нітратну кислоту, воду і деяку кількість кисню. Загальна кількість газоподібних продуктів при цьому становить 980 л на 1 кг амонійної селітри. Якщо селітра суха і її багато, вибухнути вона може і від удару, і від тертя, наприклад, при спробі розпорошити велику купу, що злежалася. Волога знижує небезпеку вибуху, і при вмісті її до 25 % вибух стає неможливим. Домішки ж деяких речовин, особливо органічних, навпаки, знижують температуру розкладу. Так, добавка невеликої кількості деревного борошна знижує цю температуру з  $300^\circ\text{C}$  до  $170^\circ\text{C}$ , а добавка сірчаного колчедану – навіть до  $120^\circ\text{C}$ ; змішування ж амонійної селітри з цементом (1:1) призводить до зниження температури розкладу до  $40^\circ\text{C}$ . Суміші амонійної селітри з горючими речовинами (дервиною, торфом, соломою і под.) схильні до теплового самозагорання, тому зберігання селітри разом із такими матеріалами неприпустиме.

Калієва і натрієва селітри виявляють властивості, подібні до амонійної, хоча і менш небезпечні. Розкладатися вони починають при температурах  $330-350^\circ\text{C}$ .

Легкозаймисте добриво – це рідкий амоніак і концентровані водні розчини амоніаку. Рідкий амоніак – безбарвна рідина, добре розчиняється у воді. Маючи температуру кипіння 33,4 °С, у звичайних умовах він інтенсивно випаровується, утворюючи з повітрям вибухонебезпечні суміші при концентраційних межах поширення полум'я 15-28 % об'ємних. Температура самозагорання 650 °С. Теплота горіння 18700 кДж/кг.

До горючих азотних добрив відноситься карбамід (сечовина  $\text{H}_2\text{NCONH}_2$ ). Це тверда біла речовина, розчинна у воді і спиртах. Температури плавлення сечовина не має, при нагріві до 120-130 °С вона возгоняється, тобто переходить із твердого стану прямо в газоподібний. При подальшому нагріві до 150-160 °С починає розкладатися (без вибуху), виділяючи амоніак і ціанурову кислоту.



При 182 °С концентрація амоніаку стає достатньою для спалаху, тому температурою спалаху сечовини вважають саме 182 °С. Температура загорання сечовини 233 °С, самозагорання 610 °С. Горить вона з утворенням токсичних оксидів азоту і ціановодню. Як не дивно, аерозоль і аерогель сечовини не є вибухонебезпечними.

#### *Висновок із питання 4.8.3*

Серед великої кількості добрив пожежну небезпеку становлять тільки нітрогеновмісні речовини, особливо селітри, які здатні до вибуху, як у чистому вигляді, так і (особливо) в сумішах із деякими іншими речовинами, які виступають як відновники або каталізатори розкладу. Горіння нітрогеновмісних добрив супроводжується виділенням токсичних продуктів горіння.

#### *Висновок із теми 4.8*

У сільському господарстві застосовується велика кількість отрутохімікатів і добрив. Особливо небезпечними є пестицидні препарати, більшість із яких небезпечні в пожежному відношенні, отруйні самі по собі й утворюють токсичні речовини при горінні. Маючи справу з добривами, увагу треба звертати на умови зберігання торфу й особливо на дотримання правил зберігання і правил поводження з азотними добривами, у першу чергу із селітрами.

#### *Контрольні питання до теми 4.8*

1. Як перекладається українською мовою термін «пестицид»?

2. У яких формах використовують пестициди?
3. Які головні елементи вносять у ґрунт із добривами?
4. До якого класу речовин із точки зору вибухо- та пожежонебезпечності відносяться динітрокрезол (динокр) та динітровторбутилфенол (диносеб)?
5. За чим треба слідкувати при зберіганні паст, що містять динітрокрезол (динокр) та динітровторбутилфенол (диносеб)?
6. Охарактеризуйте властивості та поведінку при горінні дихлоретану.
7. Охарактеризуйте властивості та поведінку при горінні карбон сульфур.
8. Як зберігаються і видаються дихлоретан та карбон сульфур?
9. Перерахуйте мінеральні добрива, які відносяться до вибухонебезпечних.
10. Перерахуйте мінеральні добрива, які відносяться до легкозаймистих.

*Література для поглибленого вивчення матеріалу даної теми*

1. Бронишевский Б.П., Шандыба В.А. Противопожарные мероприятия при хранении химических веществ, минеральных удобрений, ядохимикатов и гербицидов. – М.: Издательство ЧМК МВД СССР, 1977. – 213 с.
2. Демидов П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П. Горение и свойства горючих веществ: Учебное пособие. – М.: Химия, 1981. – 272 с.
3. Г.І. Єлагін, М.Г. Шкарабура, М.А. Кришталь, О.М. Тищенко. Основи теорії розвитку та припинення горіння. – Черкаси 2001 – 447 с.

## РОЗДІЛ 5. ПОЖЕЖА ТА ЇЇ РОЗВИТОК

### Тема 5.1. Параметри розвитку пожежі

#### 5.1.1. Класифікація пожеж

Згідно з ДСТУ 2272:2006, пожежею називається позарегламентний процес знищення або ушкодження вогнем майна, під час якого виникають чинники, небезпечні для живих істот і довкілля.

Таким чином, пожежа – це вогонь, який знищує або пошкоджує майно і викликає чинники, небезпечні для живих істот і довкілля. Вогонь же – це об'ємна мінлива композиція розжарених речовин, які перебувають у процесі горіння.

Повністю однакових пожеж не буває. Вони відрізняються і динамікою і розмірами. Але певні спільні риси визначити можна. Тож можна і класифікувати їх.

Класифікують пожежі за умовами масо- і теплообміну і за видами горючих матеріалів.

За умовами масо- і теплообміну розрізняють дві великі групи: пожежі на відкритих просторах (пожежі I класу) і пожежі в огороженні (пожежі II класу).

Пожежі I класу умовно поділяють на ті, що поширюються (клас I а), ті, що не поширюються (клас I б) і масові (клас I в).

Пожежі, що поширюються (клас I а) – це пожежі, розміри яких, тобто межі яких (ширина фронту, периметр, радіус, подовженість флангів і т. ін.) із часом поширюються. В залежності від умов теплообміну, висоти і діаметру факелу, напрямку і швидкості вітру і т. ін. поширюватися пожежа може переважно в одному напрямку, або з однаковою швидкістю у всі боки.

Пожежами, що не поширюються (локальними, клас I б), називаються пожежі, розміри яких із часом лишаються незмінними. Така пожежа спостерігається тоді, коли загорання інших об'єктів від променевого тепла об'єкта, що горить, виключене. До подібних пожеж відноситься, наприклад, горіння окремого резервуару на складах нафти або нафтопродуктів.

Пожежі, що не поширюються, можуть переходити в пожежі, що поширюються. Наприклад, викид палаючої нафти з резервуару, охопленого пожежею, в інші резервуари робить пожежу, що не поширюється, пожежею, що поширюється.

Окремим типом пожеж I класу є пожежа масова (I в). Масова пожежа – це сукупність окремих і суцільних пожеж у населених пунктах, на великих складах горючих матеріалів і на промислових підприємствах.



Окрема пожежа – це пожежа, що виникла в окремій будівлі або споруді.

Суцільна пожежа – це одночасне інтенсивне горіння переважної більшості будівель та споруд на даній ділянці забудови.

Масова пожежа може перейти у вогняний шторм – особливу форму пожежі, яка характеризується утворенням єдиного спільного турбулентного факела полум'я. У такому факелі спостерігається потужний, направлений вгору конвективний потік продуктів горіння і нагрітого повітря; оточуюче повітря зтягується до кордонів вогняного шторму зі швидкістю 14 м/с і більше.

Пожежі в огороженні ділять на закриті і відкриті.

Відкриті пожежі (клас Па) розвиваються при повністю або частково відкритих отворах (вікон, дверей, вентиляції і т. ін.). Відкриті пожежі характеризуються великою швидкістю поширення горіння з переважним напрямком у бік відкритих отворів. У свою чергу, відкриті пожежі поділяють на дві групи.

До першої групи відносяться пожежі у приміщеннях висотою до 6 м, у яких отвори розташовано на одному рівні і газообмін проходить у межах висоти цих отворів (житлові приміщення, адміністративні будинки, лікувальні і навчальні заклади і под.)

До другої групи – пожежі у приміщеннях висотою більше 6 м, у яких отвори в огороженнях розташовано на різних рівнях, а відстані між центрами припливних і витяжних отворів можуть бути досить значними. У таких приміщеннях спостерігаються великі перепади тиску по висоті і, відповідно, великі швидкості руху газових потоків; а звідси і велика швидкість вигорання пожежного навантаження. До таких приміщень відносяться машинні зали, цехи промислових підприємств, видовищні заклади тощо.

Закриті пожежі (клас П б) проходять при повністю закритих отворах. В цих пожежах необхідне для горіння повітря поступає тільки крізь отвори невеликої площини – щілини. Відповідно, швидкість горіння лімітується не наявністю горючого матеріалу чи особливостями приміщення, а кількістю повітря, що потрапляє в зону горіння в одиницю часу.

Закриті пожежі поділяють на три групи: у приміщеннях із зашкльованими віконними отворами (житлові та громадські будівлі); у приміщеннях із дверними отворами без зашкльовування (склади, виробничі приміщення і под.); у замкнених об'ємах без віконних отворів (підвали промислових будівель, трюми морських суден тощо).

В залежності від виду матеріалів, що горять при даній пожежі, їх поділяють на класи А, В, С, D та F:

А – що супроводжуються горінням твердих матеріалів, зазвичай органічного походження, під час горіння яких, як правило, утворюються тліючі вуглини;

В – що супроводжуються горінням рідин або твердих речовин, які переходять у рідкий стан;

С – що супроводжуються горінням газів;

Д – що супроводжуються горінням металів;

Ф – що супроводжуються горінням речовин, які використовують для приготування їжі (рослинних і тваринних олій та жирів) і містяться в кухонних приладах.

#### *Висновок із питання 5.1.1*

Теорія горіння класифікує пожежі за умовами масо- і теплообміну і видами горючого матеріалу. За першою ознакою пожежі поділяють на пожежі на відкритому просторі (кл. І) і пожежі в огороженні (кл. ІІ). Залежно від виду матеріалу, що горить, – на класи А, В, С, Д та Ф.

#### **5.1.2. Пожежне навантаження і пожежна навантага**

Пожежа – це реалізація процесу горіння. Таким чином, головними умовами розвитку горіння є: наявність горючої речовини, надходження в зону хімічної реакції окисника і безперервне виділення тепла, необхідного для підтримки горіння. При виникненні горіння відповідними умовами є: наявність горючої речовини, наявність окисника і запалювання, у тому числі запалювання самозагоранням.

Наявність горючого матеріалу характеризується типом горючого матеріалу і кількістю його. В ДСТУ 2272:2006 наводяться терміни «пожежна навантага» і «питома пожежна навантага», які об'єднують ці категорії. «Пожежна навантага» – це кількість теплоти, що може виділитися в разі повного згорання всіх горючих матеріалів, які є у приміщенні або іншому просторі, включно з покривами стін, перегородок, підлоги та стель». «Питома пожежна навантага» – це пожежна навантага, що припадає на одиницю площі підлоги приміщення, будівлі чи споруди.

В літературі часто зустрічається вираз «Пожежне навантаження», під яким розуміють масу всіх горючих і важкогорючих матеріалів, які є в приміщенні або на відкритому просторі, віднесену до площі підлоги приміщення або площі, яку займають ці матеріали на відкритому просторі. Загальноприйнятого позначення цього показника немає. Позначають і  $m_{г.н.}$ , і  $P_{г.н.}$  але у більшості випадків  $P_{г.н.}$  (маса горючого навантаження). Отже, згідно з визначенням

$$P_{г.н.} = \frac{P}{F}$$

де:  $P$  – маса горючих та важкогорючих матеріалів, кг;

$F$  – площа підлоги приміщення або відкритої місцевості,  $m^2$ .

До складу пожежного навантаження входять всі горючі і важкогорючі матеріали, які є на даній площі: обладнання, меблі, двері, віконні рами, сировина, готова продукція, навіть стіни і перекриття, якщо їх зроблено з горючих або важкогорючих матеріалів.

Пожежне навантаження у приміщеннях поділяють на постійне та тимчасове. До постійного відносять горючі та важкогорючі матеріали будівельних конструкцій, технологічне обладнання та ін. До тимчасового – сировину, готову продукцію, меблі тощо, тобто те, що можна без особливих зусиль і наслідків пересувати з місця на місце.

Повне пожежне навантаження визначається як сума постійного і тимчасового.

У багатоповерхових будинках пожежне навантаження для кожного поверху визначають окремо. Маса горючих елементів горищного перекриття входить до пожежного навантаження горища.

Приблизне пожежне навантаження для деяких приміщень приймається таким:

- для житлових, адміністративних і промислових будівель у цілому, воно не перевищує  $50 \text{ кг/м}^2$  (якщо це, природно, не дерев'яна будівля);

для окремих квартир воно менше:

- для однокімнатної –  $27 \text{ кг/м}^2$ ;
- для двокімнатної –  $30 \text{ кг/м}^2$ ;
- для три кімнатної –  $40 \text{ кг/м}^2$ ;
- у будинках III ступеня вогнестійкості пожежне навантаження складає  $100 \text{ кг/м}^2$ ;
- у виробничих приміщеннях, пов'язаних із виробництвом і обробкою горючих речовин і матеріалів, цей показник складає від  $250$  до  $500 \text{ кг/м}^2$ ;
- у складських приміщеннях, сушильнях і т. ін. – досягає  $1000$ - $1500 \text{ кг/м}^2$ ;
- у приміщеннях, де розташовані лінії сучасних технологічних процесів, та у високостелажних складах –  $2000$ - $3000 \text{ кг/м}^2$ .

Для твердих горючих матеріалів велике значення мають подрібненість і розташування пожежного навантаження. Матеріали подрібнені, розташовані на стелажах з великими проміжками, горять інтенсивніше, ніж матеріали, розміщені на підлозі або складені достатньо близько одне від другого. Розміри зазору, необхідного для вільного горіння, залежать від розмірів самого предмета, що горить, і від його поверхні. Для того, щоб із всіх боків горів сірник, достатньо щоб до сусідньої поверхні була відстань у  $3 \text{ мм}$ . А дерев'яні щити

розмірами 2x2 м на практиці не горять при відстані між ними, меншій за 15 мм.

Вільними для горіння вважаються поверхні, між якими є зазор у 20-50 мм. Для оцінки вільної поверхні пожежного навантаження введено коефіцієнт поверхні  $K_{\Pi}$ . Коефіцієнтом поверхні називають відношення площі поверхні горіння  $F_{\Pi.г.}$  до площі пожежі  $F_{\Pi}$ :

$$K_{\Pi} = \frac{F_{п.г.}}{F_{\Pi}}$$

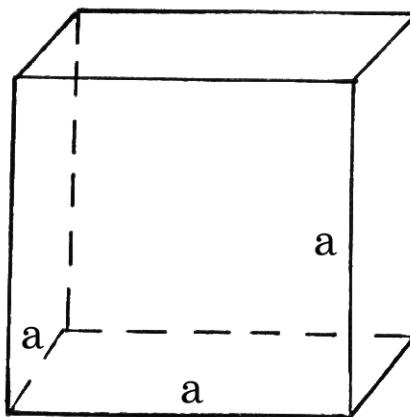


Рис. 5.1. – Площа пожежі і поверхня горіння

Рідина горить тільки після випаровування, яке відбувається з її поверхні, тобто для рідини площа пожежі і площа горіння – поняття ідентичні  $F_{\Pi.г.} = F_{\Pi}$  і  $K_{\Pi} = 1$ .

Тверді матеріали горять одночасно по всіх відкритих поверхнях, і для них  $K > 1$ . Так, для куба з гранню “а”:  $F_{\Pi} = a^2$ , а  $F_{\Pi.г.} = 5a^2$ ;  $K=5$ .

Такий коефіцієнт звичайно приймається для складів деревини. Для меблів і подібних об’єктів він знаходиться у межах 2–4. Для більшості видів пожежного навантаження  $K_{\Pi}$  вже відомий і зведений у спеціальні таблиці.

#### Висновок із питання 5.1.2

Пожежна навантага характеризує кількість тепла, яка може виділитися при повному згоранні всіх горючих матеріалів у даному просторі. Пожежне навантаження характеризує наявність і кількість горючого матеріалу на даній площі. Розрізняють постійне і тимчасове пожежне навантаження. Вільна поверхня пожежного навантаження характеризується коефіцієнтом поверхні. Часто під пожежним навантаженням розуміють кількість тепла, яка може виділитися при згорянні даного горючого матеріалу.

### 5.1.3. Основні параметри, які характеризують розвиток пожежі. Поняття про динаміку пожеж

Горіння, яке складає суть пожежі, може бути дефлаграційним і детонаційним, кінетичним і дифузійним, гомогенним і гетерогенним, полум'я може бути ламінарним і турбулентним. Умови пожеж розрізняються пожежною навантагою, умовами тепло- і газообміну, температурою і вологістю зовнішнього середовища і т. ін.

Для характеристики пожеж введено певні параметри. Нижче наведені основні з них.

Тривалістю пожежі  $\tau_{\Pi}$  (хв) називають час із моменту її виникнення до повного припинення горіння.

Площею пожежі  $F_{\Pi}$  (м<sup>2</sup>) називають площу проекції зони горіння на горизонтальну або вертикальну площину. У більшості випадків зону горіння проектують на горизонтальну площину. Проекцію на вертикальну площину використовують при горінні газових фонтанів, тонких вертикальних об'єктів (перегородок, стендів) тощо. У багатоповерхових будинках площу пожежі визначають як суму площ пожеж на окремих поверххах.

Температура пожежі  $T_{\Pi}$  (К) або  $t_{\Pi}$  (°С) залежить від умов її протікання. Температура пожежі в огороженні – це середня об'ємна температура у приміщенні, тобто температура, до якої нагріваються продукти горіння всередині приміщення. Температура пожежі на відкритому просторі – це температура полум'я. Температура на відкритому просторі в загальному випадку більша за температуру пожежі в огороженні.

Лінійна швидкість розповсюдження полум'я  $v_p$ , або швидкість поширення полум'я – це швидкість поширення полум'я по поверхні горючого матеріалу, тобто відстань, яку проходить фронт горіння за одиницю часу. Лінійна швидкість залежить від природи горючої речовини і ступеню її подрібненості, початкової температури, умов газообміну. Під час пожежі лінійна швидкість розповсюдження полум'я не лишається постійною, тому користуються наближеними середніми значеннями. Найбільшою  $v_p$  є для газів, так як їх не треба тільки перемішати з окисником і підпалити. Для рідин вона менша: тут треба спочатку частину рідину перевести в газоподібний стан і потім вже перемішати з повітрям і підпалити. Ще меншою швидкість розповсюдження полум'я буде у твердих речовинах: їх перед горінням треба нагріти, розплавити або розкласти і випарувати.

Швидкість вигорання визначається лише для горючих рідких і твердих матеріалів. Масовою швидкістю вигорання ( $m$ , кг/м<sup>2</sup>·с) називається маса рідини або твердого матеріалу, що вигоряє в одиницю часу з одиниці поверхні. Лінійною швидкістю вигорання ( $l$ ) називається товщина шару рідини або твердого матеріалу, який вигоряє в одиницю часу. Розмірність цієї швидкості – м/с.

Теплота пожежі  $Q_{п}$  (кДж/с) характеризує кількість тепла, що виділяється в зоні горіння в одиницю часу:

$$Q'_{п} = \beta_{хн} \cdot v_{м} \cdot F_{п} \cdot Q_{н},$$

де:  $\beta_{хн}$  – коефіцієнт хімічного недопалу;

$v_{м}$  – зведена масова швидкість вигорання, кг/м<sup>2</sup>·с;

$F_{п}$  – площа пожежі, м<sup>2</sup>;

$Q_{н}$  – нижча теплота згорання, кДж/кг.

Приведена теплота пожежі  $Q_{п}$  (кДж/м<sup>2</sup>·с) показує, яка кількість тепла виділяється за одиницю часу з одиниці площі пожежі:

$$Q_{п} = \beta_{хн} \cdot v_{м} \cdot Q_{н}.$$

Коефіцієнт хімічного недопалу обирається залежно від кількості повітря, необхідного для повного спалювання одиниці маси горючого матеріалу.

$V_{пов}, м^3/кг$	$\beta_{хн}$
> 10	0,80 – 0,90
5 - 10	0,90 – 0,95
< 5	0,95 – 0,99

Параметр «теплота пожежі» характеризує розміри пожежі. Приведена теплота пожежі характеризує інтенсивність виділення тепла одиницею площі даної пожежі. Близький до останнього ще один параметр – теплонапруженість. Цей параметр характеризує потужність горіння в зоні пожежі і показує, яка кількість тепла виділяється за одиницю часу одиницею об'єму пожежі:  $Q_{п}^{об} = Q_{п} / V_{пож}, кДж/м^3 \cdot с.$

Інтенсивністю газообміну  $I_{г}$  (кг/м<sup>2</sup>·с) називається кількість повітря, що надходить за одиницю часу до одиниці площі пожежі. Розрізняють потрібну  $I_{г}^{потр}$  і фактичну  $I_{г}^ф$  інтенсивність газообміну. Потрібна – показує, яка кількість повітря повинна була б подаватися за одиницю часу до одиниці площі пожежі для забезпечення повного спалювання матеріалу. Фактична інтенсивність газообміну показує, скільки в дійсності потрапляє повітря до зони пожежі. Параметри інтенсивності газообміну мають сенс тільки при пожежах в огороженні, коли доступ повітря можна оцінити за розмірами отворів і швидкістю притоку повітря крізь ці отвори. У випадку пожежі на відкритому просторі оцінити приток повітря неможливо.

Інтенсивність, або густина, задимлення  $z$  (г/м<sup>3</sup>) характеризує погіршення видимості і ступінь токсичності атмосферного повітря в зоні задимлення. Цей показник визначається за товщиною шару диму, крізь який вже не видно світла еталонної лампи, або за кількістю твердих частинок, яка міститься в одиниці об'єму.

До важливих параметрів пожеж відносяться також: периметр пожежі, фронт поширення горіння, висота полум'я і ін.

Всі параметри пожежі пов'язані між собою. Наприклад, температура пожежі залежить і від типу матеріалу, і від умов газообміну. Умови газообміну не в останню чергу залежать від розмірів пожежі та кількості горючої речовини, яка ще не згоріла. Остання залежить від швидкості вигорання матеріалу і величини пожежної навантаги. Швидкість же вигорання залежить від швидкості хімічної реакції окиснення, яка, у свою чергу, залежить від температури, і т. д. Крім того, всі ці параметри в процесі пожежі не лишаються постійними, вони динамічні.

Під динамікою пожежі розуміють зміну основних параметрів пожежі в часі і просторі. Динаміка пожежі відображає її розвиток. При вивченні динаміки пожежі переважно вивчають найбільш легкі для виміру і найбільш інформативні параметри: площу пожежі, її температуру та інтенсивність задимлення.

#### *Висновок із питання 5.1.3*

Пожежі характеризують за певними параметрами. До основних із параметрів відносяться: тривалість пожежі, її площа і температура, лінійна швидкість розповсюдження полум'я, швидкість вигорання, теплота пожежі, інтенсивність газообміну та інтенсивність, або густина, задимлення.

#### **5.1.4. Зони пожежі**

Простір, у якому відбувається пожежа, а також простір навколо пожежі умовно поділяють на три зони: зону горіння, зону теплової дії і зону задимлення. Чітких меж ці зони не мають і частково перекривають одна одну.

Зоною горіння називається частина простору, в якій відбуваються завершення підготовки горючих речовин до горіння і власне горіння. Підготовка полягає у підігріві, розплавленні і випаровуванні або розкладі горючого матеріалу. Зона горіння включає об'єм парів і газів, обмежений з одного боку самою зоною горіння, а з другого – поверхнею речовини, що горить.

У випадку гетерогенного горіння і тління зона горіння співпадає з поверхнею горіння.

Зона горіння є єдиною зоною, яка продукує тепло. Саме в зоні горіння спостерігається найвища температура пожежі. При цьому підготовка відбувається по всьому об'єму, а горіння – лише у фронті горіння. Фронт горіння – це вузька смуга, товщиною в частки міліметра. Максимальна температура саме в цій смузі. Всередині зони горіння вона нижча, а на поверхні горючого матеріалу ще нижча.

Зоною теплової дії називається частина простору, яка примикає до зони горіння і в якій тепла дія веде до помітної зміни стану

матеріалів та конструкцій і робить неможливим перебування в ній людей без спеціального теплового захисту.

Якщо в зоні теплової дії є горючі матеріали, то під дією тепла із зони горіння починається підготовка цих матеріалів до горіння, яка і закінчується у зоні горіння: починається підігрів матеріалу та його плавлення і випаровування або розклад.

Зона теплової дії на пожежі в огороженні за розмірами менша, ніж при пожежі на відкритому просторі, так як конструкції будівлі поглинають частину тепла, а дим, що не розсіюється в огороженні, знижує інтенсивність випромінювання.

Напрямок передачі тепла при пожежах на відкритому просторі і в закритому приміщенні теж відрізняється. У першому випадку тепловипромінювання направлене у всі боки, а конвекція – тільки вгору. Найбільше тепла тут виділяється у верхній частині. В закритому приміщенні зона теплової дії більш різноманітна. На одних ділянках може діяти тільки конвекція, на других – тільки тепловипромінювання, на третіх – і те і друге. В результаті найбільшою кількістю тепла може проявитися у будь-якому місці.

Для зони теплової дії визначають ближню і дальню межі. Ближня межа співпадає з зоною горіння. Дальня – за температурою або за інтенсивністю тепловипромінювання. Дальньою межею зони теплової дії за температурою вважається межа, за якою температура вже не перевищує 60-70 °С. Що стосується інтенсивності тепловипромінювання, то дальньою межею вважається та, де тепло, що випромінюється зоною горіння, діючи на незахищені частини тіла людини (обличчя, руки), не викликає больових відчуттів миттєво, а проявляється з часом, протягом якого пожежу може бути ліквідовано. В зоні між ближньою і дальньою межею тривале перебування особового складу без спеціального спорядження неможливе. Граничне значення дальньої межі зони теплової дії для пожежі в огороженні при середній інтенсивності її розвитку, знайдене дослідним шляхом, складає 3500 Вт/м<sup>2</sup>.

Зоною задимлення називається частина простору, що примикає до зони горіння і заповнена димовими газами в концентраціях, які створюють загрозу для життя та здоров'я людей або перешкоджають діям пожежників. Зона задимлення може включати в себе частково зону горіння і цілком або частково зону теплової дії. Дим – це рухливий аерозоль твердих та рідких частинок у газовій фазі. Особливе значення зона задимлення має при пожежах в огороженні. Складні конструкції будівель сприяють тому, що дим накопичується всередині будівлі, а це маскує місце горіння і заважає веденню активних дій.

У випадку відкритого простору зона задимлення визначається площею пожежі і швидкістю вітру. Найбільші розміри вона має при швидкості вітру від 2 до 8 м/с. При швидкості вітру, меншій за 2 м/с конвективні потоки вільно піднімають дим вгору і він мало перешкоджає діям пожежників. При швидкості, більшій за 8 м/с, дим



розноситься над поверхнею. Але він перемішаний з повітрям, що постачає вітер, і теж заважає мало.

Більше значення дим має при пожежах в огороженні. Стіни, стеля і конструкції перешкоджають вільному видаленню диму, він накопичується всередині, маскує зону горіння і створює нестерпні умови для дихання. Необхідна для дихання людини концентрація кисню повинна складати не менше 12-15 %. Дим же містить значно меншу кількість кисню, натомість велику кількість твердих та рідких частинок і газоподібних токсичних продуктів згорання. До того ж, він має високу температуру при вологості у 60-70 %.

#### *Висновок із питання 5.1.4*

Умовно виділяють три зони пожежі: горіння, теплової дії і задимлення. Максимальне виділення тепла і максимальна температура спостерігаються у зоні горіння. Зона теплової дії і зона задимлення впливають на умови активного впливу на зону горіння.

#### *Висновок із теми 5.1*

Пожежі класифікують за умовами тепло- та масообміну і за видами горючих матеріалів. Важливим фактором виникнення та інтенсивності розвитку пожежі є пожежна навантага. Параметри і зони пожежі визначають її розміри та умови для заходів з ліквідації пожежі.

#### *Контрольні питання до теми 5.1*

1. Які пожежі називаються такими, що поширюються?
2. Яку пожежу називають масовою?
3. Що таке відкрита пожежа в огороженні і що таке пожежа на відкритому просторі?
4. На які класи поділяють пожежі залежно від виду матеріалу, що горить?
5. Що розуміють під пожежною навантагою?
6. Що розуміють під пожежним навантаженням?
7. Яке пожежне навантаження відноситься до постійного?
8. Яке пожежне навантаження відноситься до тимчасового?
9. Що називається площею пожежі?
10. Що показує приведена теплота пожежі?
11. Що називається інтенсивністю газообміну?
12. На які зони умовно поділяють простір, де відбувається горіння?

#### *Література для поглибленого вивчення матеріалу даної теми*

1. Абдурагимов И.М., Говоров В.Ю., Макаров В.Е. Физико-химические основы развития и тушения пожаров – М.: Высшая инженерная пожарно-техническая школа МВД СССР, 1980. – 256 с.
2. Кимстач И.Ф., Девлишев П.П., Евтюшкин Н.М. Пожарная тактика. – М.: Стройиздат, 1984. – 590 с.

## Тема 5.2. Особливості розвитку пожеж на відкритих просторах і в огороженні

### 5.2.1. Пожежі на відкритих просторах

Тепло, яке виділяє зона горіння на пожежі ( $Q_{\Pi}$ ), розподіляється між нагріванням продуктів горіння ( $Q_{\Pi.г.}$ ), нагріванням надлишкового повітря ( $Q_{\text{кон}}$ ) і випромінюванням ( $Q_{\text{в}}$ ):

$$Q_{\Pi} = Q_{\Pi.г.} + Q_{\text{кон}} + Q_{\text{в}}.$$

Експериментально визначено, що при пожежах на відкритому просторі на випромінювання і конвекцію припадає 30-40 % цього тепла, на нагрів продуктів горіння – 60-70 %. Кількість тепла, що витрачена на нагрів продуктів згорання визначає їх тепловміст, який дорівнює добутку з об'єму продуктів згорання, їх теплоємності і температури:

$$Q_{\Pi.г.} = V_{\Pi.г.} \cdot c_p \cdot t_{\Gamma}.$$

Якщо  $V_{\Pi.г.}$  та  $c_p$  вважати сталими, то температура горіння буде пропорційною тепловмісту. Отже, при пожежах на відкритих просторах температура складатиме 60-70 %, від максимально можливої, тобто від калориметричної. Як правило, при пожежі на відкритому просторі спостерігається температура біля 1000 °С.

#### 5.2.1.1. Пожежі класів В та С на свердловинах

Пожежі з горінням рідин та газів на відкритих просторах здебільшого виникають там, де їх видобувають, або використовують, тобто на свердловинах. За вмістом фонтану свердловини розподіляють на три групи: газові, нафтові і газонафтові. Газовими вважають фонтани із вмістом горючого газу не менше 95 % за масою, нафтовими – із вмістом не менше 50 % нафти і газонафтовими – решту, тобто із вмістом нафти менше 50 % але більше 5 %.

За потужністю газові і газонафтові свердловини розподіляють на слабкі (з дебітом газу до 2 млн. м<sup>3</sup> на добу), середні (від 2 до 5 млн. м<sup>3</sup> на добу) і потужні (більше 5 млн. м<sup>3</sup> на добу).

Горіння на газовій свердловині є дифузійним і відбувається за гомогенним механізмом. Потрапляючи зі свердловини у повітря, газ перемішується з ним, відбувається дифузія газу у повітря і дифузія повітря у газовий струмінь. Газ виривається зі свердловини з дуже великою швидкістю, а переріз труби при цьому має великий діаметр. Це виливається у велике значення критерію Рейнольдса, значно більше ніж 2320, і у турбулентний характер полум'я. Горіння потужного турбулентного потоку дуже важко загасити.

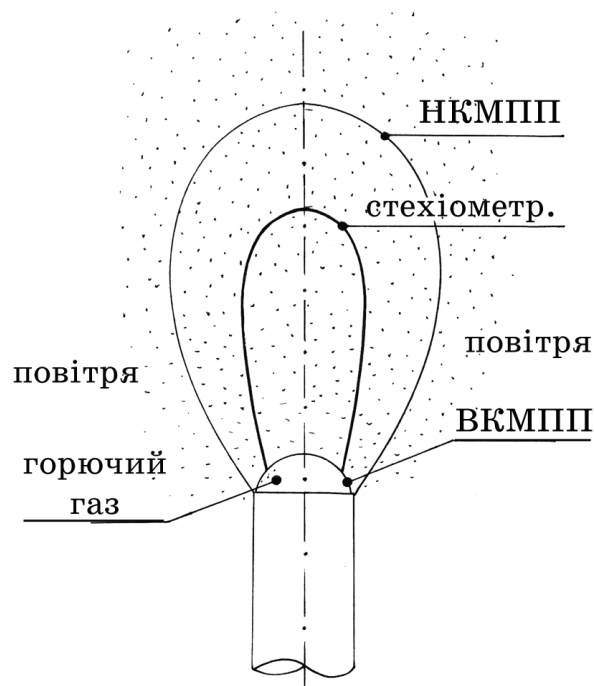


Рис. 5.2. – Структура факелу газового полум'я

Все сказане стосується і газонафтових фонтанів. За об'ємом краплини нафти в такому потоці значно поступаються об'єму газу, захоплюються ним і, втікаючи у повітря, рухаються зі швидкістю газу. Теоретично такий струмінь розглядають як «вільний затоплений газовий струмінь» (рисунок 5.2). В центрі струменю повітря немає, тут концентрація горючої речовини набагато вища, ніж ВКМПП. На відстані, далекій від струменю, немає горючої речовини, тобто її концентрація набагато менша за НКМПП. Поверхні НКМПП та ВКМПП розташовуються на певній відстані від струменю. Розташована між цими поверхнями суміш здатна горіти. Біля самих поверхонь з невеликою швидкістю, в зоні стехіометрії – з максимальною.

Горіння неможливе за межею поверхні НКМПП (бракує горючої компоненти), і в трубі та деякій відстані від неї (зоні відриву, де бракує повітря).

Продукти горіння мають високу температуру і, відповідно, питому густину, набагато меншу, ніж оточуюче повітря. Вони піднімаються вгору та, за рахунок Броунівського руху, поширюються в сторони. Тому верхня частина факелу ширша за нижню. Внизу ж, у зоні відриву, за рахунок охолодження потоку горючого газу зі свердловини свіжим холодним повітрям, яке затягується до струменю, факел має діаметр, менший за переріз труби.

Джерелом запалювання свіжої суміші, що утворюється при втіканні горючої компоненти в повітря, при пожежах на свердловинах є полум'я, воно підпалює суміш за механізмами теплопровідності і дії

активних частинок, які постачає дифузія розпечених продуктів горіння.

Турбулентне горіння звичайно протікає зі швидкістю 5–10 м/с. На свердловинах великої потужності газ або газонафтова суміш вибиваються на поверхню із значно більшою швидкістю. Тому біля самого зрізу труби і на деякій відстані від зрізу концентрація горючого набагато більша, ніж ВКМПП і горіння немає. Температура тут не піднімається вище тої, яку газ мав під землею, до виходу на поверхню. Діаметр факелу з висотою збільшується і швидкість потоку відповідно зменшується. Коли вона зрівнюється зі швидкістю горіння, швидкістю поширення полум'я, горіння стає стабільним, стаціонарним. Стабілізуються і зони НКМПП, ВКМПП та стехіометрії. На поверхні стехіометричних концентрацій швидкість горіння і, отже температура, будуть найвищими, порядку 1300-1350 °С. В напрямку від зони ВКМПП до центру факелу температура поступово знижується за рахунок зниження концентрації повітря. Ще ближче до центру горіння немає, але температура за рахунок тепловипромінювання лишається достатньо високою. В напрямку від зони НКМПП до зовнішнього середовища температура теж падає, так як зменшується вміст у суміші горючих речовин. Врешті решт на достатньо великій від факелу відстані тепло повністю розсіюється і температура зрівнюється з температурою зовнішнього середовища. Це стосується і бокових і верхньої границі факелу. З висотою концентрація горючої компоненти падає і за рахунок збільшення розмірів факелу, тобто за рахунок більшого перемішування з повітрям, і за рахунок витрати горючого на реакцію горіння. В результаті, всі три зони наближаються до осьової лінії і врешті решт перекривають її (рисунок 5.3). Відстань від точки початку горіння до точки, у якій сфера високих температур перекриває осьову лінію, називається зоною займання. Вище зони займання розташовується зона догорання, в якій на деякій відстані ще зберігається висока температура. Але чим далі від зрізу труби, тим температура нижче. І зона займання і зона догорання чітких меж не мають. Під впливом вітру і інших факторів вони змінюються, але середнє значення їх висоти у першому наближенні визначають. Висоту зони догорання разом із висотою зони займання приймають за висоту факелу:

$$H_{\text{ф}} = H_{\text{з.з.м.}} + H_{\text{з.дог.}}$$

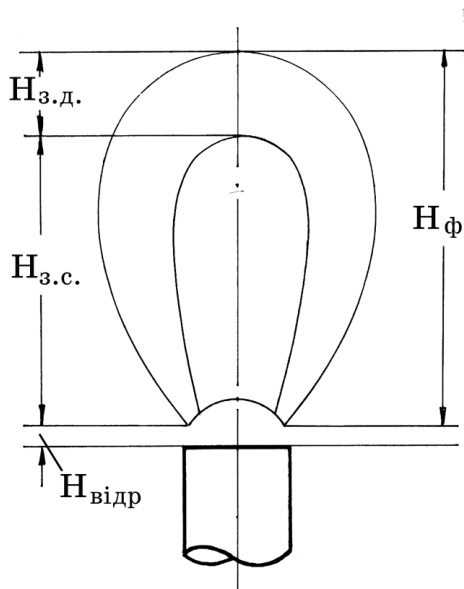


Рис. 5.3. – Розподіл зон факелу газового полум'я

Нижче зони займання розташована зона відриву полум'я. Швидкість і повнота згорання, температура в різних зонах факелу і розміри цих зон залежать головним чином від виду горючого матеріалу і газодинамічного режиму процесу. Останній визначається потужністю свердловини. Крім того, має значення склад газової або газонафтової суміші. Чим більше окисника необхідно для спалювання 1 м<sup>3</sup> даного матеріалу, тим більше часу потрібно для перемішування його з повітрям і тим більшими будуть і зона відриву і зона займання.

Більшою буде і зона догорання. Ця зона взагалі на пожежах свердловин є найбільшою. Справа у тому, що і горючі речовини і кисень здебільшого вже витратилися в зоні горіння, їх концентрація вже прямує до 0. І чим менша їх концентрація, тим більше часу їх молекулам потрібно для зустрічі та ефективного зштовхування. Довжина зони догорання визначається як відстань, яку пройдуть молекули горючої речовини до зустрічі з молекулами кисню і до початку горіння, а ця відстань визначається природою горючої речовини і швидкістю її доставки, яка, у свою чергу, напряму залежить від дебіту свердловини.

Саме дебіт свердловини грає визначальну роль при оцінці висоти факелу. У літературі наводяться різного ступеню точності емпіричні формули залежності між висотою факелу полум'я і дебітом газової свердловини. Найбільш часто користуються формулами

$$H_{\phi} = 23 \cdot (V_{\partial})^{0,4} \quad \text{та} \quad H_{\phi} = 20 \cdot \sqrt{(V_{\partial})}$$

де  $H_{\phi}$  – висота факелу полум'я, м;

$V_{\partial}$  – дебіт свердловини, млн. м<sup>3</sup>/добу;

або

$$V_{\Gamma} = 16,7 \cdot (H_{\phi})^{2,5},$$

де  $V_{\Gamma}$  – дебіт свердловини, м<sup>3</sup>/годину.

З висотою пов'язаний діаметр факелу в найширшій його частині. Приблизно його можна вирахувати за формулою:

$$D_{\phi} = (0,1 - 0,15)H_{\phi},$$

тобто максимальний діаметр факелу складає 1/6 – 1/10 частину його висоти. Найбільшу висоту має факел газонафтової свердловини при невеликому вмісті нафти. При дебіті у 2 млн. м<sup>3</sup>/добу висота такого факелу перевищує 30 м. Дещо меншої висоти (25-28 м при тому ж дебіті) сягає чисто газовий факел, де основна частина горючого матеріалу встигає згорати значно швидше. При великому ж вмісті в'язкої нафти (нафтогазова свердловина) початкова швидкість потоку зі свердловини викидає суміш на меншу висоту і, відповідно, висота факелу полум'я тут менша. При тій же потужності у 2 млн. м<sup>3</sup>/добу висота факелу полум'я нафтогазової суміші не перевищує 20 м.

На відміну від висоти, колір полум'я більше залежить не від дебіту, а від складу горючої суміші. Полум'я чисто газових фонтанів має світло-жовтий колір. При невеликому вмісті нафти колір змінюється на оранжевий. Якщо нафти багато, вона згорає повільніше і з великою кількістю недопалів. Полум'я тут оранжеве з клубами чорного диму. При ще більшому вмісті нафти вона взагалі не встигає згоріти у факелі і частково виливається, утворюючи великі чорні озера, які розливаються і горять з хмарами чорного диму.

Горіння свердловин відзначається не тільки високим і яскравим полум'ям, а і звучним шумом (у 100 і більше децибел) та значним виділенням тепла. Це супроводжується підвищенням температури повітря і температури ґрунту, на яке припадає тепловипромінювання.

Кількість тепла (при умові відсутності вітру) обчислюють формулою:

$$q = \frac{f \cdot Q_n}{4 \cdot \pi \cdot R^2},$$

де  $q$  – кількість тепла, що припадає на одиницю площі ґрунту, в даній точці, Дж/м<sup>2</sup>·год;

$f$  – коефіцієнт випромінювання факелу;

$Q_n$  – теплота пожежі, Дж/год;

$R$  – відстань центра даної площі від центра факелу полум'я, м.

Коефіцієнт  $f$  враховує, яка частина тепла випромінюється в зовнішнє середовище. Для вуглеводнів знайдено емпіричну залежність цього коефіцієнту від молекулярної маси:

$$f = 0,048\sqrt{M}.$$

Отже, для обчислення  $f$  спочатку треба знайти середню молекулярну масу даної суміші вуглеводнів.

Для метану  $f$  приймають рівним 0,2, для пропану – 0,33, тощо.

Теплоту пожежі ( $Q_{\Pi}$ ) розраховують за формулою:

$$Q_{\Pi} = \beta_{\PiЗ} \cdot Q_{Н} \cdot V_{Д},$$

де  $\beta_{\PiЗ}$  – коефіцієнт повноти згорання;

$Q_{Н}$  – нижча теплота згорання газової суміші, Дж/м<sup>3</sup>;

$V_{Д}$  – дебіт свердловини, м<sup>3</sup>/год.

Коефіцієнт повноти згорання ( $\beta_{\PiЗ}$ ) залежить від середньої молекулярної маси горючої суміші, від дебіту свердловини та від інтенсивності обміну повітря, тобто від вітру. У тиху погоду при горінні низькомолекулярної суміші  $\beta_{\PiЗ}$  приблизно дорівнює 0,8-0,9.

Для того, щоб орієнтуватися, на якій відстані від зони максимальних температур можна розташовуватися при гасінні пожежі на свердловині, необхідно порівняти інтенсивність тепловипромінювання, яку витримує людина ( $q_{\text{безп.}}$ ), і фактичну інтенсивність тепловипромінювання. Першу з них можна знайти у довідниковій літературі.

Мінімальну для даного випадку відстань знаходять із виразів:

$$q_{\text{безп.}} \geq q \geq \frac{f \cdot Q_n}{4 \cdot \pi \cdot R^2},$$

$$R_{\text{безп.}} = \sqrt{\frac{f \cdot Q_n}{4 \cdot \pi \cdot q_{\text{безп.}}}}.$$

Звичайно  $q_{\text{безп.}}$  приймається рівним  $5,6 \cdot 10^6$  Дж/м<sup>2</sup>·год. Тому:

$$R_{\text{безп.}} = \sqrt{\frac{f \cdot Q_n}{4 \cdot \pi \cdot 5,6 \cdot 10^6}} = \sqrt{\frac{f \cdot Q_n}{7 \cdot 10^5}}.$$

Якщо замінити тут  $Q_{\Pi}$  її виразом через нижчу теплоту горіння і дебіт свердловини, то отримаємо:

$$R_{\text{безп.}} = \sqrt{\frac{f \cdot \beta_1 \cdot Q_H \cdot V_{\partial}}{7 \cdot 10^5}}.$$

Можна розрахувати безпечну відстань і інакше, замінивши  $V_{\partial}$  його виразом через висоту факелу полум'я  $(H_{\phi})^{2,5}$ .

Розрахунок безпечної відстані від перерізу труби розраховується окремо для безвітряної погоди і для умов, коли полум'я нахилиється у бік людини. У першому випадку:

$$L_{\text{безп.}} = \sqrt{R^2 - \left(H + \frac{H_{\phi}}{2}\right)^2}.$$

У другому:

$$L_{\text{безп.}} = \sqrt{R^2 - \left[ H + \left( \frac{H_{\phi}}{2} - H \right) \cdot \cos \theta \right]^2} + (x_M - H) \cdot \sin \theta.$$

де:  $\theta$  – кут нахилу полум'я;

$x_M$  – відстань від перерізу труби до центру факелу, м.

Теплова напруженість факелу горіння ( $Q_{\Pi}^{\text{об}}$ ), тобто відношення теплоти, що виділяється факелом в одиницю часу, до об'єму факелу дорівнює:

$$Q_{\Pi}^{\text{об}} = \frac{Q_n}{V} = \frac{v_M \cdot F \cdot Q_H}{V} \text{ кДж/м} \cdot \text{с, де}$$

де:  $v_M$  – масова швидкість вигорання, кг/с;

$F$  – площа пожежі, м<sup>2</sup>;

$V$  – об'єм факелу, м<sup>3</sup>;

$Q_H$  – нижча теплота згорання, кДж/кг.



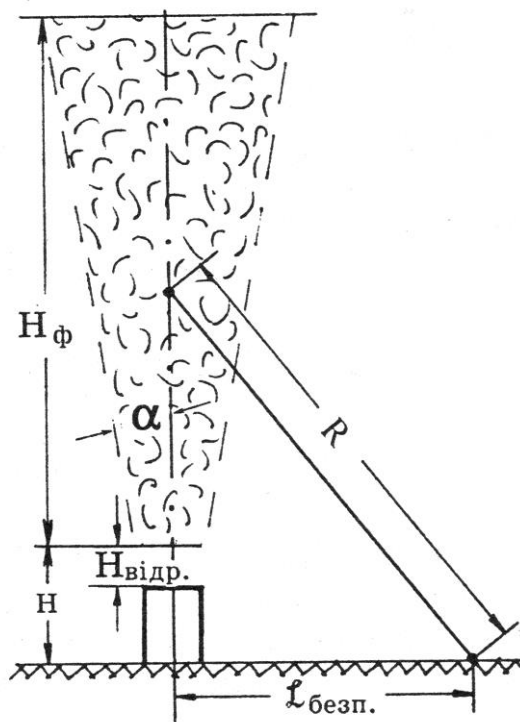


Рис. 5.4. – Безпечна відстань від факелу газового полум'я у безвітряну погоду

Або, якщо масову швидкість вигорання виразити через дебіт і густину, то:

$$v_m = \frac{V_d \cdot \rho}{3600}$$

де  $\rho$  – густина суміші, кг/м<sup>3</sup>;  
 $V_d$  – дебіт свердловини, м/г.

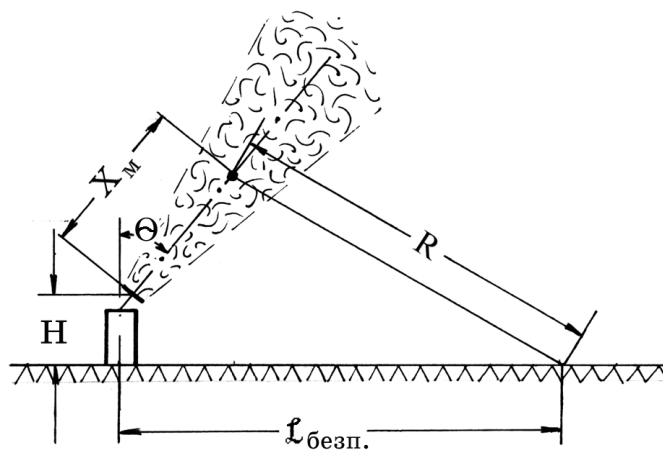


Рис. 5.5. – Безпечна відстань від факелу газового полум'я при нахилі цього факелу вітром

У свою чергу, значення дебіту можна замінити його виразом через висоту факелу

$$V_{\Gamma} = 16,7 \cdot (H_{\phi})^{2,5}.$$

Поверхня та об'єм факелу, зважаючи на його конічну форму, розраховуються за формулами:

$$F = \frac{\pi \cdot D \cdot H}{2} \phi;$$

$$V = \frac{1}{3} \frac{\pi \cdot D^2}{4} l,$$

де  $D$  – діаметр факела в найширшій його частині, м;

$l$  – твірна конусу, м,

$$l = \frac{H}{\cos \alpha}.$$

Теплонапруженість факелу:

$$Q_n^{об} = \frac{16,7 \cdot (H_{\phi})^{2,5} \cdot \rho \cdot \pi \cdot D \cdot H_{\phi} \cdot Q_n \cdot \cos \alpha \cdot 3 \cdot 4}{3600 \cdot 2 \cdot \pi \cdot D^2 \cdot H_{\phi}} = \frac{\rho \cdot (H_{\phi})^{2,5} \cdot Q_n \cdot \cos \alpha}{36 \cdot D}$$

#### *Висновок із питання 5.2.1.1*

При пожежах на газових та газонафтових свердловинах горіння протікає за гомогенним механізмом і за дифузійним режимом. Факел полум'я, який при цьому утворюється, поділяють на зону займання і зону догорання. Висота факелу і його діаметр залежать від природи горючої суміші і дебіту свердловини. Чим більша теплота згорання горючого матеріалу і чим більший дебіт свердловини, тим більша теплонапруженість факелу і тим більша температура. Найбільшого значення температура досягає на поверхні стехіометричних концентрацій горючого газу і кисню повітря. Чим більша теплонапруженість факелу, тим інтенсивніше тепловипромінювання і тим більшою повинна бути безпечна відстань розташування особового складу.

#### **5.2.1.2. Пожежі класу В у резервуарах з горючими рідинами і при розливі горючих рідин**

Зона горіння рідини розташовується над її поверхнею. Спочатку під дією тепла джерела запалювання або тепла пожежі рідина випаровується. Пари рідини змішуються з повітрям і, коли концентрація парів перевищує НКМПП, вони загоряються.

Необхідність попереднього випаровування виливається в дифузійність режиму, а перемішування парів з повітрям забезпечує гомогенний механізм горіння. Розлиті рідини як правило займають велику поверхню, а резервуари у більшості випадків мають великий діаметр, тож горіння тут – турбулентне. Серед факторів, що впливають на висоту факелу (тип горючої рідини, початкова температура і поверхня горіння) найбільше значення має останній. В резервуарах висота пропорційна діаметру резервуару. Вважається, що у безвітряну погоду висота факелу дорівнює:

при горінні бензину  $H_{\phi} = 1,5 D$ ;

при горінні дизпалива  $H_{\phi} = 1,0 D$ ;

при горінні етанолу  $H_{\phi} = 0,8 D$ .

Із збільшенням діаметру резервуару температура полум'я зменшується. При горінні рідин, розлитих на великих поверхнях і висота факелу і температура його менші, ніж при горінні в резервуарі. Великі поверхні (і великий діаметр резервуару) вимагають великої кількості повітря одночасно. У безвітряну погоду до середини резервуару і до середини розливої рідини повітря доходить менше, ніж при малих діаметрах і малих площинах. Вітер здебільшого інтенсифікує перемішування парів з повітрям і сприяє збільшенню швидкості горіння. Хоча, у деяких випадках сильний вітер може охолодити поверхню, зробивши надходження парів недостатнім для утворення суміші з концентрацією горючої компоненти, більшою ніж НКМПП.

При незмінних зовнішніх умовах горіння розлитих рідин проходить з постійною швидкістю до повного вигорання, або до придушення полум'я. В резервуарі ж при вигоранні рідини її рівень знижується. Стінки резервуару заважають вільному потраплянню повітря всередину, тому горіння проходить тільки над резервуаром. А, чим далі від верхнього перерізу, тим менша кількість тепловипромінювання потрапляє до поверхні випаровування. Тому швидкість випаровування, а з нею і швидкість горіння, зменшуються.

При горінні в резервуарі можливі два типи розподілу температур за товщиною прогрітого шару. За першим типом прогрівання відбувається тільки з поверхні рідини. За другим – (гомотермічний розподіл) біля стінок іде додатковий прогрів від нагрітих металевих стінок. При першому типі, характерному для в'язких рідин, рівень рідини поступово знижується, а товщина прогрітого на поверхні шару лишається постійною. І чим далі від верхнього перерізу, тим швидкість вигорання менша.

Гомотермічний розподіл, характерний для малов'язких рідин, забезпечує прогрів не тільки з поверхні, а і від стінок. Циркуляція біля стінок направляє прогріті порції рідини на її поверхню, збільшуючи

товщину прогрітого шару і сприяючи прискоренню горіння. Особливо небезпечна ситуація виникає, коли така рідина містить вологу і має температуру кипіння, вищу за температуру кипіння води. Вода відшаровується у нижній частині резервуару, а циркуляція за гомотермічним розподілом поступово прогріває все нижчі шари горючої рідини. Коли нижні шари прогріваються до температури кипіння води, вона раптово випаровується. Це приводить до спінювання, а, іноді, і до викиду горючої рідини на значну висоту і на значні відстані від резервуару.

При горінні розлитих рідин горіння проходить тільки з поверхні. Спінювання і викид тут практично виключені. Але пожежі цих рідин можуть завдавати шкоди, навіть більшої, ніж горіння свердловин чи горіння в резервуарах. Справа у тому, що і свердловини і резервуари знаходяться на певних відстанях від густонаселених районів і втрати тут здебільшого матеріальні. Розливи ж і горіння розлитих рідин відбуваються як правило при аваріях, що непередбачено можуть статися і в населеному пункті, і на дорозі, і на поверхні водойми. В останні роки різко збільшилося транспортування вуглеводневої сировини танкерами з тисячами кубометрів горючих рідини на борту. І різко, в результаті аварій і в результаті терористичних актів, збільшилася кількість пожеж нафти і продуктів її переробки, розлитих на поверхні моря чи океану. Такі пожежі дуже важко гасити і вони продовжуються тижнями, викликаючи екологічні катастрофи.

#### *Висновок із питання 5.2.1.2*

В резервуарі горіння проходить над його верхнім краєм. При пожежах в резервуарі, в залежності від його діаметру, типу рідини і наявності вітру, можливий розподіл температур за першим типом і гомотермічний розподіл температур. Наявність у горючій рідини вологи і гомотермічний розподіл температур здатні привести до спінювання з виливом горючої рідини і до викиду цієї рідини. Горіння розлитих рідин небезпечне тим, що здебільшого воно відбувається в місцях з перебуванням людей. Горіння рідин, розлитих на поверхні водойми, відзначається великим об'ємом горючої маси, дуже важко гаситься і викликає значні екологічні катастрофи.

#### **5.2.1.3. Пожежі на відкритих просторах класу А**

До пожеж класу А на відкритих просторах відносяться пожежі на складах деревини, лісові, торф'яні, степові пожежі і пожежі злакових полів. Швидкість і повнота вигорання на таких пожежах залежать від погодних умов, (вологості, температури, наявності та сили вітру) і від рельєфу місцевості. У жарку суху погоду і вдень вірогідність виникнення і швидкість поширення таких пожеж значно вищі, ніж у

мокру погоду, в холодну погоду і вночі. Вгору вони поширюються швидше, ніж донизу.

Тепло при цих пожежах передається випромінюванням і нагрітими продуктами згорання. Вітер сприяє поширенню нагрітих газів та розпечених недопалків і збільшує швидкість розповсюдження пожежі.

На складах деревини наявні висока концентрація горючого матеріалу і розвинена поверхня. При пожежі вже перші стадії горіння викликають термічний розклад (піроліз) одночасно великої маси горючого матеріалу. Утворюється велика кількість горючих газів, які одночасно реагують з повітрям і утворюють великий об'єм продуктів горіння. Направлена вгору потужна конвекція такого об'єму газів створює турбулентні потоки, які піднімають і разносять на сотні метрів недопалки горючих матеріалів, що створює нові осередки пожежі. Середня швидкість поширення полум'я по складах деревини коливається у широких межах: від 0,1 до 10 м/хв і більше. За початок горіння деревини вважають її прогрів до температури 250 °С. Швидкість поширення пожежі на складах деревини суттєво залежить від ступеню подрібненості елементів пожежної навантаги, середньої вологості деревини, температури зовнішнього середовища і наявності і напрямку вітру. Чим більший ступінь подрібненості, тим більше елементів прогрівається і піролізується одночасно і тим швидше поширюється полум'я. Чим більше у деревині вологи, тим більше часу необхідно для прогріву її до температури загорання. Вважається, що збільшення вмісту вологи з 10 до 30 % веде до зниження швидкості поширення полум'я у 3,5-4 рази. Вітер прискорює поширення полум'я. За вітром полум'я поширюється з більшою швидкістю, ніж проти нього.

Швидкість поширення полум'я за напрямком вітру розраховують за емпіричною формулою:

$$v_n = v_{no} \left[ 1 + 0,14 \left( \frac{v}{v_{no}} \right)^{0,32} \right]$$

де  $v_n$  – швидкість поширення полум'я за напрямком вітру, м/с;

$v_{no}$  – швидкість поширення полум'я по деревині за відсутності вітру, м/с;

$v$  – швидкість вітру, м/с.

Збільшення швидкості вітру від 0 до 20 м/с викликає збільшення швидкості поширення полум'я вдвічі.

Велика пожежна навантага і великий коефіцієнт поверхні забезпечують великі швидкості вигорання, а при наявності вітру і велике розкидання недопалків з утворенням нових осередків пожежі.

Як і пожежі на складах деревини, лісові пожежі виникають переважно в суху та жарку погоду і вдень. Розрізняють низову та верхову лісову пожежу. При низовій пожежі згорають сухі матеріали, які розташовані в нижній частині лісу: сухе листя, хвоя, відламані гілки і т. ін. Тепло, яке виділяється при їх горінні, частково поглинається рослинами. Зелена трава, зелені кущі, мох – матеріали вологі. Перш, ніж прогрітися до температури загорання, вони висушуються, що вимагає певної кількості тепла і певного часу. Тому швидкість поширення полум'я низової пожежі рідко перевищує 70-80 м/хв, а висота полум'я – 2-2,5 м.

Але низова пожежа здатна переходити у верхову. Верхові пожежі поширюються з більшою швидкістю. Деревя теж мають вологе листя, але у відсотковому відношенні горючого матеріалу в них набагато більше, ніж у наземних рослин. До того ж вгорі більше значення має вітер. Вітер і конвективні потоки підкидають і разносять на значні відстані тліючі недопалки, які підпалюють нові ділянки лісу. В суху погоду швидкість верхової пожежі досягає 350-400 м/хв.

Торф'яні пожежі теж виникають у суху і жарку погоду. Найчастіше вони починаються в місцях видобутку торфу. В цих місцях торф'яники попередньо осушують. Розробка ведеться фрезерною технікою, яка попутно утворює велику кількість торф'яного пилу. Цей подрібнений, вельми легкий і горючий матеріал разноситься вітром, створюючи дуже чутливі до джерел запалювання ділянки. Швидкість поширення торф'яної пожежі навіть при відсутності вітру досягає 20-25 м/хв. При пересуванні по поверхні торф'янику, особливо при підозрі на можливість його горіння, слід бути дуже обережним. Навіть під вологою поверхнею може ховатися багатометровий шар сухого пористого матеріалу, який поволі тліє, так звані «вовчі ями». Пористий сухий торф містить повітря, якого достатньо для повільного багатоденного тління. Провалитися в таку яму, означає порушити верхній шар і створити умови, при яких в розпечену масу вривається додаткова кількість повітря. Тління відразу переходить в полум'яне горіння.

Ще один тип пожеж класу А з подрібненим матеріалом – це пожежі у степах і на полях стиглих злаків. Тонкостінні стебла сухої трави і стебла злаків горять зі швидкістю до 700 м/хв. і з великою кількістю іскор, які разносяться вітром, підпалюючи нові ділянки степу чи поля і швидко захоплюючи все, що є поряд: торф'яники, ліси і, навіть населені пункти. Висока швидкість вигорання веде до

утворення вогняних смерчів, які здатні перекидатися через невеликі річки, дороги і інші перепони шириною до 12 м і більше.

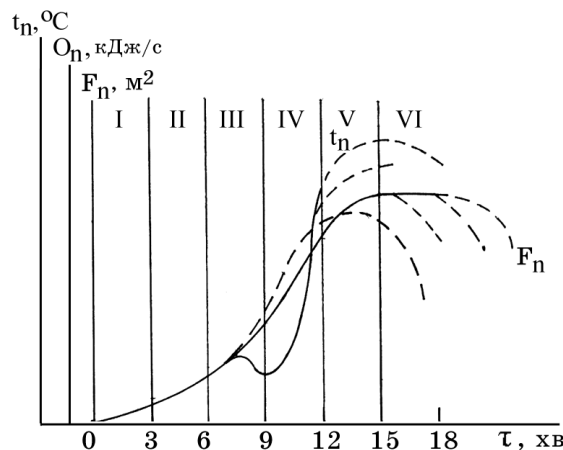
### *Висновок із питання 5.2.1.3*

Пожежі класу А на відкритих просторах найчастіше виникають і з найбільшою швидкістю поширюються в жарку суху погоду, в денну пору. Чим більше подрібнений горючий матеріал, чим менше у ньому вологи, чим більша температура повітря і чим сильніший вітер, тим більша швидкість поширення пожеж цього класу.

### **5.2.2. Пожежі в огороженні (внутрішні пожежі)**

У більшості випадків при пожежах в огороженні справу доводиться мати з твердим горючим матеріалом, який горить за дифузійним режимом. Швидкість поширення пожежі тут лімітується подачею повітря, саме умови подачі повітря визначають динаміку пожеж в огороженні, тобто зміну параметрів пожежі в часі і просторі.

Розвиток внутрішніх пожеж поділяють на декілька етапів або фаз. Перший з них – виникнення горіння на відносно невеликій ділянці, в теорії в точці. Ця перша фаза пожежі визначається як загорання. Вона починається при відносно невеликій температурі і продовжується 1-3 хвилини. Наприкінці першої фази повітря біля ділянки загорання і розташований біля цієї ділянки твердий матеріал прогриваються до температури загорання. Загальна температура в приміщенні стає на декілька градусів вищою. Продукти горіння і прогріте повітря піднімаються вгору, а на їх місце крізь двері, щілини і інші отвори поступає свіже повітря, яке забезпечує гетерогенне горіння на поверхні матеріалу.



*Рис. 5.6. – Умовний розподіл часу пожежі в огороженні за фазами*

Тепло від поверхневих шарів розсіюється у всі боки, у тому числі потрапляє і в товщу матеріалу.

Починається друга фаза розвитку пожежі – прогрівання. Прогрівается і поверхня навколо ділянки, що горить, і товща

матеріалу. Ще за 3-5 хвилин виділяється така кількість тепла, що пожежа починає розвиватися зі все більшою швидкістю.

Це – третя фаза – бурхливий ріст усіх параметрів і початок об'ємного горіння. Наприкінці третьої фази загальна температура в приміщенні зростає до 250-300 °С. Полум'я охоплює не тільки ту поверхню, де воно почалося, а весь об'єм приміщення.

Четверта фаза – інтенсифікація пожежі - починається з того, що при температурі 200-300 °С тріскається і вилітає віконне скло, що веде до різкого зростання газообміну. Продукти горіння вже мають змогу вільно виходити назовні, звільняючи місце для більших кількостей свіжого повітря. У перший момент четвертої фази холодне свіже повітря може на 20-50 °С знизити загальну температуру в приміщенні. Але різке збільшення концентрації кисню викликає прискорення реакції горіння, збільшення повноти вигорання горючого матеріалу і кількості тепла, що виділяється. Наприкінці четвертої фази температура досягає 500-600 °С.

П'ята фаза – інтенсифікація та стабілізація пожежі. На 12-25-й хвилині вона вже захоплює весь об'єм і, якщо пожежу не загасити, за 20-30 хвилин основна частина пожежної навантаги вигорає.

Після п'ятої фази інтенсивність пожежі знижується. Шоста фаза так і класифікується – зниження інтенсивності пожежі. Горючого матеріалу все менше, продуктів згорання, які знижують концентрацію кисню, все більше. До того ж приміщення заповнюється димом, який заважає поширенню тепла випромінюванням. Температура починає знижуватися.

Сьома фаза – догорання – характеризується практично повною відсутністю полум'яного горіння, яке переходить у тління з поступовим зниженням температури.

Важливі характеристики пожеж в огороженні – це тепло- та газообмін.

Теплообмін при пожежі в огороженні визначається видом горючого матеріалу, величиною пожежної навантаги і її розміщенням, розмірами і конструктивними особливостями приміщення, розмірами і формою отворів. При пожежі в огороженні виділяють три температурні періоди:

- початковий, який характеризується відносно невисокою температурою;
- основний, коли згорає 70-80 % пожежної навантаги і температура досягає максимуму;
- заключний, коли практично весь горючий матеріал вигорів і температура поступово знижується.



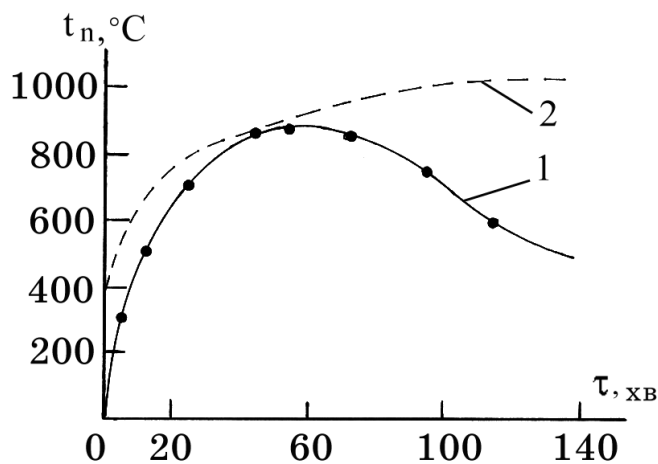


Рис. 5.7. – Стандартна температурна крива пожежі в огороженні

Основною характеристикою пожежі в огороженні вважається стандартна температурна крива, яка відповідає рівнянню:

$$t_{\text{П}}^{\text{СТ}} = 345 \lg(8\tau + 1),$$

або більш простому:

$$t_{\text{П}}^{\text{СТ}} = \tau \cdot 0,15$$

де

$t_{\text{П}}^{\text{СТ}}$  – температура стандартної пожежі, °C;

$\tau$  – час від початку пожежі, хв.

Температурні криві реальних пожеж корелюють зі стандартною в перших фазах (крива 2), але відхиляються від неї у заключних (крива 1), коли починається зниження інтенсивності пожежі і догорання.

Тепло пожежі в огороженні ( $Q_{\text{П}}$ ), витрачається на нагрів: продуктів горіння, які видаляються з приміщення ( $Q_{\text{П.Г.}}^1$ ), продуктів горіння, які залишаються у приміщенні ( $Q_{\text{П.Г.}}^{11}$ ), обладнання і конструкцій приміщення ( $Q_{\text{КОН.}}$ ) та свіжих горючих матеріалів і свіжого повітря ( $Q_{\text{С.}}$ ). Крім того частина тепла випромінюється за межі приміщення ( $Q_{\text{ВИП.}}$ ).

Як показують експериментальні дослідження, останні три напрямки витрат тепла забирають лише 10-15 % тепла пожежі. Основне тепло (85-90 %) виносять з собою продукти горіння. Тим не менше, температуру в приміщенні визначає саме те тепло, що лишається в приміщенні, тобто  $Q_{\text{КОН.}}$  та  $Q_{\text{П.Г.}}^{11}$ . При цьому  $Q_{\text{П.Г.}}^{11}$  – фактор, який треба враховувати при плануванні робіт з придушення пожежі, а  $Q_{\text{КОН.}}$  крім того, знижує міцність конструкцій будівлі і призводить до їх руйнування.

В залежності від місця виникнення пожежі і розташування пожежної навантаги та розташування нижніх і верхніх отворів, різні

дільниці приміщення отримують різну кількість тепла, відповідно температура цих дільниць теж буде неоднаковою.

Так, наприклад, при виникненні пожежі в кутку кімнати з двома вікнами температурне поле у IV фазі буде виглядати приблизно так, як показано на рисунку 5.8.

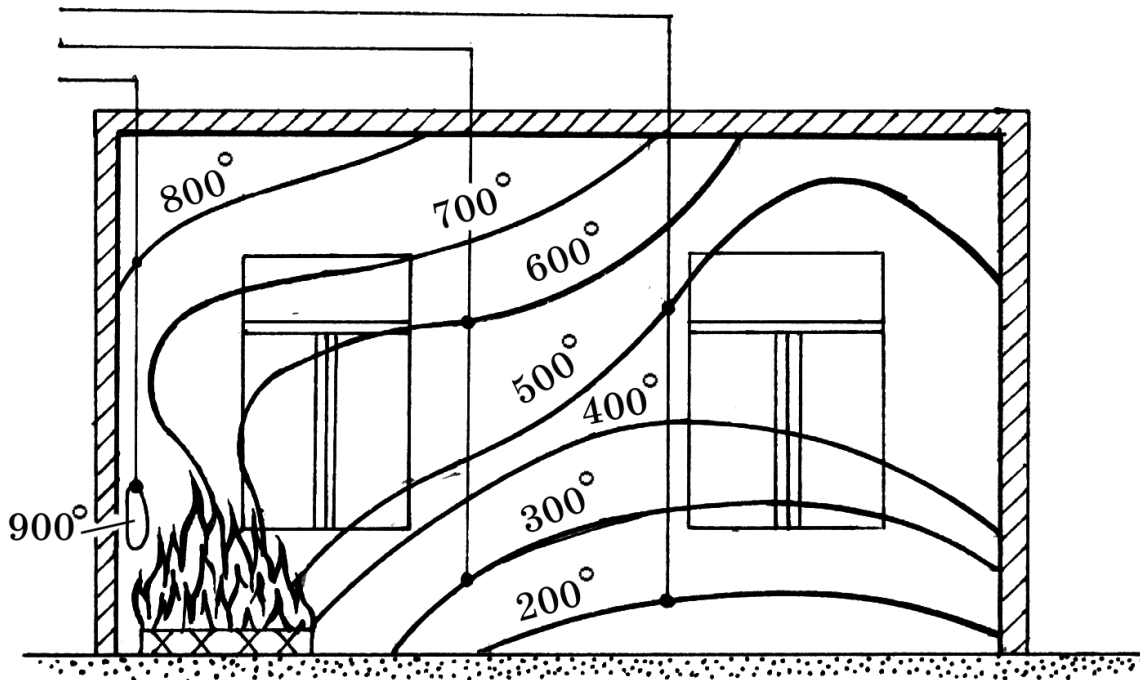


Рис. 5.8. – Виникнення пожежі у приміщенні

Для характеристики пожежі в приміщенні використовують поняття середньооб'ємної температури. Наближене значення можна отримати, розрахувавши калориметричну температуру, враховуючи, що дійсна становить 85-90 % від калориметричної. Для більш точних розрахунків розроблено номограми, створені шляхом статистичної обробки експериментальних даних. За такими номограмами (наприклад, за наведеною на рисунку 5.9) можна визначити середньооб'ємну температуру у даному приміщенні на конкретній хвилині пожежі.

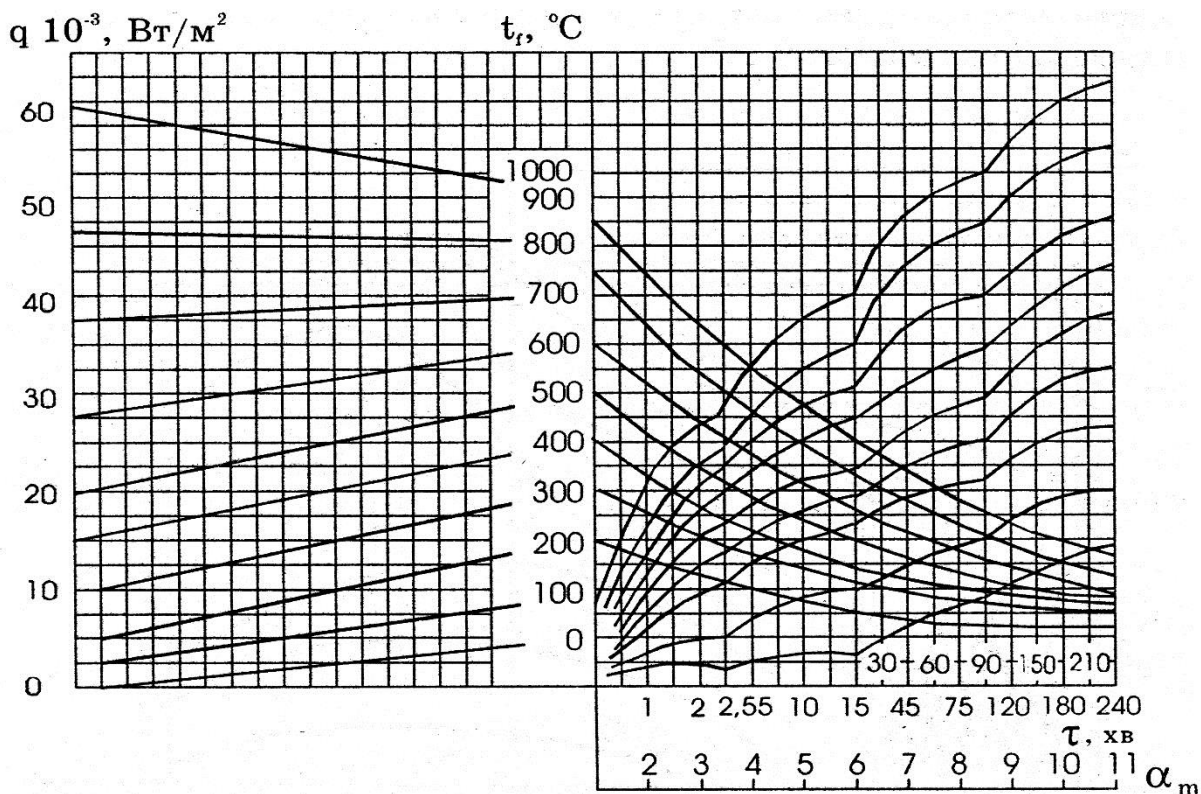


Рис. 5.9. - Номограма для орієнтовного визначення дійсної температури пожежі

Для газообміну при пожежі в огороженні основне значення мають площа пожежі, площа підлоги і площа проємів. Конкретні умови газообміну залежать від відношення площі пожежі до площі підлоги  $\frac{F_p}{F_{підл}}$  і відношення площі проємів до площі пожежі  $\left(\frac{F_{пр}}{F_p}\right)$ .

Чим більші відношення  $\frac{F_p}{F_{підл}}$  і  $\frac{F_{пр}}{F_p}$ , тим краще умови газообміну і тим швидше буде розвиватися пожежа.

Крім того, велике значення набуває співвідношення густини продуктів горіння і повітря. Нагріті продукти горіння мають густину, меншу, ніж повітря. У початковій стадії цих продуктів мало. Перші їх порції змішуються з наявним у приміщенні повітрям і нагрівають його. Але в той же час цим повітрям охолоджуються. Ця суміш повільно піднімається вгору, нагріваючи конструкції будівлі і охолоджуючись ними. Чим далі від місця виникнення пожежі, тим температура нижча. Перемішуючись із рештою холодного повітря приміщення, суміш повертається до осередку горіння. Це обумовлює циркуляцію. В центрі приміщення нагріта суміш піднімається до стелі, а охолоджена стелею і стінами – повертається вздовж стін до осередку горіння.

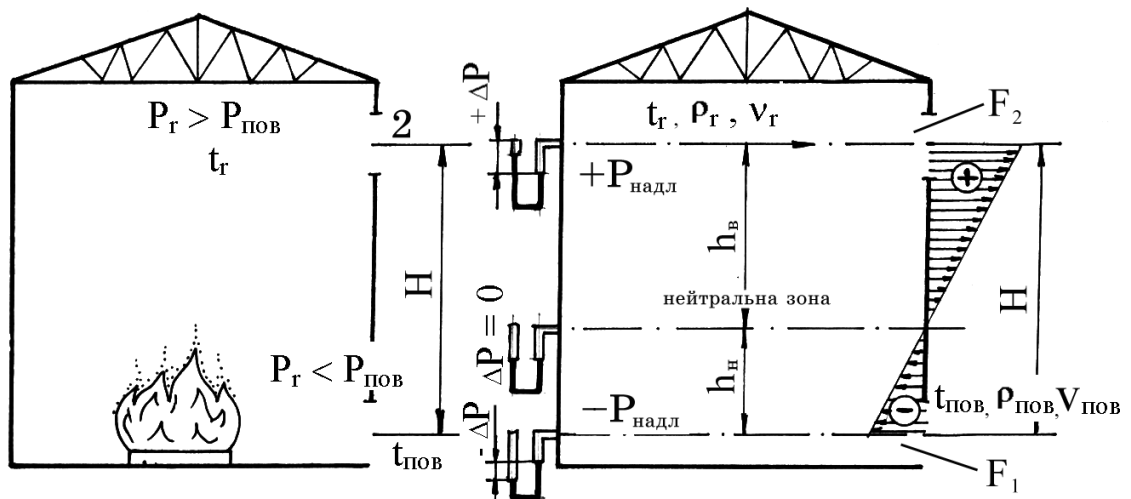


Рис. 5.10. – Розподіл тиску при пожежі у приміщенні

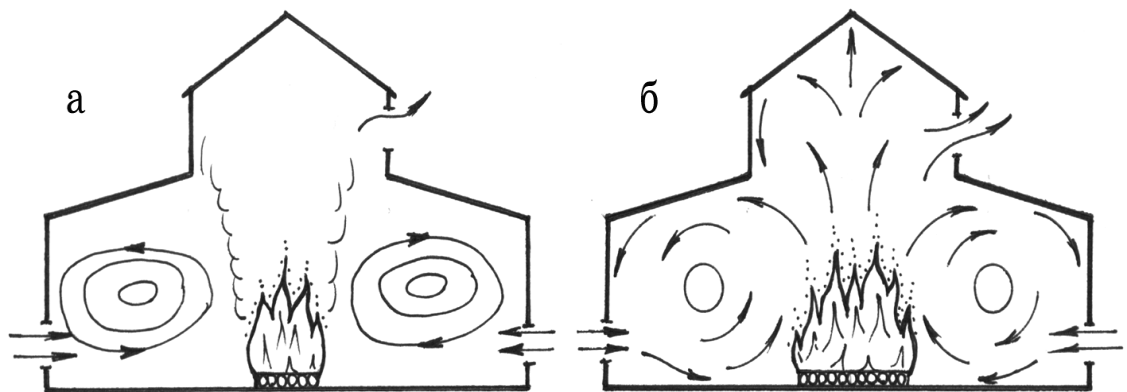


Рис. 5.11. – Циркуляція при пожежі у приміщенні

Пожежа постачає все нові порції продуктів горіння. Тому частина їх, разом з надлишковим повітрям, крізь щілини видаляється назовні. Поступово стіни все більше нагріваються і середньооб'ємна температура в приміщенні піднімається.

Чим більша температура, тим менша густина газів і нагрітого повітря і продуктів горіння. Отже, тим більший об'єм їм потрібний. Але, на відміну від відкритого простору, поширення газів тут обмежене. Тому у верхній частині приміщення тиск перевищує той, що був до пожежі, тобто той, що спостерігається назовні. Різниця густини нагрітої суміші продуктів горіння та надлишкового повітря з одного боку ( $\rho_r$ ) і холодного повітря ( $\rho_{пов}$ ) – з іншого виливається в різницю між масою однакових за висотою стовпів. В результаті, проникаючи крізь отвори в нижній частині приміщення, холодне повітря витісняє нагріту суміш догори. В осередку пожежі повітря витрачається і тиск у цій частині приміщення падає, що викликає втікання нових порцій

повітря. Різниця тиску стовпів зовнішнього повітря і суміші нагрітих газів буде дорівнювати:

$$\Delta P = H \cdot \rho_{\text{пов}} - H \cdot \rho_{\text{Г}} = H(\rho_{\text{пов}} - \rho_{\text{Г}}),$$

де  $\Delta P$  – напір;

$H$  – висота стовпа.

В нижню частину приміщення повітря із зовнішнього середовища засмоктується, тиск тут менший, ніж назовні. Пожежа постачає все нові порції продуктів горіння, які піднімаються вгору. Частина їх, разом з надлишковим повітрям, крізь щілини видаляється назовні. Але таке видалення вимагає деякого часу, тому у верхній частині приміщення тиск перевищує тиск зовнішнього середовища. Складається картина, відображена на малюнку 5.10. У верхній частині приміщення тиск вищий за тиск назовні, а у нижній – менший зовнішнього. На деякій відстані від підлоги, точніше від нижніх отворів, розташовується рухома площина, на рівні якої тиск дорівнює зовнішньому. Цю площину називають нейтральною зоною. Розташування нейтральної зони має дуже велике значення при плануванні дій пожежних, особливо дій з врятування постраждалих. Саме висота нейтральної зони визначає рівень, вище якого продукти горіння, у тому числі дим, створюють смертельну небезпеку.

Відстань нейтральної зони від нижніх та верхніх отворів можна наближено розрахувати. Вона залежить від надлишкового тиску у верхній частині і розрідження – у нижній. Тиск, який крізь нижні отвори заганяє повітря в приміщення, дорівнює:

$$P_{\text{Н}} = h_{\text{Н}}(\rho_{\text{пов}} - \rho_{\text{Г}}), \text{ звідки:}$$

$$h_{\text{Н}} = P_{\text{Н}} / (\rho_{\text{пов}} - \rho_{\text{Г}}).$$

Надлишковий тиск на межі: верхній отвір – зовнішнє середовище дорівнює:

$$P_{\text{В}} = h_{\text{В}}(\rho_{\text{пов}} - \rho_{\text{Г}}) \text{ звідки:}$$

$$h_{\text{В}} = P_{\text{В}} / (\rho_{\text{пов}} - \rho_{\text{Г}}).$$

Тиски створюються потоками відповідно свіжого повітря і нагрітої суміші. Розрахувати їх можна через швидкості цих потоків:

$$P_{\text{Н}} = \frac{v_{\text{Н}}^2 \cdot \rho_{\text{пов}}}{2g}; \quad P_{\text{В}} = \frac{v_{\text{В}}^2 \cdot \rho_{\text{Г}}}{2g},$$

де  $v$  – швидкість потоку.

Отже:

$$h_H(\rho_{пов} - \rho_\Gamma) = \frac{v_H^2 \cdot \rho_{пов}}{2g}; \quad h_B(\rho_{пов} - \rho_\Gamma) = \frac{v_B^2 \cdot \rho_\Gamma}{2g}.$$

$$\frac{h_H}{h_B} = \left(\frac{v_H}{v_B}\right)^2 \frac{\rho_{пов}}{\rho_\Gamma}.$$

Основною складовою частиною суміші продуктів згорання з повітрям, як і основною складовою повітря, є азот, кількість якого однакова і у продуктах згорання і в повітрі. Значить, у першому наближенні можна вважати, що маса суміші, яка витікає крізь верхній отвір, дорівнює масі повітря, яка втікає крізь нижній отвір:  $G_B = G_H$ .

Але

$$G_B = \mu_B \cdot f_B \cdot v_B \cdot \rho_\Gamma, \text{ а } G_H = \mu_H \cdot f_H \cdot v_H \cdot \rho_{пов},$$

де  $\mu_B, \mu_H$  – коефіцієнти витрати потоку крізь отвори;

$f$  – площа отвору;

$\rho$  – питома густина потоку;

$v$  – швидкість потоку в отворі.

$\mu$  залежить від форми отвору; зі статистичних даних відомо, що для відкритих дверей  $\mu = 0,64$ , для щілин у дверях  $\mu = 0,6$ , для дверей ліфта  $\mu = 0,7$ , тобто без великої похибки можна вважати  $\mu_B = \mu_H$  і тоді:

$$f_B \cdot v_B \cdot \rho_\Gamma = f_H \cdot v_H \cdot \rho_{пов}$$

Тобто, відношення швидкостей потоків можна виразити через їх питому густину і через площу отворів:

$$\frac{v_H}{v_B} = \frac{f_B \cdot \rho_\Gamma}{f_H \cdot \rho_{пов}}.$$

Отже,

$$\frac{h_H}{h_B} = \left(\frac{f_B \cdot \rho_\Gamma}{f_H \cdot \rho_{пов}}\right)^2 \cdot \frac{\rho_{пов}}{\rho_\Gamma} = \left(\frac{f_B}{f_H}\right)^2 \cdot \frac{\rho_\Gamma}{\rho_{пов}}$$

Якщо суму відстаней нейтральної зони від центрів верхніх та нижніх отворів вважати висотою приміщення  $h_H + h_B = H$ , то, після деяких математичних перетворень, отримаємо:

$$h_H = \frac{H}{\left(\frac{f_H}{f_B}\right)^2 \frac{\rho_{нов}}{\rho_2} + 1}; \quad h_B = \frac{H}{\left(\frac{f_B}{f_H}\right)^2 \frac{\rho_2}{\rho_{нов}} + 1}.$$

А, так як густина газової суміші пропорційна її температурі в шкалі Кельвіна, відношення густин потоків можна замінити відношенням їх температур:

$$h_H = \frac{H}{\left(\frac{f_H}{f_B}\right)^2 \frac{T_2}{T_{нов}} + 1}; \quad h_B = \frac{H}{\left(\frac{f_B}{f_H}\right)^2 \frac{T_{нов}}{T_2} + 1}$$

Самі ж швидкості потоків розраховуються за формулами:

$$v_H = \sqrt{2gh_H \frac{(\rho_{нов} - \rho_2)}{\rho_{нов}}}; \quad v_B = \sqrt{2gh_B \frac{(\rho_{нов} - \rho_2)}{\rho_2}}$$

При пожежах в огороженні потужність пожежі і швидкість її розвитку найбільше залежать від наявності і доступу повітря та від швидкості газообміну осередку пожежі з зовнішнім середовищем. Газообмін на пожежі характеризують коефіцієнтом надлишку повітря, відношенням фактичної секундної масової витрати повітря до теоретично необхідної секундної масової витрати повітря:

$$\alpha = \frac{G^{\phi}_{нов}}{G^T_{нов}}.$$

Теоретично необхідну секундну масову витрату повітря розраховують за формулою:

$$G^T_{пов} = v_M \cdot F_{II} \cdot V^0_{пов} \cdot \rho_{пов},$$

де  $v_M$  – приведена масова швидкість вигорання, кг/с·м<sup>2</sup>;

$V^0_{пов}$  – об'єм повітря, теоретично необхідний для повного згорання 1 кг горючої речовини, м<sup>3</sup>/кг.

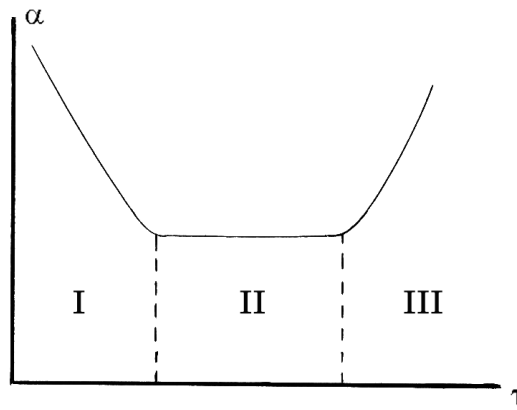


Рис. 5.12. – Залежність коефіцієнту надлишку повітря від часу при пожежі в огороженні

Фактичну секундну масову витрату повітря розраховують за формулою:

$$G_{\text{пов}} = \mu \cdot v_n \cdot F_{\text{пр}} \cdot \rho_{\text{пов}},$$

де  $\mu$  – коефіцієнт витрати повітря крізь отвір;

$v_n$  – швидкість потоку в нижньому отворі, м/с;

$F_{\text{пр}}$  – площа нижнього отвору, м.

Отже,

$$\alpha = \frac{\mu \cdot v \cdot F_{\text{пр}}}{v_{\text{м}} \cdot F_n \cdot V_{\text{пов}}^0}.$$

Суттєвий вплив на швидкість розвитку пожежі площа отвору чинить, коли вона менша за площу пожежі у 10 і більше разів.

У різних фазах пожежі коефіцієнт надлишку повітря не лишається постійним.

У початковій фазі, коли горіння проходить за рахунок тільки того кисню, що є в приміщенні, коефіцієнт надлишку повітря у міру вигорання кисню поступово знижується (фаза I). У фазі II повітря доставляється крізь сталі отвори, здебільшого крізь щілини, і коефіцієнт надлишку лишається приблизно на одному рівні. Руйнування вікон (III фаза) викликає різке збільшення потоку свіжого повітря, тобто різке збільшення коефіцієнту його надлишку.

У відповідності з коефіцієнтом надлишку повітря змінюється повнота вигорання пожежного навантаження, а отже і температура.

У першій фазі пожежі температура зі збільшенням площі пожежі спочатку росте, потім кисню стає все менше і температура падає. Руйнування ж вікон викликає різке збільшення повноти вигорання і, відповідно, різке збільшення середньооб'ємної температури.



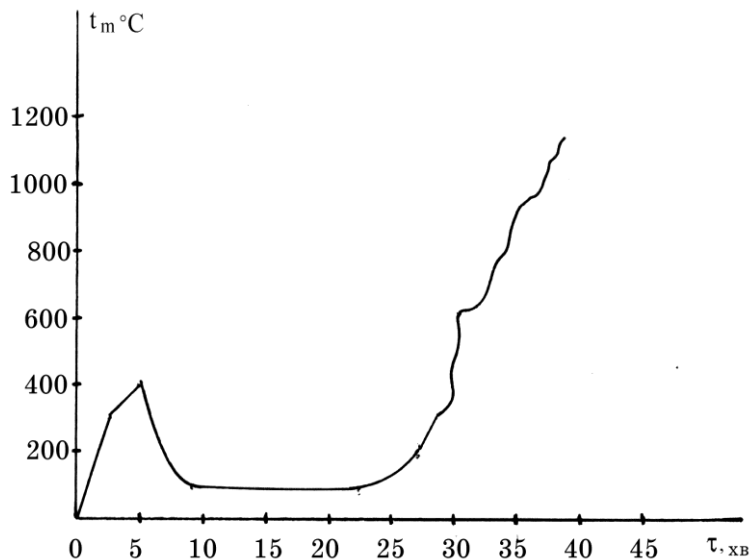


Рис. 5.13. – Залежність температури пожежі в огороженні від часу

Кількісно газообмін при пожежі характеризують інтенсивністю газообміну, під якою розуміють кількість повітря, що доставляється до одиниці площі пожежі в одиницю часу.

Фактична інтенсивність газообміну розраховується за формулою:

$$I_{\Gamma}^{\phi} = \frac{G_{пов}^{\phi}}{F_n} = \frac{\mu \cdot \rho_{пов} \cdot F_{пр} \cdot v}{F_n},$$

Замінивши значення секундної масової витрати повітря її виразом через швидкість потоку крізь нижні отвори ( $G_{пов}^{\phi} = \mu \cdot v_n \cdot F_{пр} \cdot \rho_{пов}$ ) і, далі, значення швидкості потоку виразом останньої через відношення площин проємів, відношення густин газових сумішей і висоту нейтральної зони, отримаємо:

$$I_{\Gamma}^{\phi} = \mu_n \cdot \rho_{пов} \cdot \frac{F_{пр}}{F_n} \sqrt{2g \cdot h_n \cdot \left( \frac{\rho_{пов} - \rho_z}{\rho_{пов}} \right)}.$$

Таким чином, інтенсивність газообміну найбільшою мірою залежить від конструктивних особливостей приміщення (висоти нейтральної зони і відношення площин проємів) та від температури пожежі, яка визначає різницю між густиною повітря і суміші продуктів згорання.

На відміну від відкритого простору, де за великим рахунком продукти горіння, зокрема дим, мало заважають пожежним і дуже рідко призводять до отруєння людей, при пожежі в огороженні за статистикою більшість трагічних випадків пов'язана саме з отруєнням продуктами горіння і димом. Дим обмежує видимість і створює важкі

умови для роботи для пожежних. Густина диму залежить від природи горючих речовин і від умов газообміну. Кількість диму, що виділяється з даної площі пожежі, визначають за формулою:

$$V_d = \varphi \cdot v_M^1 \cdot V_{п.г.} \cdot F_{п.} \cdot \frac{T}{T_o} \cdot n,$$

де  $\varphi$  – коефіцієнт пропорційності, зі статистичних даних

$$\varphi = \frac{F_{np}}{0,16 \cdot F_n}$$

$v_M$  – приведена масова швидкість вигорання,  $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ;

$V_{п.г.}$  – кількість продуктів згорання при спалюванні 1 кг даного горючого матеріалу,  $\text{м}^3$ ;

$T_{п.}$  – температура пожежі;

$T_o$  – температура навколишнього середовища.

Кількість диму, що видаляється з приміщення, визначають за формулою:

$$V_{вид} = \mu_v \cdot F_v \cdot \sqrt{2g \cdot h_v \cdot \left( \frac{\rho_{нов} - \rho_z}{\rho_{нов}} \right)}$$

Дим дуже погано видаляється з приміщення, концентрація суспензії, що видаляється крізь верхні отвори ( $V_{вид}$ ), визначається концентрацією в приміщенні ( $Z$ ), але менша за неї. Чим довше продовжується пожежа, тим більша в приміщенні концентрація диму, яка зростає у відповідності до виразу:

$$\frac{dz}{d\tau} = \frac{V_{\partial} - V_{вид} \cdot z}{V_{приміщ}}$$

Користуючись останнім виразом, вираховують за який час у даному приміщенні концентрація диму досягне заданого значення ( $Z$ ):

$$\tau = \frac{V_{приміщ.}}{V_{вид}} = \ln \frac{1}{1 - \frac{V_{вид} \cdot z}{V_{\partial}}}$$

### Висновок із питання 5.2.2

Пожежі в огороженні у переважній більшості випадків пов'язані з горінням у приміщенні твердих горючих матеріалів. При розвитку вони проходять певні фази, які відрізняються умовами газообміну і

розподілом температури. Характеризуючи таку пожежу, порівнюють динаміку зміни її середньооб'ємної температури з динамікою зміни температури «стандартної» пожежі, для якої в довідниках наводиться стандартна температурна крива. Інтенсивність газообміну при пожежах в огороженні здебільшого визначається конструктивними особливостями приміщення. На певній відстані від підлоги при таких пожежах розташовується рухлива нейтральна зона, вище якої продукти, зокрема дим, створюють умови, в яких не можна знаходитися без спеціальних засобів захисту. Висоту нейтральної зони розраховують, виходячи із значень температури повітря, температури продуктів горіння, загальної висоти приміщення і відношення площ верхніх і нижніх отворів.

### *Висновок із теми 5.2*

При пожежах на відкритих просторах горіти можуть і тверді (клас А) і рідкі (клас В) і газоподібні (клас С) матеріали. Газоподібні горять практично тільки у місцях видобутку, на газових та газонафтових фонтанах. Рідкі – у місцях видобутку нафти, у місцях зберігання органічних рідин в резервуарах і при розливах цих рідин на поверхні землі та на поверхні водойм. Основна риса цих пожеж – дифузійний механізм, пов'язаний з необхідністю попереднього випаровування рідини, або виходу горючого газу зі свердловини, та гомогенність, пов'язана із знаходженням горючого газу або парів рідини в тій же газовій фазі, що і повітря. При пожежах на свердловинах висота факелу і його діаметр залежать від природи горючої речовини і дебіту свердловини. При пожежах в резервуарах велике значення мають вид горючої речовини, діаметр резервуару, початкова температура рідини і сила та напрям вітру. При пожежах розлитих горючих рідин найбільшу небезпеку складає близькість до людських поселень, а найбільшу проблему – великі площини розливу.

Пожежі класу А на відкритих просторах – це пожежі на складах деревини, лісові, торф'яні, степові та пожежі злакових полів. Швидкість поширення таких пожеж залежить від типу горючого матеріалу, його вологості, подрібненості і наявності та сили вітру.

До класу А здебільшого відносяться і пожежі в огороженні. Температура таких пожеж в огороженні менша за температуру пожежі на відкритих просторах. Але, на відміну від останніх, значну небезпеку тут складають продукти горіння і, зокрема, дим. Тому велике значення набуває визначення нейтральної зони.

### *Контрольні питання до теми 5.2*

1. Яка температура більша, дійсна чи калориметрична?
2. Які пожежі відносяться до пожеж класів В та С?

3. Які фонтани вважаються газовими?
4. Які фонтани вважаються нафтовими?
5. Які фонтани вважаються газонафтовими?
6. Що таке дебет свердловини?
7. Як розподіляється температура при пожежах на свердловинах?
8. На які зони поділяють факел горіння при пожежах на свердловинах?
9. Як розрахувати висоту та діаметр факелу і безпечну від факелу відстань?
10. Від чого залежать розміри і форма полум'я при горінні рідини в резервуарі?
11. Від чого залежить швидкість поширення полум'я по складах деревини?
12. Що таке низова і що таке верхова лісова пожежа і яка з них небезпечніша?
13. Чим небезпечні торф'яні пожежі?
14. З якою швидкістю поширюється вогонь по степах і злакових полях?
15. До якого класу здебільшого відносяться пожежі в огороженні?
16. Які фази проходять пожежі в огороженні і чим характерна динаміка кожної фази?
17. Що відображає стандартна температурна крива?
18. Що таке нейтральна зона?
21. Від чого залежить при пожежах в огороженні інтенсивність газообміну і яки вона впливає на пожежу в кожній із фаз?

*Література для поглибленого вивчення матеріалу даної теми*

1. Абдурагимов И.М., Говоров В.Ю., Макаров В.Е. Физико-химические основы развития и тушения пожаров: Учебное пособие. – М.: Высшая инженерно-техническая школа МВД СССР, 1980. – 256 с.
2. Кимстач И.Ф., Девлишев П.П., Евтюшкин Н.М. Пожарная тактика. – М.: Стройиздат, 1984. – 590 с.
3. Повзик Я.С., Ключ П.П., Матвейкин А.М. Пожарная тактика. – М.: Стройиздат, 1990. – 334 с.

## РОЗДІЛ 6. ВИБУХ ТА ВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНІ РЕЧОВИНИ

### Тема 6.1. Теорія теплового вибуху

#### 6.1.1. Особливості вибухових реакцій

Вибух — швидкоплинний фізичний або фізико-хімічний процес, що відбувається із виділенням великої кількості енергії в обмеженому об'ємі за короткий проміжок часу. Згідно з ДСТУ 2272:2006, вибух — розширення газу протягом короткого проміжку часу внаслідок окисно-відновної реакції або розкладу речовини. За походженням енергії, що виділяється, розглядають фізичні (наприклад, вибухи резервуарів із стисненими газами, електричний розряд або перемикання магнітного поля, тощо), ядерні (що спричиняє ланцюгова реакція ділення або синтезу ядер з утворенням нових хімічних елементів) та фізико-хімічні вибухи. До теорії горіння відносять саме останні, оскільки і горіння, і фізико-хімічний вибух – це хімічна реакція окиснення, перетворення або розкладу речовин з виділенням значної кількості енергії, яка спричиняє появу полум'я або вибухової хвилі, або інших наслідків в залежності від умов.

Вибухове горіння – це швидке хімічне перетворення речовини, що супроводжується виділенням великої кількості енергії і утворенням стислих газів, здатних виробляти роботу. При вибуховому горінні продукти горіння нагріваються до 1500-3000 °С, а тиск в закритих системах збільшується до 6-9 атм.

Під поняттям вибух розуміють як явища кінетичного горіння, так і явище детонації, оскільки при певних умовах перше може переходити в друге.

Крім того, слід зауважити, що один і той же вид пального може горіти звичайним шляхом і у вигляді вибуху. Наприклад, при нормативному використанні газових пальників відбувається звичайний процес дефлаграційного горіння. Але при виникненні джерела запалювання у просторі приміщення, заповненого сумішшю природного газу з повітрям, станеться вибух. Іншим прикладом може бути горіння пороху, яке відбувається швидко, але без вибуху на відкритому просторі, та з вибухом – у замкненому об'ємі. Чим же відрізняються умови вибухового горіння або вибуху від звичайного – дефлаграційного горіння? Відмінність полягає в тому, що в процесах вибуху або вибухового горіння окисник (повітря або кисень для горючих газів або парів, та окремі речовини або групи в молекулах вибухових речовин, які мають окисні властивості) та відновник (горючі гази та пари, речовини в конденсованому стані або частини молекул, здатних до окиснення) знаходяться в контакті між собою. В результаті, для проходження всього процесу окиснення відпадає

необхідність у самій повільній стадії: змішування окисника з відновником.

Істотні особливості вибухових реакцій були визначені ще у ХІХ сторіччі нідерландським хіміком Вант-Гоффом. Ним встановлено, що, залежно від температури, швидкість звичайної повільної хімічної реакції змінюється в 2–4 рази, в той час, як швидкість вибухової реакції змінюється дуже різко. Так, наприклад, при кімнатній температурі і атмосферному тиску суміш природного газу з киснем практично не реагують протягом багатьох років. При підвищенні температури швидкість реакції залишається незмірно малою аж до деякого критичного значення, яке залежить від умов проведення досліду. Цю критичну температуру називають температурою займання. При температурах більш високих, ніж критичне значення, навіть якщо перевищення над критичним значенням становить лише кілька градусів, суміш реагує так швидко, що різко зростає тиск, і може розірвати посудину, в якій знаходилася суміш.

Таку ж різку зміну швидкості реакції можна отримати, якщо змінювати тиск при постійній температурі. При деякому тиску реакція окиснення зовсім не йде, або йде дуже повільно, та досить іноді лише незначної зміни тиску, щоб реакція перейшла у вибух. При спостереженні за вибуховою реакцією складається враження, що при температурі і тиску, нижчих критичних, в суміші нічого не відбувається, але після досягнення критичних параметрів весь процес миттєво починається і також миттєво все закінчується. Ця риса процесу і дала підставу назвати реакції вибуховими.

Швидкість реакцій при такому вибуху настільки велика, що дослідники ХІХ сторіччя не мали пристроїв або засобів для детального вивчення їх кінетики. Тому вивчення вибухових реакцій почалось лише у середині ХХ сторіччя з робіт Семенова Н.Н., Михельсона В.А., Зельдовича Я.Б., Франк-Каменецького Д.А., Льюїса Б., Ельбе Г. та Іюста В. Кінетичні криві реакції вибухового горіння виглядають наступним чином: протягом якогось певного проміжку часу, який названий періодом індукції, реакція практично не йде, помітити її не вдається, концентрація постійна, потім настає швидка реакція, яка закінчується за дуже короткий час.

Таким чином, можна зазначити дві характерні особливості вибухових реакцій: наявність періоду індукції і існування критичних умов.

Які ж причини викликають ці характерні особливості вибухових реакцій?

Існує декілька теорій, що пояснюють вибуховий розвиток процесу. Одна з теорій – теорія адіабатичного нагрівання.

Згідно з нею, реакція починається як звичайна хімічна реакція, але з часом вона самоприскорюється до такого ступеня, що відбувається вибух. Самоприскорення хімічної реакції може бути пов'язано з накопиченням тепла в системі. Для цього необхідно виконання двох умов. По-перше, суміш повинна містити певний запас енергії, що виділяється в ході реакції у вигляді тепла (тобто реакція повинна бути екзотермічною), по-друге, реакція повинна бути незворотною (тобто встановлення рівноваги між вихідними речовинами та продуктами реакції неможливо), і, по-третє, швидкість реакції повинна збільшуватися із зростанням температури. Цій умові підпорядковується переважна більшість хімічних реакцій. Про такі реакції можна сказати, що при низькій температурі вони практично не йдуть, а при високій йдуть швидко. Для таких реакцій збільшення температури на 10 градусів призводить до збільшення швидкості в 2-4 рази.

Якщо реакції екзотермічні, то саме тепло реакції і є тією причиною, яка може викликати прискорення процесу і привести до вибуху. Виникає позитивний зворотній зв'язок: виділення певної кількості теплоти підвищує температуру, вища температура прискорює реакцію й тим самим прискорює виділення нових порцій теплоти. Слід зауважити, що при підвищенні температури на 10 градусів швидкість зростає лише в 2-4 рази, але при збільшенні температури на 100 градусів – аж в  $2^{10}$ - $4^{10}$  рази, тобто в 1000-1000000 разів. Не дивно, що швидкість вибухових реакцій змінюється від майже відсутньої до неймовірно великої.

### **6.1.2. Розгалужені ланцюгові реакції**

Вибуховий характер перетворення можна пояснити за двома механізмами: розгалуженням ланцюгових реакцій та самоприскоренням внаслідок екзотермічності реакцій. Розглянемо механізм прискорення реакцій та вибуху внаслідок розгалуження ланцюгової реакції горіння. Хід реакції попередньо змішаної горючої речовини з повітрям або киснем призводить до кінетичного горіння. Швидкість розповсюдження полум'я якого може бути достатньо великою. Найбільша швидкість кінетичного горіння спостерігається при горінні суміші водню з киснем – гримучий газ. На його прикладі й розглянемо ланцюговий механізм кінетичного горіння. Для ланцюгових реакцій характерні такі саме кінетичні залежності, як і для інших хімічних реакцій, але в першій приймають участь не тільки молекули речовин, а й активні частинки молекул – вільні радикали, що утворюються вже під час реагування. Відповідно швидкість реакції залежить від концентрації цих вільних радикалів.

Перші вільні радикали виникають в горючій суміші або вибуховій речовині при ініціюванні реакції за допомогою джерела запалювання. Надлишок енергії, що перевищує енергію активації, розриває молекулу горючої речовини на два радикали. В подальшому, витрата радикалу в елементарному акті окиснення призводить до утворення нового радикалу. Таким чином кількість радикалів не зменшується: скільки їх витрачається, стільки ж і народжується нових. Однак, в ланцюгах перетворення існують реакції, в яких зменшується кількість радикалів (зустріч двох радикалів може привести до утворення продукту та втрати обох радикалів), або радикал, що утворюється в елементарному акті є неактивним. Очевидно, що при цьому швидкість реакції знижується. Збільшення кількості радикалів можливо двома шляхами: або наданням нових порцій енергій для розриву молекул, або розгалуженням ланцюгової реакції. Останнє полягає в тому, що в елементарному акті ланцюгової реакції утворюється не один радикал, а два, у одного з яких дві вільні валентності або три радикали. Швидкість утворення активних частинок цим шляхом пропорційна їх концентрації.

Як було показано в другому розділі, швидкість розгалужених ланцюгових реакцій залежить від співвідношення констант розгалуження та обриву ланцюгів та описується рівнянням, запропонованим Семеновим М.М. Рівняння може бути записаним у вигляді:

$$\frac{dx}{d\tau} = n_0 + \varphi \cdot x$$

Де всі позначення такі ж, як і в розділі 2.1, а величина  $\varphi$  – константа прискорення або сумарний фактор розгалуження, який дорівнює різниці швидкостей розгалуження й обриву ланцюга  $\varphi = (f - g)$ . Зміна температури і тиску обумовлює зміну обох констант. Причому константа реакції розгалуження  $f$  більшою мірою залежить від температури, ніж константа реакції обриву ланцюгів  $g$ , оскільки для гибелі активного центру не потрібна енергія. Тому при низьких температурах  $\varphi < 0$ , концентрація радикалів невелика, реакція йде повільно. При високих температурах  $\varphi > 0$ , концентрація радикалів безперервно збільшується, реакція самоприскорюється та може закінчитися вибухом.

Інтегрування наведеного вище рівняння дозволяє отримати концентрацію активних центрів радикалів, що знаходяться в системі в будь який момент часу. Для цього гранична умова буде  $x = 0$  при  $\tau = 0$ , тобто в початковий момент часу активні центри відсутні. Після інтегрування та перетворення було отримано рівняння:



$$x = \frac{n_0}{\varphi} (e^{\varphi\tau} - 1)$$

Швидкість утворення кінцевих продуктів при цьому, дорівнює:

$$N = vfx = v \frac{n_0 f}{\varphi} (e^{\varphi\tau} - 1) \approx v \frac{n_0 f}{\varphi} e^{\varphi\tau}$$

де  $v$  – ціле число порядку одиниці, що вказує, скільки молекул кінцевого продукту утворюється в результаті вступу в реакцію одного активного центра. Для розгалужених реакцій, які мають характер вибуху з константою прискорення  $\varphi > 0$ , при значеннях  $\tau$  більших з період індукції утворення активного центру величина  $e^{\varphi\tau}$  завжди набагато більша за 1, тому для спрощення можна відкинути останню.

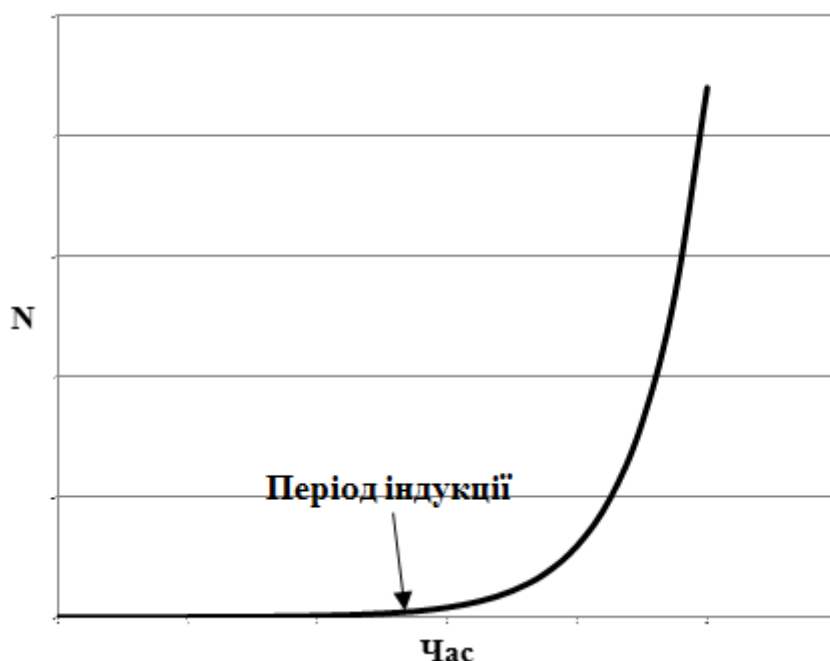


Рис 6.1. – Залежність кількості продуктів ланцюгової реакції від часу

Сам же період індукції буде дорівнювати:

$$t_i = \frac{1}{\varphi} \ln \frac{N_{min} \varphi}{v n_0 f}$$

де  $N_{min}$  – мінімальна доступна для вимірювання концентрація. Зміною величини, яка стоїть у функції логарифма, можна знехтувати, тоді період індукції буде:  $t_i = const / \varphi$ . Тобто період індукції залежить тільки від співвідношення реакцій розгалуження ланцюгу та його

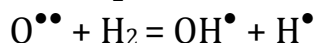
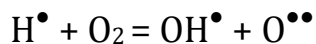
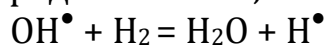
обриву. Слід сказати, що, коли хімічна реакція проходить під час періоду індукції, кількість активних центрів збільшується, але настільки повільно, що точність спостережень не дає можливості це спостерігати.

На перших стадіях реакції, відбувається накопичення активних центрів і швидкість вибухової реакції майже не помітна. Однак, через деякий час, що дорівнює періоду індукції, вона сягає достатніх для виміру значень та продовжує необмежено зростати за експоненційним законом. Тільки на останніх стадіях вигорання вона починає знижуватися.

Зміна  $\varphi$  при постійному  $n_0$  різко змінює період індукції та швидкість реакції. При зменшенні  $\varphi$  видимий початок реакції розтягується в часі, самоприскорення процесу стає все менш яскраво вираженим та, нарешті, при  $\varphi = 0$  кінетична крива описується лінійним рівнянням, вибух стає неможливим.

Найбільш проста та найбільш досліджена розгалужена ланцюгова реакція – це реакція кінетичного горіння та вибуху гримучого газу: суміші газоподібних водню та кисню. Тому розглянемо механізм протікання процесів у ній. Цей механізм підтверджений чисельними дослідними даними, у тому числі й прямим вимірюванням концентрацій радикалів.

Ланцюгова реакція  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$  містить цілий ряд елементарних актів, в яких важливу роль відіграють наступні реакції розвитку ланцюгу за участю радикалів  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{H}^\bullet$  та  $\text{O}^{\bullet\bullet}$ :

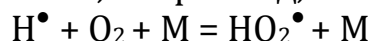


Перша реакція – просте продовження ланцюга, друга продовження ланцюга з розгалуженням, третя – розподілення активних центрів на окремі радикали.

Перша та третя реакції мають енергії активації, приблизно рівні відповідно 25 і 42 кДж/моль, й тому йдуть значно швидше, ніж середня реакція, енергія активації якої складає 71 кДж/моль. Тому реакція розгалуження є лімітуючою стадією всього процесу та визначає його сумарну швидкість.

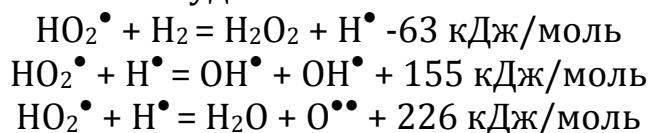
З енергетичної точки зору тепло, що виділяється в ході основної реакції  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 486$  кДж/моль, майже цілком витрачається на розклад молекули водню. Оскільки швидкість реакції розгалуження набагато більша за швидкість реакції зародження активних центрів ( $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^\bullet - 432$  кДж/моль), концентрація радикалів у розгалуженій ланцюговій реакції буде набагато більшою, ніж у нерозгалуженій. Основні активні центри реакції – це атоми водню.

При горінні суміші газів нагріті продукти реакції суттєво збільшують тиск в закритій системі. Одночасно, при деякому підвищенні тиску, суттєву роль починають грати реакції, які йдуть через потрійні зіткнення, такі як, наприклад,



Де М – будь яка неактивна молекула, яка забирає частину енергії. Ця реакція приводить до утворення радикалу  $\text{HO}_2^\bullet$ , достатньо неактивного так, що встигає достатися стінок посудини раніше, ніж вступить у реакцію. Тому останню реакцію можна розглядати як реакцію обриву ланцюгу.

Однак, подальше підвищенні тиску змінює такий механізм загибелі активних частинок. Кількість часточок в одиниці об'єму та частота їх зіткнень в об'ємі стає більшою й радикали  $\text{HO}_2^\bullet$  вже встигають прореагувати з утворенням активних радикалів скоріш ніж дифузією дістатися стінок посудини:



Включення в процес неактивного радикалу призводить до значного зростання швидкості реакції. Крім того, в двох останніх реакціях ще й виділяється значна кількість теплоти, що також призводить до збільшення швидкості та саморозігріву суміші. В результаті реакція переходить до стадії вибуху.

### 6.1.3. Умови теплового вибуху

Розглянемо закономірності протікання хімічної реакції, для якої виконані зазначених вище умов, тобто для сильно екзотермічної незворотної реакції в адіабатичних умовах при фіксованому об'ємі. Для цього скористаємось формулами, наведеними у другому розділі.

Розглянемо простий випадок, коли швидкість реакції залежить від концентрації лише одного реагує компонента [А]. Використаємо співвідношення:  $[A] = [A]_0 \cdot (T_2 - T) / (T_2 - T_0)$ , яке є очевидним для адіабатичних умов, коли все тепло залишається в системі. У співвідношенні: [А] та  $[A]_0$  – поточна та початкова концентрація вибухової речовини;  $T_0$ ,  $T$ ,  $T_2$  – початкова, поточна температура, та найбільша температура, яка досягається при повному вигоранні вихідної речовини в адіабатичних умовах в судині постійного об'єму. Використовуючи кінетичне рівняння:

$$v = k \cdot [A]^m [B]^m e^{-\frac{E}{RT}}$$

де  $m$  – порядок реакції, можна отримати диференціальне рівняння і для змінної  $T$ :

$$\frac{dT}{dt} = k_0 [A]_0^{m-1} (T - T_0)^{1-m} (T - T) e^{-E/RT},$$

і для змінної  $[A]$ :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_0 [A]^m \exp \left[ -\frac{E/RT_0}{1 + (Q[A]/c\rho_0 T_0)(1 - [A]/[A]_0)} \right]$$

де  $c$  – теплоємність при постійному об'ємі;

$\rho_0$  – густина вихідної речовини.

У міру вигорання речовини, тобто при зменшенні  $[A] / [A]_0$ , швидкість реакції безперервно і надзвичайно сильно зростає і тільки коли речовини залишається зовсім мало, швидкість реакції проходить через максимум і починає падати. Це пов'язано з тим, що в міру витрат реагенту підвищується температура суміші, і збільшення швидкості реакції з великою енергією активації за рахунок підвищення температури набагато перебиває її зменшення за рахунок вигорання речовини, що вигорає.

Ця особливість швидкості вибухових реакцій, «каталізатором» яких є тепло, що виділяється в ході хімічного перетворення, є типовою і проявляється тим яскравіше, чим більше активаційний бар'єр хімічної реакції ( $E$ ).

Для хімічних реакцій вибуху енергія активації має порядок декількох десятків кілоджоулів, так що параметр  $E/RT$ , що характеризує температурну чутливість хімічної реакції, у всьому діапазоні температур вибуху багато більше одиниці:  $E/RT \gg 1$ .

Остання функція показує зміну швидкості адіабатичної реакції з часом. Інтегрування ж обох функцій може графічно показати характеристичну зміну температури та поточної концентрації вибухової суміші в часі. Результати наведені на рис. 6.2.

Швидкість адіабатичної реакції спершу збільшується дуже повільно (індукційний період), при  $k \cdot t$ , більшому за 60 – стрімко, проходячи через максимум при  $k \cdot t = 83$ , і також швидко падає. Залишкова концентрація реагенту при максимальній швидкості складає менш 7 % від початкової. При більших значеннях  $E/RT_0$  максимум швидкості реакції зміщується в бік з більшим значенням  $k \cdot t$  до 92 при  $E/RT_0 = 100$ . Слід прийняти до уваги, що швидкість реакції дуже сильно зростає в порівнянні з її значенням у вихідній суміші, причому чим тим більше, чим більший параметр  $E/RT_0$ . Це означає, що більша енергія активації призводить до більшого зростання швидкості.

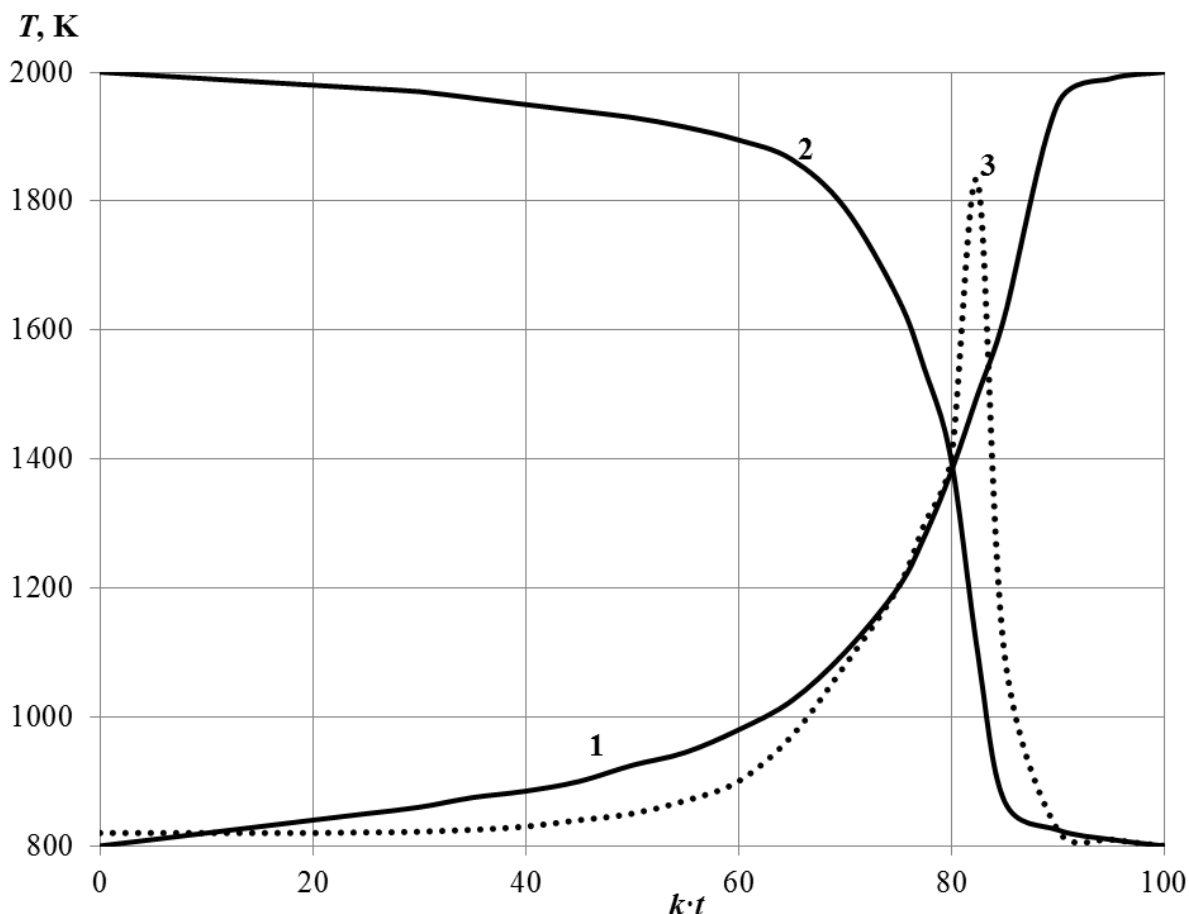


Рис. 6.2. – Розвиток екзотермічних реакцій в часі в адіабатичних умовах теплового вибуху (Криві: 1 – температура; 2 – концентрація; 3 – швидкість. Концентрація та швидкість в умовних величинах)

$$E/RT_0 = 12,5; T_2 = 2000 \text{ K}, T_0 = 800 \text{ K}; m = 1$$

Таким чином, обидві теорії, як розгалуженого ланцюгового горіння, так і теплова теорія, задовільно пояснюють виникнення вибуху газових сумішей. Яка ж теорія більш правильна. Ймовірно обидві. Кінетичне горіння починається з накопичення активних центрів розгалуженої ланцюгової реакції. При певній ступені перетворення суттєвий вплив на прискорення починає мати й теплота, що виділилася в результаті часткового утворення продуктів реакції.

#### Контрольні питання до теми 6.1

1. Що таке вибух?
2. Що таке вибухове горіння?
3. Чим відрізняється фізико-хімічні вибухи від фізичних?
4. Які особливості спостерігаються для вибухових процесів?
5. Як залежить швидкість хімічної реакції від температури?

6. Як пояснюється самоприскорення реакції окиснення з точки зору розгалуження ланцюгової реакції та з точки зору теплового ефекту реакції?

7. Які особливості мають ланцюгові реакції?

8. Як впливає співвідношення констант швидкостей розгалуження та обриву ланцюгу на ймовірність вибуху?

9. Що відбувається під час індукційного періоду?

10. Які елементарні акти відбуваються під час вибуху гримучого газу?

11. Чому вибух розглядається в адіабатичних умовах?

12. Чому при ступенях перетворення, більших за 80 %, швидкість вибуху починає знижуватися?

*Література для поглибленого вивчення матеріалу даної теми*

1. Зельдович Я.Б., Биренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. – М.: Наука, 1980. – 478 с.

2. Зельдович Я.Б. Теория горения и детонации газов. – М.: Изд-во АН СССР, 1944. – 66 с.

3. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1987. – 491 с.

4. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. Пер. с англ. М.: Мир, 1968. – 592 с.

5. Вопросы теории взрывчатых веществ. Книга первая / под ред. Харитона Ю.Б. – М.: Изд-во АН СССР, 1947. – 187 с.

6. Пономаренко С.М. Основи фізики горіння: навчальний посібник – К.: НТУУ «КПІ», 2016. – 85 с.

7. Зельдович Я.Б., Компаниец А.С. Теория детонации. – М.: Гос. изд-во технико-теор. лит., 1955. – 268 с.

8. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1975. – 559 с.

## Тема 6.2. Газодинаміка горіння газових сумішей в закритих судинах

### 6.2.1. Гідродинамічна нестійкість полум'я

В теорії горіння зазвичай розглядаються стаціонарні випадки поширення полум'я при кінетичному горінні газоповітряних сумішей. Однак процеси кінетичного горіння в більшості випадків нестаціонарні. Швидкість кінетичного горіння або зростає, і процес переходить у детонаційний, або знижується, і відбувається пульсаційне затухання. Таке пульсаційне горіння зазвичай виникає як небажане бічне явище.

Кінетичне горіння відбувається зі швидкістю прядка кількох метрів на секунду. Причому, чим більша ця швидкість горіння тим більша турбулентність полум'я. Турбулентність різко збільшує швидкість поширення полум'я й обумовлює сильну інтенсифікацію процесу горіння. З іншого боку, турбулізація газового середовища завжди передре процесу виникнення детонації. Турбулізація потоку (критерій Рейнольдса більше 2300) відбувається за наступних причин:

- у разі швидкого переміщення газової суміші, що горить;
- у разі впливу геометрії заповнення простору об'єктами, які газ вимушений обтікати.

Турбулентний рух характеризується хаотичною зміною величини й напрямку швидкості з часом у окремих точках потоку, з утворенням, спершу, мікроскопічних вихорів на фронті горіння, а при збільшенні швидкості та, відповідно, критерію Рейнольдса – до великих – макроскопічних вихорів.

Розробка теорії турбулентного горіння не завершена в зв'язку зі складністю явища турбулізації, яке не є лінійним. Тому в теперішній час розглядають числові рішення різних математичних моделей. Спроби чисто математичного рішення задачі, і пов'язані з ними допущення та спрощення, доки не дали суттєвого прогресу в рішенні завдань процесу турбулентного горіння.

Зараз можна сказати, що процес турбулентного руху в принципі є аналогічним молекулярному руху. Але замість хаотичного руху окремих молекул відбувається рух окремих об'ємів газу, в яких в певний відрізок часу всі частки мають однакові швидкості руху. На відміну від молекул ці мікрооб'єми газу нестійкі і так само легко руйнуються як і утворюються. Унаслідок такого руйнування одного мікрооб'єму та переходу молекул з нього в утворений новий мікрооб'єм, вирівнюються розподіл температури, швидкості руху та склад і відбувається перемішування газового потоку.

Масштаб турбулентності можна інтерпретувати як середній розмір об'єму газу або середній діаметр вихору, в якому в даний відрізок часу всі частки мають однакові швидкості руху.

За аналогією до молекулярного переносу молекул, при турбулентному горінні за швидкість може бути прийнята швидкість руху об'ємів газу відносно фронту (так звана середньоквадратична пульсаційна швидкість), а за довжину вільного пробігу – масштаб турбулентності.

У цьому випадку до турбулентного руху можна застосувати положення кінетичної теорії газів, відповідно до якого, коефіцієнти масо- і тепло- переносу пропорційні добутку середньоквадратичної пульсаційної швидкості на масштаб турбулентності.

У зв'язку з тим, що добуток масштабу турбулентності на середньоквадратичну пульсаційну швидкість набагато більший, ніж добуток довжини вільного пробігу молекул на швидкість дифузії, перенос маси і тепла в турбулентному потоці буде в тисячі разів вищим, ніж в молекулярній дифузії та теплопровідності у нерухомих газах.

Хаотичні пульсації швидкості в турбулентному потоці продуктів горіння викликають такі ж пульсації тиску і температури газового середовища поперед фронту полум'я. Пульсації тиску передаються на незгорілу частину газової суміші і хвилі стискування можуть накладатися одна на одну. А це, в свою чергу, збільшує можливість виникнення такого стискування газу, при якому утворюються ударні хвилі та в результаті створюється стійка детонаційна хвиля.

Не кожне кінетичне горіння може переходити у детонацію. Для цього потрібна велика нормальна швидкість поширення полум'я, яке турбулентно поширюється. Оскільки швидкість поширення полум'я залежить від концентрації горючих газів або парів в суміші з повітрям, то концентраційні межі вибуху будуть вужчими, ніж концентраційні межі поширення полум'я. Порівняння меж вибуху та меж поширення полум'я наведені в таблиці 6.1.

Таблиця 6.1.

Концентраційні межі вибуху та межі поширення полум'я для газоповітряних сумішей

Речовина в суміші з повітрям	Концентраційні межі, %			
	вибуху		поширення полум'я	
	нижня	верхня	нижня	верхня
Водень	18,2	58,9	11,1	74,9
Етилен	5,5	11,5	3,3	19,2
Ацетилен	4,2	20	3,8	22,5



Найбільшими концентраційні межі вибуху, як й найбільша швидкість детонації, будуть у суміші водню з повітрям – саме тому водень виділять в окремий клас.

Таким чином, в результаті розвитку внутрішньої нестійкості полум'я, процес горіння автотурбулізується, і рух полум'я прискорюється: за рахунок збільшення площі поверхні горіння відбувається різке збільшення швидкості фронту горіння в порівнянні з ламінарними режимами. Турбулізації полум'я можуть сприяти також такі фактори, як:

- віддзеркалення слабкої ударної хвилі, що породжена полум'ям, від різних перепон з наступним підсиленням цієї хвилі; шорсткість стінок;
- численні неоднорідності середовища (особливо для гетерогенних середовищ);
- вихрові потоки перед фронтом полум'я;
- ряд інших (теплових та хімічних процесів).

### 6.2.2. Прискорення полум'я та виникнення детонаційних хвиль

Поширення горіння може відбуватися швидким адіабатичним стисненням. При цьому механічна енергія стискування шару газової суміші миттєво перетворюється на теплову та нагріває шар суміші для активації реакції. Такий механізм поширення горіння називається детонацією. Якщо суміш знаходиться в закритому просторі і не може швидко скинути це локальне підвищення тиску, в газі виникає хвиля стискування – яку назвали ударною хвилею, оскільки на її фронті тиск змінюється стрибком. Швидкість поширення ударної хвилі більша за швидкість звуку. Такою ж є швидкість поширення вибуху, оскільки час самої хімічної реакції складає частки секунди ( $10^{-5}$ - $10^{-7}$  с). Результати вимірювання швидкості детонації наведені в таблиці 6.2.

Таблиця 6.2.

Швидкість детонації газо-кисневих та газо-повітряних сумішей

Суміш	Швидкість детонації, м/с
$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	2821
$2\text{CO} + \text{O}_2$	1760
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$	2320
$\text{C}_2\text{H}_2 + 3,5 \text{O}_2$	2363
$\text{C}_3\text{H}_8 + 3 \text{O}_2$	2600
$\text{C}_5\text{H}_{12} + 8 \text{O}_2$	2371
$\text{H}_2 + 0,5 (\text{O}_2 + 3,76 \text{N}_2)$	1900
$\text{C}_5\text{H}_{12} + 8 (\text{O}_2 + 3,76 \text{N}_2)$	1710

Слід сказати, що результати вимірювання швидкості детонації газів різних дослідників дещо розрізняються, однак похибка складає не більше 15 %.

Аналіз швидкості поширення вибуху вказує на очевидні факти:

- швидкість детонації суміші горючого газу з киснем набагато більша за швидкість детонації суміші горючого газу з повітрям;
- швидкість детонації суміші залежить від природи горючого газу.

Крім цього, швидкість детонації залежить від геометричної форми об'єму, в якому знаходиться середовище, та від характеру поверхні, що обмежує цей об'єм (вибух в необмеженій газовій хмарі можна розглядати як особливий випадок).

Очевидно, що передача імпульсу горіння теплопередачею або молекулярною дифузиею з такою швидкістю неможлива, між шарами газу не встигає статися теплообмін. Дослідники ХХ сторіччя встановили, що передача імпульсу горіння відбувається хвилею стискування. Оскільки передача стискування відбувається досить швидко, газова суміш реагувати не встигає, що призводить до сильного нагрівання газу до температур 1200-1400 °С. Нагрів до такої температури активує процес горіння нагрітого попередньо шару газу без індукційного періоду. У свою чергу, виділення тепла реакції в цьому нагрітому шарі додатково підвищує тиск і додає потужності ударній хвилі. Але, якщо рух ударної хвилі відбувається в інертному середовищі, то з часом її амплітуда зменшується і, нарешті, ударна хвиля переходить у звичайну звукову хвилю. Таким чином, можна сказати, що причиною виникнення детонації є вибух газової суміші стисненої в адіабатичних умовах.

Комплекс з ударної хвилі, що стискає і нагріває вибухове середовище, і наступної за нею зони швидкої реакції горіння називають детонаційною хвилею.

Поступове розширення нагрітого та стисненого газового шару зменшує передачу імпульсу стискування наступним шарам газу. Тому не всі суміші можуть давати детонаційне поширення горіння, а тільки ті суміші, які мають велику швидкість нормального поширення горіння.

Утворення детонаційних вибухових хвиль без штучного ініціювання обумовлено нестійкістю нормального кінетичного горіння. З іншого боку, після створення ударної хвилі – вона поширюється з постійною швидкістю.

Теорію детонації, що заснована на теорії ударних хвиль, розроблено наприкінці ХІХ сторіччя російським фізиком Міхельсоном. За умовою Міхельсона, детонаційна хвиля поширюється в просторі

необмежено з постійною швидкістю без зміни структури. Поширюватися ударній хвилі з незмінною швидкістю дозволяють умови, що створюються в газі хімічною реакцією. Стійке існування ударної хвилі підтримується тепловиділенням у зоні реакції.

Вирішальну роль в процесі переходу кінетичного горіння в детонацію відіграють ударні хвилі, які утворюються внаслідок накладання хвиль стиснення та віддзеркалення їх від перепон та жорсткості стінок. Механізм утворення ударних хвиль із безперервної послідовності нескінченно малих збурювань представляють за допомогою моделі для газу у довгій трубі, наведеній вище. Таке уявлення Гюгоньо і Жуге використовували для трактування явища виникнення детонації.

Накладення хвиль стискування та хвиль, віддзеркалених від нерівності стінок, призводить до стрибкоподібної зміни тиску у газовій суміші і сприяє створенню ударної хвилі, яка набуває характеру розриву. В ідеальному випадку зміна тиску газу у розриві стала б нескінченно великою. Але такі явища, як теплопровідність та дифузія призводять до розмивання фронту та заміни нескінченно великих градієнтів кінцевими, а ударного розриву – вузькою, але не безкінечно тонкою перехідною зоною. Її ширина має величину порядку довжини вільного пробігу молекул. В результаті – швидкість детонації визначається швидкістю поширення цього гідродинамічного розриву. Тому виявилось можливим, використовуючи тільки закони гідродинаміки, створити класичну теорію детонації. І така теорія була створена Михельсоном і Чепменом та розвинута Жуге і Зельдовичем.

За основу теорії були взяті фізичні закони збереження маси, кількості руху та енергії, рівняння стану ідеального газу та нерозривність потоку. Схематично проходження детонаційної хвилі в трубі може бути зображено наступним чином:

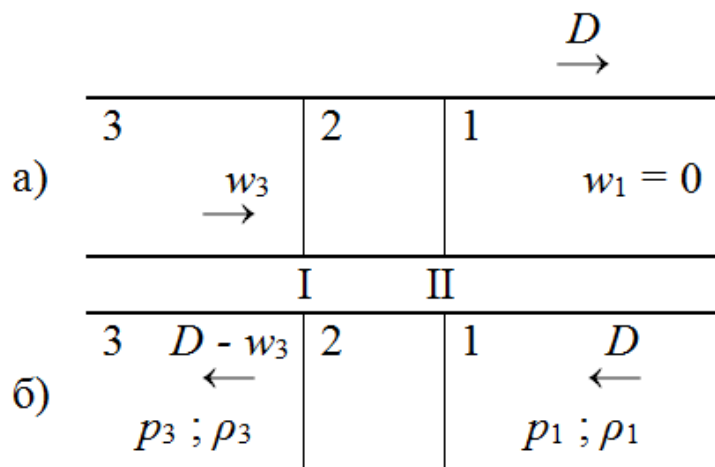


Рис. 6.2. – Схема плоскої хвилі детонації

де:

а) схематичне зображення руху детонаційної хвилі вздовж труби;

б) хвиля детонації в системі координат, що рухаються разом з детонаційною хвилею.

На рисунку цифри 1, 2, 3 відповідають зонам вихідної горючої газоповітряної суміші, ударно-стисненої суміші, продуктів горіння.

I – ударна хвиля, II – фронт спалахування.

$w_3$  – нормальна швидкість руху продуктів вибуху.

$p$  та  $\rho$  – тиск та густина у вихідній суміші (індекс 1) та у продуктах вибуху (індекс 3).

Розглянемо поведінку детонаційної хвилі в довгій трубі, як комплекс із ударної хвилі та фронту займання. Оскільки встановлено, що структура детонаційної хвилі в часі незмінна, то відстань між поверхнями розриву I та II постійна та нескінченно мала.

Для цих вихідних положень законом збереження речовини буде рівняння:

$$D \cdot \rho_1 = (D - w_3) \cdot \rho_3$$

Закон збереження кількості руху:

$$D^2 \cdot \rho_1 + p_1 = (D - w_3)^2 \cdot \rho_3 + p_3$$

де  $D$  – швидкість газу, що входить у фронт і по величині дорівнює швидкості детонації;

$D - w_3$  – швидкість газу, що виходить з фронту;

$p_1 ; p_3 ; \rho_1 ; \rho_3$  – тиски та густини газів.

Рівняння збереження енергії:

$$U_1 + \frac{p_1}{\rho_1} + \frac{D^2}{2} + Q = U_3 + \frac{p_3}{\rho_3} + \frac{(D - w_3)^2}{2}$$

де  $U_1, U_3$  – внутрішня енергія вихідної суміші та продуктів вибуху;

$Q$  – теплота згорання одиниці маси газової суміші.

Для ідеального газу з постійною теплоємністю рівняння може бути записаним у вигляді:

$$c_v T_1 + Q + \frac{p_1}{\rho_1} + \frac{D^2}{2} = c_v T_3 + \frac{p_3}{\rho_3} + \frac{(D - w_3)^2}{2}$$

де  $c_v$  – теплоємність при постійному об'ємі. В першому наближенні постійна як для вихідної суміші так і для продуктів вибуху;

$T_1, T_3$  – температура вихідної суміші та продуктів вибуху.

Рівняння стану ідеального газу:

$$p = R \cdot T \cdot \rho$$

Використовуючи перетворення наведених вище рівнянь, можна отримати закон динамічної адіабати Гюгоньо, що встановлює функціональний зв'язок між тиском і густиною стисненої речовини у випадку гідродинамічного розриву:

$$\frac{p_3}{p_1} = \pi_3 = \frac{\kappa - \frac{\rho_1}{\rho_3} + \frac{2\gamma Q}{c_1^2}}{\kappa \frac{\rho_1}{\rho_3} - 1}$$

де  $\gamma$  – відношення теплоємностей;  
 $c_1$  – швидкість звуку в вихідному газі;

$$\kappa = \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}$$

Однак, тільки ці рівняння не дозволяють виключити варіант з нескінченністю швидкості детонації. Тому Жуге висунув додаткову умову, що заснована на дотичної до адіабати Гюгоньо з точки зору вихідних умов у вигляді правила Жуге:

$$\frac{p_3 - p_1}{\rho_3 - \rho_1} \cdot \rho_1 = \gamma p_3$$

Наведені формули дозволяють числовими методами визначити всі величини, що характеризують детонацію: швидкості  $D$ ,  $w$ , тиск і густину, якщо вихідні величини:  $p_1$ ,  $\rho_1$ ,  $c_v$  та  $Q$  відомі.

Для визначення ж температури використовують метод послідовних наближень. Причому, як перше наближення беруть температуру, отриману з теплового балансу.

В результаті дослідження процесу детонації з'ясовано, що швидкість продуктів детонації відносно фронту хвилі відповідає швидкості звуку в продуктах горіння при відповідному тиску. Крім того, отримано декілька корисних співвідношень, наприклад:

$$\frac{\rho_3}{\rho_1} = \frac{(1 + \gamma)M^2}{1 + \gamma M^2}$$

де  $M$  – число Маха, тобто відношення швидкості детонації до швидкості звуку.

А також, виключивши тиск та густину, отримати відношення теплового ефекту на одиницю маси до початкової внутрішньої енергії газу  $q$ :

$$q = \frac{Q}{c_v T} = \frac{\gamma(\gamma - 1)Q}{c_1^2}$$

Концентраційні межі для поширення детонаційної хвилі більш вузькі, ніж межі звичайного запалювання. Причиною тому є те, що горіння з низькою швидкістю не здатне створити достатній тиск та перейти у детонаційне горіння. Крім того, відмічається, що найбільша швидкість поширення детонаційної хвилі спостерігається при концентраціях, нижчих за стехіометричні. Для порівняння наведена таблиця тиску, температур та швидкостей поширення детонації.

Таблиця 6.3.

Залежність тиску, температур та швидкостей поширення детонації від складу суміші

Суміш	P, 10 <sup>5</sup> Па	T, К	Швидкість детонації, м/с
2H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	17,5	3390	2314
2H <sub>2</sub> + 3O <sub>2</sub>	15,3	2970	1922
2H <sub>2</sub> + 5O <sub>2</sub>	14,1	2620	1700
CH <sub>4</sub> + O <sub>2</sub>	29,8	3320	2528
CH <sub>4</sub> + 2O <sub>2</sub>	27,4	4250	2287
CH <sub>4</sub> + 4O <sub>2</sub>	23,4	3840	2166
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	54,5	5740	2961
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + 2O <sub>2</sub>	58,2	5960	2728

З таблиці видно, що, чим більша кількість окисника припадає на моль речовини, тим менша швидкість детонації. Така ж сама зміна тиску характерна для водню та метану, але не для ацетилену. Найбільш вірогідно, що для останнього для більш ефективної детонації не вистачає значної кількості окисника (стехіометричне співвідношення 1 : 3,5), в той час як для інших газів стехіометричне співвідношення 1 : 0,5 та 1 : 2.

#### Контрольні питання до теми 6.2

1. Які фактори обумовлюють прискорення горіння за турбулізації потоку?
2. Чим відрізняється детонаційне горіння газових сумішей?
3. Як пояснює детонацію гідродинамічна теорія?
4. Що таке турбулентне горіння?
5. Чим відрізняються молекулярна дифузія та турбулентний рух?
6. У чому полягає механізм переходу кінетичного горіння в детонаційне?

7. Які закони, рівняння та правила використані в побудові теорії детонації?

8. Яких швидкостей досягає детонаційне горіння газоповітряних сумішей?

9. Що таке адіабата Гюгоньо?

10. У чому полягає правило Жуге?

11. Чому концентраційні межі вибуху вужчі за концентраційні межі поширення полум'я?

12. При яких співвідношеннях горючого газу та окисника спостерігається найбільша швидкість детонаційних хвиль?

*Література для поглибленого вивчення матеріалу даної теми*

1. Бартльме Ф. Газодинамика горения. Пер. с нем., М.: Энергоиздат, 1981. – 280 с.

2. Щелкин К.И., Трошин Я.К. Газодинамика горения. М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 250 с.

3. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. Пер. с англ. М.: Мир, 1968. – 592 с.

4. Зельдович Я.Б., Биренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. – М.: Наука, 1980. – 478 с.

5. Зельдович Я.Б. Теория горения и детонации газов. – М.: Изд-во АН СССР, 1944. – 66 с.

6. Зельдович Я.Б., Компаниец А.С. Теория детонации. – М.: Гос. изд-во технико-теор. лит., 1955. – 268 с.

7. Тарахно О.В. Теоретичні основи пожежовибухонебезпеки: Підручник. - Харків: АЦЗУ, 2005. – 315 с.

8. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Химические процессы в газах. М.: Наука, 1981. – 264 с.

## Тема 6.3. Вибухові речовини

### 6.3.1. Класифікація вибухових речовин

Всі вибухові речовини поділяються на групи та класифікуються за багатьма параметрами. Для практичного застосування придатні тільки такі індивідуальні хімічні речовини або суміші, які здатні до самостійного поширення в них реакції вибуху від відповідного ініціюючого імпульсу. Але крім них, існує багато речовин, здатних до вибуху, але не придатних до практичного використання внаслідок певних особливостей.

За складом вибухові речовини звичайно підрозділяють на індивідуальні хімічні сполуки й механічні суміші. У групу індивідуальних однорідних вибухових речовин входять хімічні сполуки, молекули яких звичайно недостатньо стійкі і складаються з атомів, здатних окислюватися, та груп, що містять окиснювач. У молекулах таких сполук атоми кисню з'єднані безпосередньо не з атомами, здатними окислюватися (карбоном або гідрогеном), а з атомами нітрогену, до подальшого окиснення не здатними. Цим забезпечується запас енергії, оскільки молекула індивідуальної вибухової речовини одночасно містить і горючу речовину, і окиснювач. При вибуховому перетворенні, в результаті досить сильного тиску й зіткнення, молекули руйнуються. Активні атоми кисню звільняються від атомів нітрогену, вступають у взаємодію з атомами карбону та гідрогену. Тільки відсутність необхідної для активації молекули енергії запобігає початку вибухового перетворення речовини.

До індивідуальних вибухових хімічних сполук відносяться вибухові речовини наступних класів:

1) сполуки, що містять нітрогрупу:

- ароматичні нітросполуки: тротил (тринітротолуол)  $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$ , динітронафталін  $C_{10}H_6(NO_2)_2$ , тринітронафталін  $C_{10}H_5(NO_2)_3$ , тринітрофенол (пікринова кислота)  $C_6H_2(NO_2)_3OH$ , тринітрорезорцин  $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$ ;

- нітроаміни, з яких найчастіше використовують гексоген  $C_3N_3H_6(NO_2)_3$ , тетрил  $C_6H_2(NO_2)_3NCH_3NO_2$ , октоген  $C_4N_4H_8(NO_2)_4$ ;

- нітроефіри, що містять нітратні групи  $(ONO_2)$ : нітрогліцерин  $C_3H_5(ONO_2)_3$ , нітрогліколь  $C_2H_4(ONO_2)_2$ , нітродигліколь  $C_4H_8O(ONO_2)_2$ , ТЕН  $C(CH_2ONO_2)_4$ , колоїдна бавовна  $C_{24}H_{30}O_{11}(ONO_2)_9$ .



2) пероксиди – сполуки, що містять групу з двох зв'язаних атомів кисню (пероксид бензоїлу  $C_{14}H_{10}O_4$ , пероксид ацетону);

3) гримуча кислота і її солі (гримуча ртуть)  $Hg(ONC)_2$ ;

4) азотистоводнева кислота і її солі (азид свинцю)  $PbN_6$ ;

5) ацетилен  $C_2H_2$  та ацетиленіди  $Cu_2C_2$  та  $Ag_2C_2$ ;

6) йодистий азот  $NI_3 \cdot NH_3$

та багато інших.

Найбільшу групу вибухових речовин складають сполуки, які містять нітрогрупу  $NO_2$ . В таких речовинах сильний окиснювач (кисень) відділений від атомів, що здатні окиснюватися з виділенням енергії атомом нітрогену. Брак енергії, необхідної для активації процесу, заважає миттєвому розпаду молекули на продукти вибуху.

До вибухових сумішей відносяться всі суміші горючих речовин з окиснювачами, які застосовуються при підрильних роботах. Механічні вибухові суміші містять найчастіше компоненти, що мають надлишок кисню (наприклад, аміачну селітру  $NH_4NO_3$ , нітрати калію  $KNO_3$ , натрію  $NaNO_3$  або кальцію  $Ca(NO_3)_2$ , а також компоненти, що частково або повністю згоряють у процесі вибуху внаслідок надлишку кисню. До речовин, що згоряють, відносяться вибухові хімічні сполуки, які містять у молекулах недостатню кількість кисню для повного окислювання карбону та гідрогену, які входять у їх молекули (напр. тротил, гексоген й ін.), а також невибухові горючі компоненти (парафін, деревне борошно, солярне масло, алюмінієва пудра й ін.).

Основним окиснювачем, який застосовують у сполуках промислових вибухових речовинах, є аміачна селітра  $NH_4NO_3$ , що має надлишок кисню в кількості 20 %. Аміачноселітрені сумішеві вибухових речовин, що містять вибухові нітросполуки (тротил, гексоген, динітронфталін), називають амонітами.

Амоніти, до складу яких входить тонкорозпилений алюміній, називають амоналами. Грубі дисперсні суміші тротилу із гранульованою аміачною селітрою називають грамонітами.

За способом порушення вибухового перетворення усі вибухові речовини поділяють на первинні (ініціюючі) і вторинні (бризантні). Первинні вибухові речовини – досить чутливі до теплових і механічних впливів індивідуальні хімічні речовини, що вибухають від порівняно слабких механічних або теплових імпульсів. До таких вибухових речовин, які називають ініціюючими, відносять гримучу ртуть, азид свинцю й тенерес. Вторинні вибухові речовини менш чутливі до теплового й механічного впливу, і для порушення в них вибуху необхідний вибуховий імпульс невеликого заряду ініціюючої вибухової речовини. Більш чутливі вторинні вибухові речовини, такі, як тетрил, ТЕН, гексоген, застосовують у капсулах-детонаторах як

вторинні заряди, що підсилюють їх ініціюючий імпульс на сумішеві вибухові речовини.

За практичним застосуванням усі вибухові речовини поділяють на металеві, ініціюючі, бризантні та фульмінати.

Фульмінати – вибухові речовини, надзвичайно чутливі до доторкання або легкого тиску. Внаслідок такої особливості вони не використовуються. До них відносяться йодистий нітроген, азид ртуті, гримуче золото, нітродіазобензол перхлорат, ціануртриазид.

Метальними вибуховими речовинами (порохами) називають такі речовини, які відрізняються малою швидкістю вибухового перетворення, що протікає у вигляді вибухового горіння.

Ініціюючі вибухові речовини призначені для збудження (ініціювання) вибухового перетворення. До них відносяться ацетиленід срібла, азид свинцю, гримуче срібло та гримуча ртуть, тринітрорезорцинат свинцю, гексаметилентрипероксидамін.

Збудження детонації в ініціюючих вибухових речовинах проходить легше, ніж в інших, що пояснюється дуже коротким періодом збільшення швидкості вибухового перетворення ініціюючих вибухових речовин до свого максимального значення швидкості детонації. Вони мають в 10-12 разів вищу чутливість, ніж бризантні, до детонації від простих початкових імпульсів (удару, розжарення, променю вогню) навіть у малій кількості. Через велику чутливість поводження з ініціюючими вибуховими речовинами повинно бути більш обережним. Але в порівнянні з бризантними вони мають більш низькі вибухо-енергетичні характеристики.

### **6.3.2. Класифікація горючих речовин, здатних вибухати в суміші з повітрям**

Горючі гази і пари, не змішані з повітрям, що знаходяться в закритому обладнанні, вибухнути не здатні, так як відсутній окиснювач – кисень повітря. Але у технологічних виробничих процесах, пов'язаних з застосуванням горючих газів і рідин, можливе утворення сумішей газів і парів рідини з повітрям. Такі суміші становлять небезпеку в відношенні виникнення вибуху.

До речовин, що в суміші з повітрям здатні вибухати, відносяться більшість горючих газів та парів рідин, а також дрібнодисперсні пилоповітряні суміші та аерозолі горючих речовин. Класифікують їх за багатьма параметрами, в першу чергу, за агрегатним станом та здатністю до вибуху.

Класифікація в суміші горючої речовини з повітрям за здатністю вибухати:

- водень;

- газоподібні вуглеводні та інші горючі гази: метан, етан, етилен, ацетилен, пропан, бутан, окис етилену;
- пари легкозаймистих рідин: бензину, пентану, октану, ацетону, етерів та естерів, тощо;
- горючі рідини, нагріті до температури спалаху і вище;
- пилоповітряні суміші горючих органічних речовин: борошно, вугільний та деревний пил.

Ініціювання детонації сумішей цих речовин з повітрям відбувається підривом малої кількості ініціюючої вибухової речовини. Такі об'ємні вибухи використовують у так званих «вакуумних бомбах», принцип дії яких полягає у попередньому слабкому вибуху звичайної вибухівки для створення суміші горючого газу – оксиду етилену з повітрям та наступним підривом утвореної газоповітряної суміші. Однак, і без ініціюючої вибухової речовини можливий перехід кінетичного горіння парогазової суміші з повітрям у детонацію. Подібні випадки часто траплялися і ще зараз трапляються під час випробувань ракетних двигунів, коли турбулентне горіння переходить у вибух великої сили, руйнуючи все навколо. Але такий перехід кінетичного горіння в детонацію відбувається достатньо часто і в звичайних умовах. Прикладами служать вибухи побутового газу в приміщеннях, в закритому просторі циліндрів двигунів при потраплянні парів палива з низьким октановим числом, катастрофічні вибухи метану у шахтах, вибухи зернохвищ при великій кількості дрібного пилу. Найтрагічнішим вибухом такого типу вважається вибух газу магістрального газопроводу, що стався 3 червня 1989 року на залізничному перегоні Аша — Улу-Теляк. В момент зустрічі двох пасажирських потягів стався потужний вибух хмари легких вуглеводнів, що утворилася в результаті аварії на трубопроводі Сибір – Урал – Поволжя. В результаті події загинули 575 осіб та більше 620 було поранено. Потужність вибуху була оцінена в 250–300 т тринітротолуолу.

Чим же відрізняються умови простого кінетичного горіння газоповітряної суміші від умов детонації конденсованої вибухової речовини? Основна відмінність в тому, що для детонації потрібно, щоб суміш знаходилася в закритому просторі, де можливо зближення молекул горючої речовини та кисню внаслідок значного тиску.

Максимальний запас енергії суміші горючої речовини з повітрям або киснем дорівнює тепловому ефекту реакції горіння цієї речовини. Тому всі методи розрахунку теплоти реакції горіння можуть бути використані і для визначення енергій вибуху. Але, якщо в вибухових речовинах міститься одночасно окисник та відновник, а питомий запас енергії розраховується на всю речовину, то питомий запас

енергії газоповітряної суміші слід розраховувати не на 1 кг горючої речовини, а на 1 кг її в стехіометричній суміші з повітрям.

### 6.3.3. Характеристики та властивості вибухових речовин

Вибухові речовини – це нестійкі хімічні сполуки або суміші, здатні під впливом незначних зовнішніх факторів до дуже швидких хімічних перетворень. Вибухові речовини відрізняються від звичайного пального тим, що процес вибухового перетворення в них відбувається за рахунок кисню, що міститься в самій вибуховій речовині.

Хімічні та теплофізичні показники вибухових речовин наведені в таблиці 6.4.

Таблиця 6.4.

Хімічні та теплофізичні характеристики вибухових речовин

Речовина	Хімічна формула	Валова формула	Молекулярна маса	Ентальпія утворення, кДж/моль
Тринітротолуол (тротил)	$C_6H_2(NO_2)_3CH_3$	$C_7H_5N_3O_6$	227,134	-59,5
Динітронафталін	$C_{10}H_6(NO_2)_2$	$C_{10}H_6N_2O_4$	218,164	46,5
Тринітронафталін	$C_{10}H_5(NO_2)_3$	$C_{10}H_5N_3O_6$	263,164	41,5
Тринітрофенол (пікринова кислота)	$C_6H_2(NO_2)_3OH$	$C_6H_3N_3O_7$	229,108	-216,6
Гексоген	$C_3N_3H_6(NO_2)_3$	$C_3H_6N_6O_6$	222,126	70,4
Тетрил	$C_6H_2(NO_2)_3NCH_3NO_2$	$C_7H_5N_5O_8$	287,150	17,6
Октоген	$C_4N_4H_8(NO_2)_4$	$C_4H_8N_8O_8$	296,168	75,1
Нітрогліцерин	$C_3H_5(ONO_2)_3$	$C_3H_5N_3O_9$	227,094	-372,9
Динітрогліколь	$C_2H_4(ONO_2)_2$	$C_2H_4N_2O_6$	152,068	-234,7
Тринітрорезорцин	$C_6H(NO_2)_3(OH)_2$	$C_6H_3N_3O_8$	245,108	-435,3
ТЕН	$C(CH_2ONO_2)_4$	$C_5H_8N_4O_{12}$	316,146	-533,0
Перекис бензоїлу	$C_6H_5C(O)OO(O)CC_6H_5$	$C_{14}H_{10}O_4$	242,220	-393,0

Порівняння ентальпії утворення вибухових речовин з ентальпією утворення звичайних горючих речовин вказує на те, що запас енергії вибухових речовин нижчий. Енергія вже часткова витрачена на з'єднання окисника з відновником. Однак з'єднання кисню з карбоном не напряму, а через атоми нітрогену дозволяє зберегти частину запасу енергії.

До вибухових речовин ставляться такі основні вимоги:

1. Достатній запас енергії і висока потужність, що забезпечують необхідний руйнівний ефект. Енергетичні характеристики деяких вибухових речовин наведені в таблиці 6.5.

2. Певна чутливість, яка б забезпечувала безпеку в обігу і одночасно легкість ініціювання вибуху.

### 3. Стійкість при зберіганні.

Енергетичні характеристики деяких вибухових речовин наведені в таблиці 6.5. де:

- $Q_{\text{виб}}$  – теплота вибуху, це теплота, що виділяється при вибуху 1 кг вибухової речовини, кДж/кг;
- $V_{\text{виб}}$  – об'єм газоподібних продуктів, які утворюються під час вибуху 1 кг вибухової речовини, м<sup>3</sup>/кг;
- $T_{\text{виб}}$  – температура вибухового перетворення, °С;
- $D$  – швидкість детонації вибухового перетворення, км/с.

Таблиця 6.5.

Енергетичні характеристики деяких вибухових речовин (температура, теплота, об'єм газоподібних продуктів при нормальних умовах та швидкість детонаційної хвилі)

Вибухова речовина	$T_{\text{виб}}$ , °С	$Q_{\text{виб}}$ , кДж/кг	$V_{\text{виб}}$ , м <sup>3</sup> /кг	$D$ , км/с
Димний порох	2380	2784	0,280	–
Піроксиліновий порох	2400	3391	0,845	–
Нітрогліцерин	4500	6238	0,715	9,0
Тротил	3200	4187	0,685	6,9
ТЕН	3900	5862	0,780	8,4
Гексоген	3400	5443	0,908	8,38
Амонал	3380	6134	0,836	5,3
Гримуча ртуть	4500	1721	0,315	4,5
Азид свинцю	3500	1537	0,308	5,0

Крім характеристик, наведених у таблиці 6.5., використовується:

- потенційна енергія – найбільша, теоретично можлива робота, яка може бути здійсненою під час вибуху 1 кг даного вибухової речовини; чисельно вона збігається з теплотою вибуху;
- потужність вибуху – робота, що здійснюється під час вибуху 1 кг вибухової речовини в одиницю часу.

З технічних властивостей, що характеризують вибухові речовини, найбільш важливими є чутливість, бризантність та фугасність.

Чутливістю вибухової речовини називається її здатність вибухати під впливом зовнішніх факторів (нагрівання, укол, удар, тертя). Занадто чутливі вибухові речовини небезпечні при роботі з ними. Навпаки, для ініціювання малочутливих вибухових речовин потрібно дуже багато енергії. Чутливість вибухових речовин залежить в першу чергу від хімічного складу і від інших умов. При збільшенні вологості чутливість знижується, а при збільшенні температури – збільшується.

Для зниження чутливості вибухових речовин до їх складу вводять флегматизатори (вазелін, парафін, камфора, різні масла, тощо).

Бризантність – це здатність вибухових речовин до місцевої руйнівної дії в результаті різкого удару продуктів вибуху. Бризантність проявляється в дробленні матеріалу в безпосередній близькості від поверхні вибухової речовини і є ближньою формою роботи вибуху.

Фугасність – це спільна дія вибуху на деякій відстані від поверхні вибухової речовини. Фугасна дія проявляється в скоєнні роботи руйнування або переміщенні продуктів вибуху в процесі їх розширення. Наприклад, фугасність визначає роботу, витрачену на руйнування гірських порід або викид ґрунту. Поряд з терміном «фугасність» використовують термін «працездатність вибухової речовини» – повна питома (на 1 кг вибухової речовини) робота вибуху.

Стійкістю вибухової речовини називається її здатність тривалий час зберігати свої властивості. При тривалому зберіганні в несприятливих умовах (вогкість, підвищена температура) вибухові речовини здатні розкладатися, втрачати свої властивості, а в деяких випадках самозайматися і вибухати. Наприклад, досить нешкідливі пікринова кислота (тринітрофенол) та стифнінова кислота (тринітрорезорцин) при зберіганні в металевих оболонках утворюють солі, здатні вибухати від легкого дотику.

Для підвищення хімічної стійкості застосовують стабілізатори – ацетон, етиловий спирт, вуглекислі солі натрію і калію.

Теоретичною характеристикою працездатності вибухової речовини служить потенційна енергія  $A_{\max}$  – найбільша робота, яку можуть виконати газоподібні продукти вибуху при їх нескінченному адіабатичному розширенні. Величина цієї роботи теоретично дорівнює теплоті вибуху. Однак, точно розрахувати працездатність вибухової речовини неможливо, і для її визначення використовуються емпіричні та експериментальні методи. Для оцінки фугасності вибухової речовини можна використовувати емпіричну формулу, отриману в результаті обробки дослідних даних:

$$A_{\text{виб}} = K Q_{\text{виб}}^{0.75} V_0^{0.25}$$

де  $Q_{\text{виб}}$  – теплота вибуху, Дж/г;

$V_0$  – питомий об'єм газоподібних продуктів вибуху, л/кг;

$K$  – емпіричний коефіцієнт.

Часто в якості міри відносної фугасності вибухової речовини використовується величина тротилового еквіваленту, який

визначається розрахунковим або експериментальним шляхом. При цьому в якості еталонної речовини застосовується тротил.

Прояв бризантності – це руйнівна дія вибухових речовин. Для оцінки бризантності визначальними факторами є швидкість детонації  $D$  і тиск вибуху –  $p$ .

Відомо кілька способів теоретичної оцінки бризантності, заснованих на ряді фізичних передумов. В якості міри бризантності приймається величина стрибка тиску  $\Delta p$  на фронті хвилі детонації:

$$\Delta p = p - p_0 = \rho_0 \cdot D,$$

де:

$p_0, \rho_0$  – тиск і щільність незбуреного повітря;

$D$  – швидкість розльоту продуктів детонації.

Ця формула є наближеною і може використовуватися тільки для грубих оцінок бризантності вибухової речовини. Тому для оцінки бризантності здебільшого використовують експериментальні методи.

#### 6.3.4. Хімічні процеси вибухового перетворення речовин

Явище вибуху завжди характеризується наступними факторами:

1. Дуже велика швидкість хімічного перетворення.
2. Виділення газів.
3. Виділення теплоти.

Тільки при наявності всіх цих чинників буде відбуватися процес вибухового перетворення. Кожна з цих умов є необхідною, але недостатньою для того, щоб та чи інша хімічна реакція могла бути віднесена до категорії вибуху. Наприклад, відсутність газоподібних продуктів горіння призводить до утворення термітних сумішей замість вибухових речовин.

Продукти, що утворюються при вибуху, сильно залежать від надлишку або браку в молекулі вибухової речовини кисню для повного окиснення карбону та водню речовини до вуглекислого газу та води. Ця величина, виражена у відсотках, отримала назву кисневий баланс. Звідси витікає поняття про вибухові речовини з позитивним, негативним та нульовим кисневим балансом. Кисневий баланс може бути обрахований за формулою:

$$KB = \frac{16(n_O - 2n_C - \frac{n_H}{2})}{M} \cdot 100\%$$

де  $n_O, n_C, n_H$  – кількість атомів відповідного елемента в молекулі вибухової речовини. Кисневий баланс показує, скільки грамів кисню має теоретично залишитися в продуктах вибуху 100 грамів вибухової

речовини. Таке визначення дозволяє розрахувати кисневий індекс і для сумішей вибухових речовин.

Замість кисневого балансу часто використовують кисневий коефіцієнт – відношення кількості кисню, що міститься у вибуховій речовині, до його кількості, необхідної для повного окиснення решти компонентів:

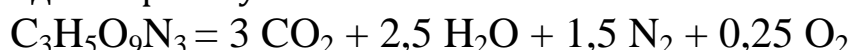
$$KO = \frac{n_O}{(2n_C + \frac{n_H}{2})} \cdot 100\%$$

Кисневий баланс може бути позитивним, негативним або нульовим. Кисневий коефіцієнт при цьому буде більше, менше або дорівнювати 100 % відповідно. Наприклад для окремих вибухових речовин, коефіцієнти складають:

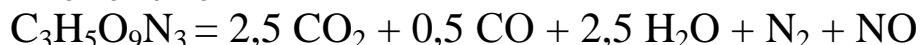
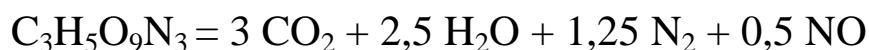
Вибухова речовина	Формула	КБ	КО
тротил	$C_7H_5O_6N_3$	-74 %	36,4 %
тринітрогліцерин	$C_3H_5O_9N_3$	3,51 %	105,9 %
динітрогліколь	$C_2H_4O_6N_2$	0	100 %

При нульовому кисневому балансі кількість кисню в молекулі відповідає стехіометричному відношенню атомів окисників та атомів відновників в молекулі.

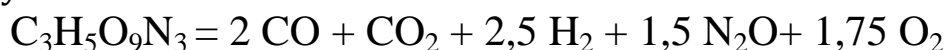
В розрахунках вибуху існує правило, за яким в продуктах вибуху речовин з позитивним та нульовим кисневим балансом найбільш ймовірні тільки продукти повного окиснення гідрогену та карбону та нітроген у вигляді азоту. Експериментально це правило було підтверджено, але тільки для речовин без інертних наповнювачів. Так, тринітрогліцерин без наповнювачів розкладається під час вибуху без утворення оксидів нітрогену:



В присутності наповнювача у вигляді кварцового піску відмічаються утворення значної частини оксидів нітрогену від 3 до 11 %:



Причиною називають зменшення швидкості розкладання та екранування частинки речовини для дії детонаційної хвилі. На відміну від карбону та гідрогену, тепловий ефект утворення продуктів окиснення нітрогену з азоту має від'ємні значення: NO – -181,4 кДж,  $N_2O$  – -74,3 кДж,  $NO_2$  – -34,4 кДж на моль  $N_2$ . Тому така реакція має бути скоріш винятком, ніж правилом. При повільному термічному розкладі тринітрогліцерину при температурі 165 °C замість азоту утворюється закис азоту:





Таке явище – різний склад продуктів детонації та повільного розкладання пояснюють тим, що мінімальна енергія активації, яка відповідає розриву найменш міцного зв'язку, є відповідальною за домінуючий напрямок реакції при повільному розкладі. При детонації ж величина елементарних порцій енергії, які викликають розклад вибухової речовини, визначається здебільшого енергією, що міститься у продуктах розкладу і може бути значно більшою за мінімальну енергію активації. Розклад при цьому може йти іншим напрямком ніж в попередньому випадку.

Так само, розкладається при вибуху динітрогліколь, тільки без кисню в продуктах, тому що у нього нульовий кисневий баланс:



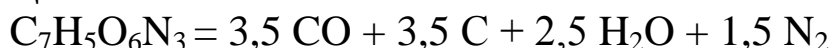
На відміну від них, вибухові речовини з негативним кисневим балансом завжди розкладаються з утворенням продуктів неповного згорання карбону, а іноді з частковим утворенням простих речовин: карбону та водню.

У загальному випадку рівняння реакції може бути представлено в наступному вигляді:



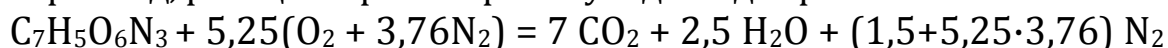
де індекси в молекулі  $\text{C}_c\text{H}_h\text{O}_o\text{N}_n$  означають число атомів відповідного елемента в молекулі вибухової речовини;  $n, m, k, p, q$  – число молей відповідних компонентів вибухового перетворення. Очевидно, що  $n + m = c$ ;  $2k + 2p = h$ ;  $n + 2m + p = o$ ;  $2q = n$ .

Теоретично, в першу чергу весь гідроген переходить у воду, після цього, якщо кисень залишився, окиснюється карбон до оксиду і далі, якщо кисень ще залишився, окиснюється оксид карбону до діоксиду. Наприклад, продукти вибуху тротилу повністю відповідають рівнянню реакції:



При вибуху половина карбону виділяється у вигляді аерозолу сажі, що не збільшує об'єм продуктів.

Частина вибухових бризантних речовин з негативним кисневим балансом вибухає в незамкненому просторі лише під дією вибуху ініціюючих вибухових речовин, в той час як будучи підпаленими на відкритому просторі, вони згорають як звичайні горючі речовини. Наприклад, реакція горіння тротилу відповідає рівнянню:



Причиною такої поведінки може бути складність утворення ударної хвилі під час горіння на відкритому просторі. При вибуху ініціюючих речовин початкова ударна хвиля вже створена і може далі бути підтримана детонацією бризантної вибухової речовини.

*Контрольні питання до теми 6.3*

1. Як класифікуються вибухові речовини за їх складом?
2. Скільки кисню повітря необхідно для вибуху вибухової речовини?
3. Що таке сумішеві вибухові речовини?
4. Як класифікуються вибухові речовини за застосуванням?
5. Які речовини відносяться до фульмінантів?
6. Якими характеристиками відрізняються ініціюючі речовини?
7. Для чого призначені ініціюючі вибухові речовини?
8. У чому відмінність властивостей ініціюючих та бризантних вибухових речовин?
9. Як класифікуються горючі речовини, здатні до вибуху в суміші з повітрям.
10. Які властивості характерні для вибухових речовин?
11. Що характеризують параметри вибухової речовини: чутливість, бризантність, фугасність?
12. Які фактори разом створюють можливість вибухового перетворення?
13. Що таке кисневий баланс та як за його значенням визначити повноту окиснення продуктів вибуху?
14. Як виглядає хімічне рівняння вибуху: а) пікринової кислоти б) гексогену?
15. Що таке кисневий коефіцієнт та як він змінюється при зміні кисневого балансу?

*Література для поглибленого вивчення матеріалу даної теми*

1. Штетбахер А. Пороха и взрывчатые вещества. Пер. с нем., М.: ОНТИ, 1936. – 620 с.
2. Паскаль П. Взрывчатые вещества, пороха, боевые газы. Пер. с англ. Л.: Госхимтехиздат, 1932. – 224 с.
3. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. Пер. с англ. М.: Мир, 1968. – 592 с.
4. Моторные, реактивные и ракетные топлива / под ред. Папок К.К., М.: ГосНаучТехИздат, 1962.

## Тема 6.4. Розрахунок характеристик вибуху

### 6.4.1. Розрахунок температури та тиску вибуху

На відміну від горіння, вибух проходить в умовах не сталого тиску та збільшення об'єму, а в умовах сталого об'єму та збільшення тиску. Розрахувати тиск вибуху газових сумішей можна за формулою:

$$P_{\text{виб}} = \frac{P_0 T_{\text{виб}} \sum_i n_{\text{пг}}}{T_0 \sum_i n_{\text{сум}}}$$

де  $P_0$  – початковий тиск, тиск у вихідній суміші;

$T_0$  – початкова температура, температура вихідної суміші;

$T_{\text{виб}}$  – температура вибуху;

$n_{\text{пг}}$  – сума молів продуктів горіння;

$n_{\text{сум}}$  – сума молів вихідної горючої суміші.

Розрахунок параметрів вибуху газо- та пароповітряних сумішей нічим не відрізняється від розрахунку параметрів кінетичного горіння. Але слід врахувати ту особливість, що при вибуху відбувається різке стискування газу, на що витрачається частина енергії. При наступному розширенні стиснутого газу ця енергія вивільнюється та виконує механічну роботу вибуху. Кількість енергії, що витрачається при детонації на стискування газу в адіабатичних умовах, визначається з рівняння:

$$\Delta Q_{ad} = v \cdot \frac{R}{\gamma - 1} \cdot \Delta T$$

де  $R$  – газова стала;

$\Delta T$  – різниця початкової температури та температури вибуху;

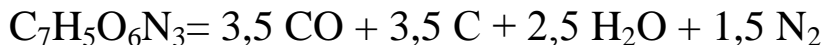
$\gamma$  – показник адіабати, який дорівнює відношенню теплоємностей газу при постійному тиску та при постійному об'ємі:  
 $\gamma = C_p / C_v$ ;

$v$  – кількість молів газоподібних продуктів вибуху на одиницю вибухової речовини, або вибухової суміші (моль / моль або моль / кг).

На цю величину теплота вибуху менша ніж нижня теплота згорання. Причому, якщо теплота згорання виражена в вигляді ентальпії в одиницях кДж/моль, то  $v$  можна взяти з рівняння реакції горіння. А якщо – в кДж/кг, то розрахований об'єм газоподібних продуктів горіння 1 моля або 1 кг при нормальних умовах слід поділити на мольний об'єм ідеального газу при нормальних умовах (22,4 м<sup>3</sup>).

#### 6.4.2. Розрахунок теплоти, температури та тиску вибуху вибухових речовин

Для розрахунку температури та тиску вибуху наведена вище формула не може бути використаною тому, що в хімічне рівняння до знаку дорівнює входить конденсована речовина, яка не підпорядковується рівнянню стану ідеального газу.



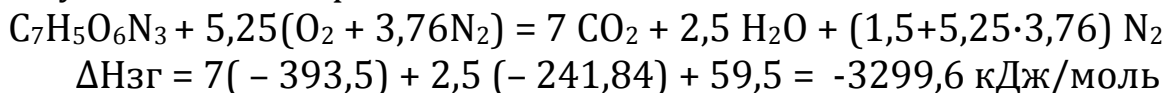
Теплота вибуху тротилу може бути розрахованою за законом Гесса:

$$\Delta H_{\text{виб}} = 3,5 \Delta H_{\text{CO}} + 2,5 \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta H_{\text{ТНТ}} = 3,5 (-110,5) + 2,5 (-241,84) + 59,5 = -931,9 \text{ кДж/моль}$$

де  $\Delta H_{\text{ТНТ}} = -59,5 \text{ кДж/моль}$  – це ентальпія утворення тринітротолуолу, причому величина роботи, при урахуванні фактору стискування газу вибуху при температурі вибуху 3200 К буде дорівнювати 199,5 кДж/моль (або 878,9 кДж/кг), що становить 21,4 %.

Теплота вибуху не може бути розрахованою за формулою Менделєєва, оскільки, по-перше, утворюються продукти, характерні для неповного згорання, а, по-друге, запас енергії вибухових речовин відрізняється від запасу енергії звичайних горючих речовин іншою енергією зв'язків.

Теплота згорання тротилу в повітрі або в кисні при постійному тиску вивільнює енергію:



На жаль, і для згорання вибухових речовин формула Менделєєва не може бути використана, оскільки результати мають великі похибки. Наприклад, для горіння тринітротолуолу похибка складає 46 %:

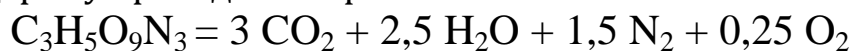
$$Q = 339,4 \cdot 84 \cdot 100/227 + (1257 - 225) \cdot 5 \cdot 100/227 - (-109) \cdot (96/227 + 42/227) \cdot 100 = 8233,7 \text{ кДж/кг або } = 1869 \text{ кДж/моль}$$

З цих розрахунків видно, що для тринітротолуолу вибух втричі менш енергетичний, але руйнівна сила вибуху проявляється не стільки в енергії, скільки в потужності – кількості енергії в одиницю часу. Тільки за рахунок такого швидкого перетворення у вибухових речовинах виходить величезна, в порівнянні з іншими джерелами енергії, потужність, хоча загальні запаси енергії у них не більше, а в деяких випадках навіть менше, ніж у звичайних горючих речовин.

Час вибуху 1 кг тротилу при швидкості детонаційної хвилі 6,9 км/с складає порядку  $10^{-5}$  с, причому в 1 кг цієї вибухівки  $1000 / 227 = 4,41$  моль, де 227 – молярна маса тринітротолуолу. В результаті, теплота вибуху складе  $931,9 \cdot 4,41 = 4109,7 \text{ кДж/кг}$ , а потужність вибуху складе  $4109,7 \cdot 10^3 / 10^{-5} = 4,11 \cdot 10^{11} \text{ Вт} = 411 \text{ ГВт}$ . Навіть, якщо коефіцієнт корисної дії вибуху лише 10 %, потужність його перевищує

потужність будь-якої електростанції світу, та разом всіх електростанцій України, хоча й діє всього  $10^{-5}$  с.

Вибух вибухової речовини з позитивним кисневим балансом – тринітрогліцерину проходить за рівнянням:



Прості речовини кисень та азот мають ентальпію утворення, що дорівнює 0. Ентальпія вибуху, розрахована аналогічно прикладу з тринітротолуолом, складе:

$$\Delta H_{\text{виб}} = 3 \Delta H_{\text{CO}_2} + 2,5 \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta H_{\text{ТНГ}} =$$

$$3(-393,5) + 2,5(-241,84) + 372,9 = -1412,2 \text{ кДж/моль}$$

де 372,9 кДж/моль – ентальпія утворення тринітрогліцерину. Теплота вибуху його складе  $1412,2 \cdot 1000 / 227 = 6221,1$  кДж/кг.

Температуру вибуху можна розрахувати методами, аналогічними методам розрахунку калориметричної температури. Але слід врахувати ту особливість, що процес проходить при постійному об'ємі. У цьому випадку  $\Delta H = \Delta U + \nu RT$ , де  $\Delta H$  ентальпія реакції,  $\Delta U$  – внутрішня енергія продуктів реакції. Відповідно  $\Delta U = \Delta H - \nu RT$ .

Тому, замість тепловмісту газоподібних продуктів горіння (таблиця 4 додатку) використовують їх внутрішню енергію (таблиця 5 додатку).

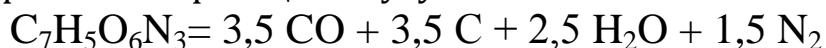
Розглянемо приклад визначення температури вибуху тринітротолуолу.

Розв'язання.

Ентальпія реакції, визначена раніше, складає 931,9 кДж/моль, а внутрішня енергія

$$\Delta U_{\text{виб}} = \Delta H - \nu R = 931,9 - 199,5 = 732,4 \text{ кДж/моль.}$$

Згідно з рівнянням реакції вибуху



При вибуху 1 моля тринітротолуолу утворюється 3,5 моля чадного газу, 2,5 моля водяної пари та 1,5 моля азоту. Внутрішня енергія цих продуктів вибуху розраховується за формулою:

$$\Delta U(T) = \Delta U_{\text{CO}} \cdot \nu_{\text{CO}} + \Delta U_{\text{CO}_2} \cdot \nu_{\text{CO}_2} + \Delta U_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \nu_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta U_{\text{N}_2} \cdot \nu_{\text{N}_2} + \dots$$

Середня внутрішня енергія 1 моля газоподібних продуктів горіння складе  $u_{\text{сер}} = \Delta U_{\text{виб}} / \Sigma \nu$ .

Для наведеного прикладу

$$u_{\text{сер}} = 732,4 \cdot 1000 / 7,5 = 97653,33 \text{ Дж/моль.}$$

Таку внутрішню енергію моль азоту має при температурі 3600 °С, а моль води – при температурі 2600 °С. Тому розрахунок краще починати з середньої температури.

$$\Delta U(3200) = 3,5 \cdot 83117 + 2,5 \cdot 118851 + 1,5 \cdot 82317 = 711511 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta U(3400) = 3,5 \cdot 88894 + 2,5 \cdot 128116 + 1,5 \cdot 88120 = 763599 \text{ Дж/моль}$$

Інтерполяція значень всередині цього діапазону дозволяє отримати значення температури вибуху.

$$T_{\text{виб}} = 3200 + \frac{(3400 - 3200)(732400 - 711511)}{763599 - 711511} = 3280^\circ\text{C}$$

Отримане значення температури вибуху тринітротолуолу узгоджується з температурою, знайденою експериментально, див. табл. 6.5. Слід сказати, що такі розрахунки простіше проводити за допомогою електронних таблиць MS Excel. Результат – перетинання внутрішньої енергії вибуху та внутрішньої енергії газоподібних продуктів вибуху наведено на рис. 6.3.

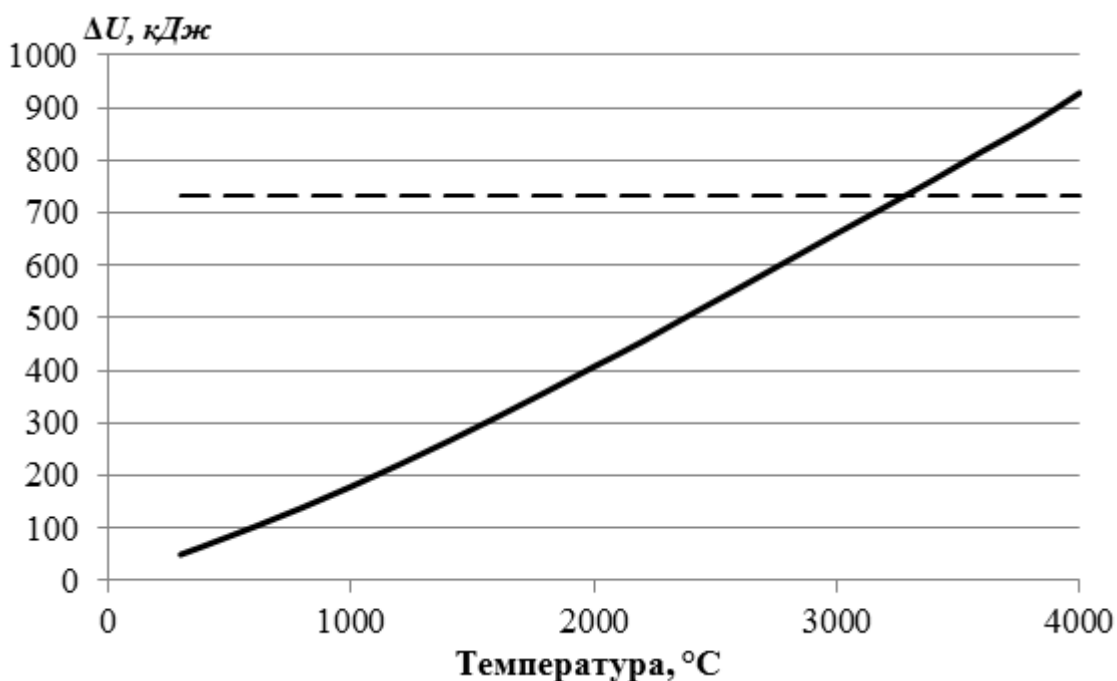


Рис. 6.3. – Результат розрахунку температури вибуху в програмі MS Excel. Суцільна лінія – внутрішня енергія газоподібних продуктів вибуху, пунктирна внутрішня енергія вибуху

#### 6.4.3. Розрахунок надлишкового тиску вибуху газо- та пароповітряної суміші у приміщенні

У технічних розрахунках тиску вибуху вважається, що в технології можуть виникати такі аварійні ситуації, коли в приміщенні утворюється газо- або пароповітряна вибухонебезпечна суміш. В розрахунку розвитку аварії приймається найгірший варіант, який виглядає як займання та наступний вибух газо- або пароповітряної суміші, що утворилася.

Вільний об'єм приміщення  $V$  визначають як різницю між геометричним об'ємом приміщення і об'ємом, що його займає технологічне обладнання. За відсутності даних його приймають рівним 80 % від геометричного об'єму приміщення ( $\text{м}^3$ ).

При цьому надлишковий тиск  $\Delta P$  (кПа), що розвивається при згоранні сумішей в приміщенні, можна розрахувати за формулою:

$$\Delta P = (P_{max} - P_0) \frac{M_{\Gamma} Z}{V \cdot \rho} \cdot \frac{100}{K_{\text{H}} C_{\text{СТ}}}$$

де  $P_{max}$  – максимальний тиск в місці вибуху стехіометричної суміші в замкнутому об'ємі, який може бути визначеним експериментально або за довідковими даними. За відсутності даних допускається приймати  $P_{max} = 900$  кПа;

$P_0$  – початковий тиск, кПа, приймається рівним атмосферному: 101,3 кПа;

$M_{\Gamma}$  – маса горючого газу або парів горючих рідин, що потрапили в приміщення в результаті аварії, кг;

$Z$  – коефіцієнт участі парів не нагрітих горючих рідин у вибуху, який повинен бути розрахований на основі характеру розподілення газів і парів в об'ємі приміщення. При розрахунках приймаються наступні значення  $Z$  для горючих речовин:

- водень  $Z = 1$ ;
- горючі гази (окрім водню)  $Z = 0,5$ ;
- горючі і легкозаймисті рідини, нагріті до температури спалаху і вище або при можливості утворення аерозолю  $Z = 0,3$ .

Для горючих рідин, нагрітих нижче температури спалаху, в разі відсутності можливості утворення аерозолю – вибух неможливий і приймається  $Z = 0$ .

$\rho$  – густина газу або пари горючої речовини при заданій температурі в приміщенні  $t_p$ ,  $\text{кг}/\text{м}^3$  обчислюється за формулою:

$$\rho = \frac{\mu}{V_0(1 + 0,003677 t_p)}$$

де  $\mu$  – молярна маса горючої речовини, що потрапила в приміщення,  $\text{кг}/\text{кмоль}$ ;

$V_0$  – молярний об'єм газоповітряної суміші, рівний  $22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}$ ;

$t_p$  – розрахункова температура в приміщенні,  $^{\circ}\text{C}$ . За розрахункову температуру слід приймати максимально можливу температуру повітря в даному приміщенні або максимально можливу температуру повітря за технологічним регламентом з урахуванням можливого підвищення температури в аварійній ситуації. Якщо таке значення

розрахункової температури визначити неможливо, допускається приймати  $t_p = 61$  °С;

$C_{ст}$  – стехіометрична концентрація горючих газів або парів легкозаймистих і горючих рідин (%), в об'ємі приміщення обчислюється за формулою:

$$C_{ст} = \frac{100}{1 + 4,76 \cdot \beta}$$

де  $\beta$  – стехіометричний коефіцієнт кисню в реакції згорання газо- або пароповітряної суміші з рівняння реакції горіння;

$K_H$  – коефіцієнт, що враховує негерметичність приміщення і неадіабатичність процесу горіння газоповітряної суміші. При розрахунках за відсутністю даних допускається приймати  $K_H = 3$ .

Знайдене значення надлишкового тиску вибуху  $\Delta P$  для газопароповітряних сумішей порівнюють з гранично допустимим тиском для будівель, конструкцій і людини. Ця методика справедлива для вибухів газо- та пароповітряних сумішей всередині приміщень.

Розглянемо приклад.

В результаті аварії в приміщення цеху потрапило  $M_r = 2,5$  кг горючого газу метану. Розміри приміщення  $4 \times 5 \times 5$  м. Розрахувати надлишковий тиск вибуху газоповітряного середовища у приміщенні цеху.

Розв'язання.

Спочатку визначимо проміжні дані для розрахунку.

1. Максимальний тиск в місці вибуху за відсутності даних приймаємо  $P_{max} = 900$  кПа.

2. Початковий тиск приймаємо рівним атмосферному:  $P_0 = 101,3$  кПа.

3. Вільний від обладнання об'єм приміщення приймаємо 80 % від геометричного об'єму приміщення  $V = 0,8 \cdot 4 \cdot 5 \cdot 5 = 80$  м<sup>3</sup>.

4. Коефіцієнт  $Z$  участі газів у вибуху для метану приймаємо рівним 0,5.

5. Коефіцієнт  $K_H$ , що враховує негерметичність приміщення і неадіабатичність процесу горіння газоповітряної суміші, за відсутністю даних приймаємо рівним 3.

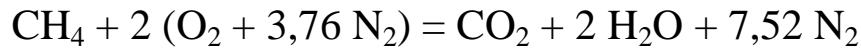
6. Для обчислення густини газоповітряної суміші  $\rho$  приймаємо розрахункову температуру в приміщенні  $t_p = 61$  °С.

7. Молярна маса метану  $CH_4$   $12 + 4 \cdot 1 = 16$ . Тоді:

$$\rho = \frac{\mu}{V_0(1 + 0,003677 t_p)} = \frac{16}{22,4(1 + 0,003677 \cdot 61)} = 0,707 \text{ кг/м}^3$$



8. Для обчислення стехіометричної концентрації горючих газів  $C_{СТ}$  визначимо за рівнянням реакції стехіометричний коефіцієнт кисню:



Отже,  $\beta = 2$ . Тоді:

$$C_{СТ} = \frac{100}{1 + 4,76 \cdot 2} = 9,51\%$$

9. Розраховуємо надлишковий тиск:

$$\Delta P = (P_{max} - P_0) \frac{M_{ГZ}}{V \cdot \rho} \cdot \frac{100}{K_H C_{СТ}} = (900 - 101,3) \frac{3 \cdot 0,5}{80 \cdot 0,707} \cdot \frac{100}{3 \cdot 9,51} = 74,4 \text{ кПа}$$

Якщо порівняти одержане значення  $\Delta P$  з величинами тисків, стійкості будівель, то можна спрогнозувати наскільки сильні руйнування отримає будівля.

#### 6.4.4. Розрахунок тротилового еквіваленту вибуху і безпечної відстані внаслідок дії ударних хвиль

Тротильовий еквівалент речовини – це відношення теплоти вибуху 1 кг речовини (в суміші з окиснювачем) до теплоті вибуху 1 кг тротилу (тринітротолуолу).

Тротильовий еквівалент  $E_T$  речовини розраховується за формулою:

$$E_{ТНТ} = \frac{Q_B}{Q_{ТНТ}}$$

де  $E_{ТНТ}$  – тротильовий еквівалент парогазової суміші;

$Q_B \approx Q_H$  – теплота вибуху речовини, кДж/кг;

$Q_{ТНТ} = 4,187 \cdot 10^3$  кДж/кг – теплота вибуху 1 кг тротилу (тринітротолуолу).

Тротильовий еквівалент вибуху (потужність вибуху) – це відношення енергії, що виділилася при вибуху, до теплоти вибуху 1 кг тротилу. З визначення тротилового еквіваленту вибуху випливає, що тротильовий еквівалент вибуху – це умовна кількість тротилу, що вибухнув. Тротильовий еквівалент вибуху (потужність вибуху) парогазових сумішей розраховується за формулою:

$$M_{ТНТ} = \frac{Q_B \cdot m \cdot \gamma}{Q_{ТНТ}} = E_{ТНТ} \cdot m \cdot \gamma$$

де  $M_{ТНТ}$  – маса тротилу, що умовно вибухнув;

$m$  – кількість горючої речовини у пожежовибухонебезпечній суміші;

$\gamma$  – частка потенційної енергії, що перейшла в кінетичну енергію вибуху.

Під час вибуху парогазової суміші вуглеводневих палив в обмеженому об'ємі приміщення коефіцієнт  $\gamma$  приймається рівним 1, при вибуху в необмеженому об'ємі (вибух хмари парогазової суміші) коефіцієнт  $\gamma$ , як правило, приймають рівним 0,4.

Розмір безпечної зони за дією тиску повітряної ударної хвилі вибуху розраховують за формулою:

$$R_{\text{без}} = 15 \sqrt[3]{M_{\text{ТНТ}}}$$

де  $R_{\text{без}}$  – безпечна відстань від ударної хвилі вибуху, м;

$M_{\text{ТНТ}}$  – тротиловий еквівалент вибуху, кг.

Розглянемо приклад.

Розрахувати тротиловий еквівалент вибуху ацетону та тротиловий еквівалент аварійного вибуху 20 кг ацетону з повітрям в технологічному обладнанні та в хмарі. Значення  $Q_{\text{н}}$  для ацетону складає 1658,2 кДж/моль.

Розв'язання.

1. Теплота вибуху ацетону приймається рівною його нижній теплоті згорання. При перерахунку на 1 кг ацетону теплота вибуху складе:

$$Q_{\text{в}} = \frac{2,67 \cdot 10^3 \text{ кДж/кмоль}}{58 \cdot 10^{-3} \text{ кг/кмоль}} = 28,6 \cdot 10^3 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$$

2. Тротиловий еквівалент вибуху ацетону в стехіометричній суміші буде:

$$E_{\text{ТНТ}} = \frac{28,6 \cdot 10^3}{4,187 \cdot 10^3} = 6,8$$

3. Тротиловий еквівалент можливого аварійного вибуху під час вибуху в технологічному обладнанні розраховується за умови  $\gamma = 1$ .

$$M_{\text{ТНТ}} = E_{\text{ТНТ}} \cdot m \cdot \gamma = 6,8 \cdot 20 \cdot 1 = 136 \text{ кг (тротилу)}.$$

4. Тротиловий еквівалент можливого аварійного вибуху під час вибуху хмари розраховується так само за умови  $\gamma = 0,4$ .

$$M_{\text{ТНТ}} = \eta \cdot m \cdot \gamma = 6,8 \cdot 20 \cdot 0,4 = 54,6 \text{ кг (тротилу)}.$$

#### 6.4.5. Тиск при вибуху пилу

Пил відноситься до аерозольних систем. Поширення горіння в пилових сумішах відбувається наступним чином. При запаленні в одній точці полум'я з певною швидкістю буде поширюватися по всьому об'єму, зайнятого пилоповітряної сумішшю. Пилоповітряна

суміш перед фронтом полум'я нагрівається від зони горіння за рахунок передачі тепла з неї шляхом теплопровідності і випромінювання. У зоні прогріву відбувається нагрівання пилу, його розкладання або випаровування і повільне окиснення. Швидкість поширення фронту полум'я в пилоповітряної суміші залежить від дисперсності частинок. Чим більші частинки пилу, тим менша швидкість нагріву суміші, оскільки питома поверхня аерозолу при цьому менша. Це веде до зменшення виділення газоподібних речовин і, відповідно, швидкості горіння.

Прийнято вважати, що швидкість горіння пилу обернено пропорційна квадрату розміру частки ( $u \sim d^{-2}$ ). І, наприклад, вугільний пил з діаметром частинок більше 100-175 мкм полум'я по суміші не поширює.

Швидкість поширення полум'я залежить від концентрації пилу. Найбільша швидкість спостерігається, якщо склад пилоповітряної суміші перевищує стехіометричний. Наприклад, швидкість поширення полум'я торф'яного пилу досягає значень  $u = (16-26)$  м/с при значеннях концентрації пилу  $C_m = (1,2-2,8)$  кг/м<sup>3</sup> (в той час, як стехіометрична концентрація  $C_m = 0,2$  кг/м<sup>3</sup>). Для вугільного пилу максимальна швидкість поширення полум'я  $u = (10-15)$  м/с досягається при  $C_m = (0,5-0,6)$  кг/м<sup>3</sup> (а стехіометрична концентрація  $C_m = 0,125$  кг/м<sup>3</sup>). У більшості випадків повного згорання пилу не відбувається, в процесі горіння бере участь лише 20-40 % речовини пилу. Під час вибуху пилу згоряють здебільшого газоподібні продукти, що виділилися при розкладанні горючої речовини, а твердий залишок згоряти не встигає.

Нижня межа вибуху, тобто мінімальна концентрація пилу, при якій вона може займатися та швидко поширювати полум'я, характеризує ступінь небезпеки пилу щодо вибуху. У таблиці 6.6. наведені значення нижньої межі вибуху (г/м<sup>3</sup>) для деяких видів пилу.

Таблиця 6.6.

Нижня межа вибуху для деяких видів пилу

Тип пилу	Нижня межа вибуху, г/м <sup>3</sup>
Пил пшеничного елеватору	10,3
Борошно	18-40
Цукор	22,0
Вугільний пил	120-380

Слід зазначити, що концентрація пилу, яка відповідає нижній межі вибуху, є досить великою. При таких концентраціях пилу дальність бачення предметів не перевищує 3-4 м. У виробничих приміщеннях концентрація пилу зазвичай значно менше її. Тому

вибухи пилу частіше трапляються всередині технологічного обладнання.

Вибух пилу в замкненому просторі викликає підвищення надлишкового тиску, яке залежить від фізико-хімічних властивостей пилу і від джерела запалювання. Зростання надлишкового тиску в закритому просторі відбувається з наступних причин. Під час вибуху відбувається утворення газоподібних продуктів згоряння, об'єм яких значно перевищує об'єм первинної суміші, і відбувається нагрів газоподібних продуктів згоряння до високої температури. В об'ємі вихідної суміші враховується тільки повітря, оскільки об'єм твердої речовини по відношенню до повітря незначний. Величина максимального надлишкового тиску вибуху для деяких видів пилу знаходиться в діапазоні 70-95 кПа, наприклад, для цукрової пудри – 80 кПа, а для пилу сірки – 73 кПа. Із збільшенням концентрації пилу тиск при вибуху різко зростає.

На вибухонебезпечність пилоповітряних сумішей впливає цілий ряд факторів, зокрема, тип джерела займання, вологість пилу і повітря, дисперсність пилу, а також початкова температура суміші.

Волога, що міститься в пилу, ускладнює її займання і поширення полум'я по ній, в зв'язку з тим, що в процесі нагрівання пилу велика кількість тепла витрачається на випаровування вологи.

Вибухові властивості пилу зростають у міру зменшення розмірів пилових частинок (при збільшенні ступеня дисперсності пилу). У таблиці 6.7. наведені значення тиску вибуху для пилу різної дисперсності в залежності від діаметра частинок D.

Таблиця 6.7.  
Тиск вибуху для пилу різної дисперсності, МПа

Речовина	d, мкм			
	20	30	50	60
Деревина	0,13	0,12	0,11	0,07
Вугілля	0,11	0,086	0,071	0,027
Борошно	0,10	0,096	0,081	0,066

Розрахунок надлишкового тиску вибуху пилу проводиться за формулою:

$$\Delta P = \frac{m \cdot Q_{\text{виб}} \cdot P_0 \cdot Z}{V_B \rho_0 C_P T_0} \cdot \frac{1}{k_H}$$

де:  $m$  – маса пилу, кг;

$Q_{\text{виб}}$  – теплота згорання, Дж/кг;

$P_0$  – початковий тиск, кПа (допускається приймати рівним 101 кПа);

$V_v$  – вільний об'єм приміщення, м<sup>3</sup>;

$\rho_0$  – густина повітря до вибуху при початковій температурі  $T_0$ , кг/м<sup>3</sup>;

$C_p$  – теплоємність повітря, Дж/кг·К (допускається приймати рівною 1010 Дж/кг·К);

$T_0$  – початкова температура, К;

$k_H$  – коефіцієнт, що враховує негерметичність приміщення та неадіабатичність процесу горіння. Допускається  $k_H$  рівним 3;

$Z$  – коефіцієнт участі зваженої пилу у вибуху розраховується за формулою:

$$Z = 0,5 \cdot F$$

$F$  – масова частка частинок пилу розміром менш критичного, з перевищенням якого аерозоль стає вибухобезпечним, тобто нездатним поширювати полум'я. За відсутності можливості отримання відомості для розрахунку величини  $Z$  допускається приймати  $Z = 0,5$ .

#### *Контрольні питання до теми 6.4*

1. Чому розрахунок тиску вибуху вибухових речовин відрізняється від розрахунку тиску вибуху газоповітряних сумішей?

2. За яким механізмом відбувається процес вибухового перетворення?

3. Як проводиться розрахунок тиску вибуху вибухових речовин?

4. Чим пояснюється потужність вибуху вибухових речовин?

5. Які методи розрахунку температури вибуху вибухових речовин застосовуються?

6. Які методи розрахунку тиску вибуху газоповітряної суміші в приміщенні застосовуються?

7. Які основні характеристики має енергія вибуху?

8. Що таке тротиловий еквівалент і як він розраховується?

9. У чому полягає сутність методів розрахунку бризантності та фугасності вибухових речовин?

10. Як пояснюється залежність швидкості горіння пилоповітряних сумішей від діаметру частинок?

11. Чому максимальна швидкість горіння пилоповітряних сумішей спостерігається при концентраціях, вищих за стехіометричні.

#### *Література для поглибленого вивчення матеріалу даної теми*

1. Штетбахер А. Пороха и взрывчатые вещества. Пер. с нем., М.: ОНТИ, 1936. – 620 с.

2. Паскаль П. Взрывчатые вещества, пороха, боевые газы. Пер. с англ. Л.: Госхимтехиздат, 1932. – 224 с.

3. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. Пер. с англ. М.: Мир, 1968. – 592 с.

## **РОЗДІЛ 7. ЗАПОБІГАННЯ ГОРІННЮ І ВИБУХУ ТА ПРИПИНЕННЯ ГОРІННЯ**

### **Тема 7.1. Теплова теорія згасання та граничні явища при пожежі та вибуху**

#### **7.1.1. Припинення горіння та попередження вибуху як вилучення однієї зі складових горіння і граничні параметри процесів горіння та вибуху**

Щоб загасити чи попередити пожежу або вибух, треба створити такі умови, коли реакція, яка лежить в основі цих процесів, не буде мати змоги у даній точці і в сукупності таких точок проходити з помітною швидкістю. Треба, щоб межі реакції за всіма складовими, необхідними для її реалізації, були меншими якогось граничного значення. Ці складові для пожежі звичайно представляють у вигляді класичного трикутника пожежі: горючий матеріал – окисник – джерело запалювання. Для вибуху, в залежності від типу вибуху речовини, це може бути або той же трикутник, або (для вибухівки, яка має окисник в своєму складі, чи взагалі не потребує окисника) трикутник перетворюється на необхідність двох складових – вибухового матеріалу і джерела ініціювання вибуху. Схема передбачає, що досить вирізати одну з складових, як горіння або вибух стануть неможливими. Отже, для припинення або попередження горіння досить вилучити з процесу горючий матеріал, окисник або джерело запалювання. Для попередження вибуху – вилучити горючий матеріал, або ініціатор вибуху.

Найпростішим є вилучення горючого або вибухового матеріалу. При попередженні горіння з метою перетворення горючого матеріалу в негорючий застосовують різні просочувальні розчини.

При гасінні пожеж на технологічних установках або на газо- та нафтопроводах горючий матеріал відсікають від зони горіння, перекривши відповідний вентиль. При пожежах в місцях зберігання автотранспорту евакуюють цей транспорт із зони горіння. При пожежах у залізничних ешелонах відчіплюють від потягу, що горить, вагони, до яких пожежа ще не добралася. При горінні твердих матеріалів за допомогою багрів витягають із зони горіння, те, що можна витягнути, або обмежують зону горіння, не дозволяючи пожежі поширюватися.

І, зрозуміло, при пожежі якомога далі від зони горіння відносять ємності, ящики і т.п. з вибуховими речовинами.

Вилучення із процесів горіння окисника досягають ізоляцією осередку горіння від оточуючого середовища, накриваючи зону

горіння шаром землі, кошмою, азбестовою ковдрою або шаром пожежної піни.

Універсальним і для попередження горіння та вибуху і для припинення горіння, яке вже почалося, є вилучення джерела запалювання. Джерелом запалювання при розвитку пожежі є саме горіння: полум'я, тепловипромінювання, розпечені продукти горіння. Отже, універсальним для видалення джерела запалювання є видалення факелу полум'я та осередку тління.

Для попередження поширення горіння застосовують різного типу вогнеперешкоджувачі. Видалити факел полум'я на газовому та газонафтовому фонтані іноді вдається відривом його вибухом, який на деякий час відносить від осередку горіння горючу суміш, залишаючи тільки горючу речовину з концентрацією, більшою ніж ВКМПП.

У всіх випадках видалення однієї з трьох складових процесу горіння достатнім є зменшення її до певного значення. При цьому кожна складова характеризується певними параметрами.

Для видалення горючого матеріалу головний з них – концентраційні межі поширення полум'я. При виході за межі НКМПП або ВКМПП, енергія, яка необхідна для підпалювання такої суміші, стає нескінченно великою і загорання стає неможливим. Бракує або горючого матеріалу або окисника. При концентрації кисню в повітрі, меншій за 10-15 %, суміш вуглеводнів з таким повітрям до горіння не здатна.

Межі горіння за тиском прямо пов'язані з межами горіння за концентраціями. Чим менший тиск, тим менша концентрація обох компонентів. При залишковому тиску в 0,5 атм по суміші повітря з деякими з вуглеводнів полум'я не поширюється. А при залишковому тиску в 0,1 атм практично любий з вуглеводнів при будь-якій концентрації горіти не буде. Верхньої ж межі затухання за тиском не існує.

Такий параметр як критична енергія запалювання залежить у першу чергу від природи горючого матеріалу. Займання стехіометричних сумішей вуглеводнів із повітрям можливе при  $E_{кр.} \geq 0,1$  мДж, а сумішей водню з повітрям – при  $E_{кр.} \geq 0,01$  мДж. При запалюванні, якщо потужність зовнішнього джерела запалювання менша, ніж критична енергія запалювання, загорання не відбудеться. При поширенні полум'я факел здебільшого має дуже велику потужність, але якщо співвідношення концентрацій горючого газу й окисника дуже близьке до НКМПП або до ВКМПП, потрібна занадто велика енергія запалювання і така суміш не підпалюється навіть факелом.

Швидкість поширення полум'я і швидкість вигорання матеріалу верхніх граничних меж не мають. Чим більші ці швидкості, тим

швидше поширюється пожежа. Нижня межа швидкості поширення полум'я по газоповітряних сумішах складає 0,02-0,04 м/с. Нижня межа масової швидкості вигорання складає 0,003-0,005 кг/м<sup>2</sup>·с. При менших швидкостях поширення полум'я або вигорання горіння припиняється.

Не мають верхніх граничних меж і такі параметри як теплота згорання і температура горіння. Чим вони більші, тим швидше поширюється пожежа. Нижче значення для теплоти горіння складає приблизно 1830 кДж/м<sup>3</sup> горючої газоподібної суміші. Нижче значення для температури горіння складає приблизно 1000 °С, або 1300 К.

Треба відмітити, що кожен з факторів і параметрів пожежі впливає на інші. Чим більша питома теплота згорання, тим менша для загорання потрібна критична енергія запалювання. Чим ближче співвідношення концентрацій горючої речовини і окисника до стехіометричного, тим більшими будуть і швидкість поширення полум'я, і швидкість вигорання, і температура горіння.

#### *Висновок із питання 7.1.1*

Припинити горіння можна, знизивши до мінімального значення одну з трьох складових процесу горіння: горючий матеріал, окисник або джерело запалювання. Найголовніші з параметрів, які треба знижувати є концентрація горючого та окисника і температура.

#### **7.1.2. Теплова теорія затухання**

Щоб загасити пожежу треба припинити горіння. Механізм припинення горіння пояснюють теорії затухання. Найбільш розробленою є теплова теорія, яку пов'язують з Я.Б. Зельдовичем. Ця теорія виходить з того, що порушення умов теплової рівноваги в зоні хімічної реакції перериває на певний час протікання реакції. Виділення теплоти на цей час припиняється і швидкість реакції падає до мінімальної. Це викликає подальше падіння кількості тепла, що виділяється. Кількість тепла, що відводиться, починає переважати і для розриву існуючих валентних зв'язків енергії вже не вистачає. Температура в зоні горіння падає і горіння припиняється.

Згідно теплової теорії, горіння припиняється коли температура знизиться до деякого критичного значення  $T_{кр} = T_{пол} - \Delta T$ . Я.Б. Зельдович склав систему рівнянь, які враховували залежність швидкості вигорання від температуропровідності горючої суміші, тепловитрат у зоні підігріву і тепловитрат із зони горіння в напрямку продуктів горіння, які поступово остигають  $l = f(t\text{-пров.}, Q_{взг}, Q_{впг})$ . Було запропоновано розглядати два температурні рівні: теоретична (адіабатична) температура ( $T_{теор.}$ ), тобто температура, яка досягалася б при відсутності витрат; і «максимальна» температура



( $T_{\text{макс}}$ ), тобто температура, при якій горіння обов'язково буде поширюватися, навіть з урахуванням всіх тепловитрат. При температурі, нижчій  $T_{\text{макс}}$ , полум'я може згаснути; при температурі, вищій  $T_{\text{макс}}$ , воно згаснути не може.

Розв'язавши ці рівняння, Я.Б. Зельдович знайшов межу режиму рівномірного поширення полум'я як різницю між теоретичною і максимальною температурою:

$$\Delta T = T_{\text{теор}} - T_{\text{макс}} = \frac{R \cdot T_{\text{теор}}^2}{E},$$

звідки

$$T_{\text{макс}} = T_{\text{теор}} - \frac{R \cdot T_{\text{теор}}^2}{E}.$$

Для більшості видів горючих матеріалів теоретична (адіабатична) температура полум'я ( $T_{\text{теор}}$ ) складає 2000-2600 К, у середньому 2300 К. Енергія активації, навіть для найшвидшої з можливих реакцій горіння, не менша  $E \geq 35000$  Дж/моль. Універсальна газова стала  $R \approx 8,3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ .

Після підстановки перелічених значень у вираз для  $T_{\text{макс}}$  Я.Б. Зельдович отримав значення температури, при якій полум'я не може згаснути:

$$T_{\text{макс}} = 2300 - \frac{8,3 \cdot 5290000}{35000} \approx 1250 \text{ К.}$$

Енергія активації реакції горіння більшості реальних горючих речовин має значення 50-60, кДж/моль, в середньому 55000 Дж/моль.

Отже,

$$\Delta T = \frac{8,3 \cdot 5290000}{55000} \approx 800 \text{ К.}$$

Тобто орієнтовна температура реальної пожежі більшості горючих речовин повинна складати:

$$2300 - 800 = 1500 \text{ К}$$

Як показують виміри температури факелу дифузійного полум'я, вона дійсно знаходиться в районі 1200–1250 °С.

Отже, виходячи з теплової теорії, щоб загасити пожежу треба знизити температуру в зоні горіння з 1500 К (1200–1300 °С) до 1250 К (1000 °С) і нижче. Температуру можна знизити, зсунувши баланс тепла у зоні горіння, так, щоб відвід тепла перевищував тепловиділення.

#### *Висновок із питання 7.1.2*

Згідно із тепловою теорією згасання, для того, щоб припинити горіння, треба порушити у зоні горіння теплову рівновагу, зробити так, щоб тепла відводилося більше, ніж його виділяє реакція горіння. Критерієм припинення горіння є зниження в зоні горіння температури до критичного значення, яке в реальній пожежі становить 1000 °С.

### **7.1.3. Розрахунок граничних параметрів горіння**

Знизити температуру в зоні горіння можна, або зменшивши тепловиділення, або збільшивши тепловідвід. Граничне значення тепловиділення залежить від граничних параметрів горіння: концентраційних меж поширення полум'я; меж горіння за тиском; критичної енергії запалювання; швидкості поширення полум'я по поверхні; швидкості вигорання горючого матеріалу; теплоти згорання; температури горіння. Ці параметри залежать від природи горючої речовини, від зовнішніх умов та один від одного.

Визначити параметри горіння можна або експериментально, або розрахунком. Для конкретної пожежі експериментальний метод дає більш точні значення. Але цей метод трудомісткий, вимагає складного обладнання і не завжди можливий. Розрахунок за теоретично обґрунтованими або емпіричними формулами значно простіший і в більшості випадків дає значення з точністю, достатньою для практичного використання.

Концентраційні межі поширення полум'я по органічних речовинах обчислюють за апроксимаційною формулою:

$$\varphi_n = \frac{100}{a \cdot \beta + b} ,$$

де  $\varphi_n$  – стехіометричний коефіцієнт, який показує кількість молів кисню, необхідну для спалювання одного молу горючої речовини;

а та b – емпіричні константи, які наводяться в довідниках та підручниках окремо для НКМПП та ВКМПП.

Для газоподібних речовин існують тільки концентраційні межі поширення полум'я. Для рідин за КМПП і співвідношенням  $P = \frac{\varphi \cdot P_{заг}}{100}$

знаходять парціальний тиск пари даної речовини в повітрі, а потім температури, при яких насичена пара даної рідини досягає такого тиску, тобто температурні межі поширення полум'я.

Швидкість поширення полум'я по поверхні твердих речовин від концентрації не залежить і розрахунок її не має сенсу. Для пилеподібних матеріалів ВКМПП настільки велика, що практично в такій концентрації в повітрі вони не бувають, тому для аерозолів визначають тільки НКМПП. При цьому можна застосовувати ту саму формулу, що й для газів і рідин:

$$(\varphi_n^o = \frac{100}{a \cdot \beta + b}),$$

а можна іншу емпіричну формулу:

$$\varphi_n^o = \frac{100}{1 + 2,458 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta H_p + 9,134C + 2,612H - 0,522O - 0,494N - 3,057Cl}.$$

У формулі:

$\Delta H_p$  – теплота утворення речовини, з якої складається пил, кДж/моль;

C, H, O, N, Cl – кількість атомів карбону, гідрогену, кисню, нітрогену, хлору в молекулі цієї речовини.

Тиск при реальних пожежах практично не змінюється і межі горіння за тиском визначають тільки в окремих випадках, при роботі в боксах з підвищеним тиском, або з розрідженням. Зниження тиску веде для всіх сумішей до збільшення НКМПП і зниження ВКМПП. При певному розрідженні між ВКМПП та НКМПП досягається різниця у 0 % концентрації горючої речовини, при такому розрідженні суміш горіти не здатна.

Критичну енергію запалювання необхідно брати до уваги при роботі з газами, парами рідин та аерозолями, тобто там, де освітлювальна та інша техніка може стати причиною вибуху. Розрахункові методи визначення цього параметру базуються на зв'язку його з нормальною швидкістю горіння. Найбільш точною є методика, яка максимально враховує фізико-хімічні властивості горючої суміші. Розрахунок проводиться за формулою:

$$Q = \frac{\lambda_z^3 \cdot T^2 (T_z - T_n)}{u_n^3 \cdot m_0^2 \cdot -p^2},$$

де:  $\lambda_T$  – теплопровідність продуктів горіння при температурі горіння, Вт/м·кал;

$u_H$  – нормальна швидкість поширення полум'я при горінні даної суміші, м/с;

$P_0$  – початковий тиск суміші, Па.

Менш точними, але більш простими є методики, що пов'язують критичну енергію запалювання з нормальною швидкістю горіння і з критичним гасильним діаметром, що вимагає попередніх відомостей про ці параметри. У першому випадку найчастіше застосовують порівняння нормальної швидкості горіння для даної суміші із швидкістю горіння н-бутану, для якого критична енергія запалювання відома і складає 0,036 мДж:

$$E_{кр} = \frac{0,036}{(u_H)^2}$$

У другому випадку користуються формулою:

$$E_{кр} = 0,01 d_{кр}^{2,5}.$$

Критичний гасильний діаметр є базовим параметром горючої суміші і при конструюванні вогнеперешкоджувачів. Цей параметр визначає мінімальний діаметр умовного отвору, крізь який полум'я по горючій суміші з одного боку металевої сітки деякий час (поки сітка не розжарилася) не може перейти на інший бік. У більшості випадків критичний гасильний діаметр знаходять експериментальним шляхом. При необхідності його розраховують, використовуючи критерій  $Re$  (Пекле):

$$Re_{кр} = \frac{u_H \cdot d_{кр} \cdot c \cdot P}{\lambda \cdot R \cdot T_0}.$$

де  $R$  – газова стала, дм<sup>3</sup>/атм·моль;

$T_0$  – температура газової суміші, К;

$\lambda$  – теплопровідність суміші, кал/м·с·К;

$c$  – теплоємність суміші, кал/моль·К;

$u_H$  – нормальна швидкість поширення полум'я, м/с;

$P$  – тиск, атм.;

$d_{кр}$  – критичний гасильний діаметр, мм.

$Re_{кр}$  для сумішей вуглеводнів із повітрям в при застосуванні таких одиниць виміру в середньому дорівнює 62, тому:

$$d_{кр} = \frac{62 \cdot R \cdot T_c \cdot \lambda_c}{u_H \cdot c_p \cdot P_0}.$$

Головні теплові характеристики пожежі пов'язані з теплотою згорання горючого матеріалу та температурою горіння. Теплоту згорання для індивідуальних речовин розраховують, користуючись законом Гесса, за теплотами утворення вихідних речовин і теплотами утворення продуктів згорання:

$$\Delta H_{\Gamma} = \Sigma H_{\text{п.г.}} - \Sigma H_{\text{р.г.}}$$

де:  $\Delta H_{\Gamma}$  – теплота реакції горіння (або, якщо з протилежним знаком, тепловий ефект реакції);

$\Sigma H_{\text{п.г.}}$  – сума теплот утворення продуктів реакції;

$\Sigma H_{\text{р.г.}}$  – сума теплот утворення вихідних горючих речовин.

Для матеріалів, які не можна відобразити хімічною формулою і для яких відомий кількісний хімічний склад, вищу теплоту згорання можна визначити за формулою:

$$Q_{\text{в}} = 339,4C + 1257H - 108,9(O+N-S) \text{ кДж/кг.}$$

В цій формулі C, H, O, N, S – масова відсоткова кількість у суміші відповідно карбону, гідрогену, кисню, нітрогену, сульфуру.

Формула для визначення нижчої теплоти згорання відрізняється від попередньої тим, що враховує теплоту випаровування води:

$$Q_{\text{н}} = 339,4C + 1257H - 108,9(O + N - S) - 25(9H + W) \text{ кДж/кг.}$$

Дійсну температуру пожежі визначають, вимірюючи її за допомогою різних приладів. Орієнтовно дійсну температуру можна оцінити в 60-70 % від температури калориметричної. Останню розраховують через тепловміст продуктів згорання, підбираючи за таблицями значення температури, при якому сума добуток кількостей даного газу (продукту згорання) на температуру горіння і теплоємність цього газу дорівнюють теплоті, що виділяється при спалюванні одного кг/моля, або одиниці маси даної речовини, даного матеріалу:

$$Q_{\Gamma} = V_{\text{п.г.}} \cdot C_{\text{рп}} \cdot T_{\Gamma}, \text{ у цій формулі:}$$

$V_{\text{п.г.}}$  = об'єм продуктів горіння;

$C_{\text{рп}}$  = середня об'ємна теплоємність продуктів згорання;

$T_{\Gamma}$  = температура горіння.

Швидкість поширення полум'я по поверхні і швидкість вигорання розрахунком не визначають. При необхідності їх визначають експериментальним шляхом.

### *Висновок із питання 7.1.3*

Граничні параметри горіння залежать переважно від двох факторів: від природи горючої речовини і від умов, що склалися в місці виникнення горіння. Точні значення кожного з цих параметрів

визначаються експериментально. Менш точно, але більш просто і оперативно вони можуть бути розраховані за теоретичними, емпіричними або апроксимаційними формулами, які відображають залежність параметрів горіння одне від одного та від природи речовини і зовнішніх умов.

#### *Висновок із теми 7.1*

Щоб загасити або попередити пожежу чи вибух, треба знизити до мінімального значення одну з трьох складових процесу горіння чи вибуху: горючий (вибухонебезпечний) матеріал, окисник або джерело запалювання (ініціатор вибуху). Це дасть змогу порушити у зоні горіння теплову рівновагу, зробити так, щоб тепла відводилося більше, ніж його виділяє реакція горіння.

Основним критерієм припинення горіння є зниження в зоні горіння температури до критичного значення, яке в реальній пожежі становить 1000 °С.

Дійсні параметри даної пожежі і їх граничні значення можна визначити експериментально, або розрахунком за теоретичними, емпіричними чи апроксимаційними формулами.

#### *Контрольні питання до теми 7.1*

1. Як виглядає класичний трикутник пожежі?
2. Які складові треба вилучити з трикутника, щоб загасити пожежу?
3. Як залежить загроза пожежі і вибуху від ВКМПП та НКМПП?
4. В яких випадках і для чого визначають критичну енергію запалювання?
5. В яких випадках і для чого визначають критичний гасильний діаметр?
6. Чим відрізняються вища і нижча теплота згорання?
7. Чим відрізняються калориметрична і дійсна температура горіння?

#### *Література для поглибленого вивчення матеріалу даної теми*

1. Абдурагимов И.М., Андросов А.С., Исаева Л.К., Крылов Е.В. Процессы горения: Учебное пособие. – М.: Высшая инженерно-техническая школа МВД СССР, 1984. – 268 с.
2. Абдурагимов И.М., Говоров В.Ю., Макаров В.Е. Физико-химические основы развития и тушения пожаров – М.: Высшая инженерная пожарно-техническая школа МВД СССР, 1980. – 256 с.
3. Зельдович Я.Б. Теория предела распространения тихого пламени //Журн. эксперимент. и теоретич. физики. – 1941. – Т.11. – Вып. 1. – С. 159-169.
4. Кимстач И.Ф., Девлишев П.П., Евтюшкин Н.М. Пожарная тактика. – М.: Стройиздат, 1984. – 590 с.

## **Тема 7.2. Способи запобігання горінню і вибуху та способи припинення горіння. Вогнегасні речовини**

### **7.2.1. Способи попередження горіння і вибуху та способи припинення горіння**

Пожежу і вибух дешевше попередити, ніж гасити пожежу та ліквідувати наслідки пожежі чи вибуху, отже профілактичні засоби повинні бути пріоритетними. Для здійснення ж профілактики необхідно знати властивості даної горючої чи вибухонебезпечної системи і про умови, що сприяють горінню чи вибуху в ній. Це означає, що треба попередньо визначити температуру самозагорання системи, температуру її вимушеного запалювання, критичну для неї потужність джерела запалювання, нижню та верхню концентраційні межі поширення по цій системі полум'я. Відповідно, треба слідкувати за тим, щоб не перевищувалися температура самозагорання і температура вимушеного запалювання системи. Періодично перевіряти цілісність вибухозахисного обладнання в електромережах. В технологічних процесах з використанням горючих рідин перевіряти, чи нагрів технологічних поверхонь не перевищує допустиму температуру нагріву, тобто 0,8 від значення температури самозаймання даної рідини. В приміщеннях, в яких можливим є знаходження горючих газів чи горючих рідин, перевіряти концентрацію їх у повітрі, яка повинна бути меншою за НКМПП  $\times K_6$ . У технологічних же апаратах, трубопроводах і т.п. ця концентрація бути більшою за ВКМПП, точніше в цих ємностях не повинно бути кисню у концентраціях, при яких по даній суміші можливе поширення полум'я. На складах і в інших місцях зберігання горючих і вибухонебезпечних матеріалів перевіряти, чи не зберігаються разом горючі матеріали і окисники, вибухонебезпечні матеріали і можливі ініціатори чи каталізатори їх вибуху. Щодо вогнеперешкоджувачів, то необхідно перевіряти їх справність і відповідність даним умовам, тобто, чи не більший діаметр за критичний для даної суміші гасильний діаметр.

Профілактичні заходи однак спрацьовують не завжди. Як показує світовий досвід, і пожежі, і вибухи, на жаль, відбуваються достатньо часто. І, якщо після вибуху лишається лише мінімізувати його наслідки, то пожежу можна і треба гасити. Для цього треба вилучити один з трьох факторів, які сприяють її поширенню: горючий матеріал, окисник або джерело запалювання. Видалення горючого матеріалу для більшості гасіння реальних пожеж великого значення не має.

Більш важливими є методи, пов'язані із зниженням концентрації окисника, або зниженням інтенсивності джерела запалювання.

Джерелом запалювання на пожежі є полум'я, яке передає енергію наступним ділянцям горючого матеріалу за фізико-хімічними механізмами випромінювання, конвекції, постачання активних частинок (радикалів та йонів), або прямої теплопередачі. Отже, щоб запобігти поширенню пожежі і ліквідувати її, треба знизити до критичного значення кожен із цих видів передачі енергії.

За великим рахунком усі шляхи передачі енергії на пожежі в найбільшій мірі залежать від температури. Чим вона вища, тим більше енергії передається за кожним із механізмів. Зниження температури до температури згасання веде до зменшення передачі енергії за кожним з фізико-хімічних механізмів. Знизити температуру горіння можна або зменшивши тепловиділення в зоні горіння або збільшивши тепловідвід із цієї зони. Перше досягається зниженням концентрації реагуючих речовин або хімічним гальмуванням реакції. Друге досягається охолодженням зони горіння, або речовин, що горять.

#### *Висновок із питання 7.2.1*

Найбільш дешевими і надійними засобами уникнення втрат від пожежі і вибуху є засоби профілактичні, спрямовані на унеможливлення реалізації на даному об'єкті хімічного процесу горіння або процесів, які ведуть до вибуху. Якщо ж пожежа виникла, необхідно вживати заходи для попередження її поширення і для її ліквідації. І те і друге досягається зниженням до критичного значення температури горіння. Для цього застосовують охолодження зони горіння або речовин, що горять, розведення горючої суміші інертними речовинами, ізоляцію зони горіння від горючих парів та (або) від окисника, хімічне гальмування реакції горіння.

#### **7.2.2. Вогнегасні речовини і їх класифікація**

Ліквідацію, або, точніше, зниження до критичного значення кожного з видів передачі енергії доцільніше усього проводити з допомогою вогнегасних речовин. В ДСТУ 2272:2006 як вогнегасна речовина розглядаються речовина або однорідна суміш, за своїми фізико-хімічними властивостями придатна для застосування в технічних засобах задля припинення горіння. Визначення з хімічної точки зору не зовсім точне, так як речовина за визначенням повинна мати індивідуальну хімічну формулу, а суміш речовин речовиною називати не можна. Але саме така назва історично прижилася до засобів, які безпосередньо вводяться до зони горіння і створюють умови для припинення цього горіння. Класифікують вогнегасні речовини за двома ознаками: за агрегатним станом і за фізико-хімічним механізмом дії. За агрегатним станом розрізняють газоподібні, рідкі і тверді вогнегасні речовини.



До газоподібних відносяться: азот, аргон, карбон діоксид, а також відпрацьовані гази двигунів, найчастіше списаних двигунів літаків

До рідких – вода і її розчини, а також хімічна і повітряно-механічна піна.

Тверді вогнегасні речовини – це природні сипучі матеріали (пісок, глина, земля), а також спеціальні порошкові суміші (ПС). До твердих можна віднести і снігоподібну вуглекислоту – заморожений до (-78,5) °С карбон діоксид.

Класифікація вогнегасних речовин за фізико-хімічним механізмом до деякої міри умовна, бо кожна з таких речовин у певній мірі проявляє усі чотири ефекти – і охолодження, і розведення, і ізоляції, і хімічного інгібування. Але, як правило, один з ефектів для кожної речовини виражений набагато виразніше ніж інші. За цією ознакою, речовини і відносять до того чи іншого виду:

- ті, що охолоджують зону реакції або горючі речовини (здебільшого вода і її розчини);
- ті, що розводять речовини у зоні реакції горіння (інертні гази, відпрацьовані гази, водяний пар і ін.);
- ті, що ізолюють речовини (горючі або окисники) від зони горіння (хімічна і повітряно-механічна піна, негорючі сипучі матеріали, листові матеріали і т.п.);
- ті, що гальмують реакцію горіння, хімічно дезактивуючи активні радикали і йони (хладони, вогнегасні порошки і т. п.).

#### *Висновок із питання 7.2.2*

Найефективнішим методом гасіння пожежі є застосування вогнегасних речовин. Як вогнегасна речовина розглядаються речовина або однорідна суміш, за своїми фізико-хімічними властивостями придатна для застосування в технічних засобах задля припинення горіння. Класифікують вогнегасні речовини за агрегатним станом і за найбільш вираженим для даного засобу фізико-хімічним механізмом дії.

#### *Висновок із теми 7.2*

Найбільш дешевими і надійними засобами уникнення втрат від пожежі і вибуху є засоби профілактичні, спрямовані на унеможливлення реалізації на даному об'єкті хімічного процесу горіння або процесів, які ведуть до вибуху. Для гасіння пожежі, що виникла, треба знизити до критичного значення температуру горіння. Найефективнішим методом зниження температури горіння є застосування вогнегасних речовин, тобто речовин або однорідних

сумішей, за своїми фізико-хімічними властивостями придатних для застосування в технічних засобах задля припинення горіння.

*Контрольні питання до теми 7.2*

1. Які показники треба контролювати при здійсненні заходів профілактики пожежі і вибуху?
2. Якою є допустима температура нагріву технологічних поверхонь?
3. Якою є допустима концентрація горючих газів та парів у технологічних приміщеннях?
4. Які речовини не можна зберігати разом?
5. Що таке критичний гасильний діаметр і де це поняття застосовується?
6. Які речовини розглядаються як вогнегасні?
7. Як класифікують вогнегасні речовини?

*Література для поглибленого вивчення матеріалу даної теми*

1. Абдурагимов И.М., Андросов А.С., Исаева Л.К., Крылов Е.В. Процессы горения: Учебное пособие. – М.: Высшая инженерно-техническая школа МВД СССР, 1984. – 268 с.
2. Абдурагимов И.М., Говоров В.Ю., Макаров В.Е. Физико-химические основы развития и тушения пожаров – М.: Высшая инженерная пожарно-техническая школа МВД СССР, 1980. – 256 с.
3. Баратов А.Н., Иванов Е.Н. Пожаротушение на предприятиях химической и нефтеперерабатывающей промышленности – М.: Химия, 1979. – 368 с.
4. Баратов А.Н. и др. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочное издание. – М.: Химия, книга первая, 1990. – 496 с.
5. Баратов А.Н. и др. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочное издание. – М.: Химия, книга вторая, 1990. – 384 с.
6. Шрайбер Г., Порст П. Огнетушащие средства – М.: Стройиздат, 1975. – 240 с.
7. Кимстач И.Ф., Девлишев П.П., Евтюшкин Н.М. Пожарная тактика - М.: Стройиздат, 1984. – 590 с.
8. Г.І. Єлагін, М.Г. Шкарабура, М.А. Кришталь, О.М. Тищенко. Основи теорії розвитку та припинення горіння. – Черкаси 2001 – 447 с.

### Тема 7.3. Охолоджуючі вогнегасні речовини

Єдиним методом підвищення тепловідводу від зони горіння є її охолодження. Подавати охолоджуючі вогнегасні речовини необхідно безпосередньо в зону горіння. Охолодження горючої речовини і повітря має допоміжне значення. Дія окисника від температури практично не залежить, так як зміна з температурою тепловмісту повітря або горючих газів на порядки менша від теплового ефекту реакції горіння.

Деякий сенс має охолодження рідин і поверхні твердих матеріалів. Зниження температури викликає зниження тиску пари насиченої рідини і, відповідно, зниження концентрації парів у повітрі. Охолодження рідини до температури, нижчої НТМПП викликає зниження концентрації горючих парів до значення, меншого, ніж НКМПП, і згасання полум'я. В твердих матеріалах із зниженням температури зменшується їх піроліз, або плавлення і випаровування, що також веде до зниження концентрації горючого матеріалу у зоні горіння.

Найбільш універсальним охолоджуючим засобом є вода. Теплота її випаровування складає 2236 кДж/кг, а теплоємність – 4,187 кДж/кг·град. Має значення при застосуванні води і ефект розведення. 1 кг рідкої води займає об'єм 1 л, а 1 кг водяної пари – 1700 л. Деякий ефект має і інгібуюча дія води, здатність реагувати з активними частинками горіння Н, СН<sub>3</sub> і ін., з утворенням менш активних комплексів Н<sub>3</sub>О· і т.п.

Здебільшого фізико-хімічний механізм припинення горіння водою пояснюється зниженням в осередку горіння температури до такої, при якій подальше поширення полум'я стає неможливим, тобто до 600-700 °С.

Великим плюсом є поширеність води і її відносна інертність.

Джерелом водопостачання можуть бути море, ріка, озеро, спеціальне пожежне водоймище, свердловина і т.п. Присутність у воді природних домішок на вогнегасячу її здатність впливає мало. Основною сіллю, яка присутня у воді практично будь-якого походження, є натрій хлорид. У прісних водах вміст цієї солі не перевищує 0,5 %, у морській воді її більше, до 3,0 – 3,5 %. Крім натрій хлориду, поширеними компонентами є хлориди, броміди і сульфати кальцію та магнію. На здатність води гасити полум'я ці солі практично не впливають. Тим не менше, краще користуватися водою з невеликим вмістом солей, так як останні викликають корозію обладнання.

Реагує вода з невеликою кількістю речовин, які в звичайній практиці зустрічаються рідко: лужними металами, їх гідридами та карбідами, елементоорганічними сполуками.

Таким чином до переваг води відносяться:

- дуже велика теплота випаровування і значна теплоємність, які забезпечують ефективність і швидкість відводу тепла;
- широка поширеність і невелика вартість;
- невибагливість і безпечність при транспортуванні, зберіганні і застосуванні;
- можливість використання у вигляді струменя, який подається до зони горіння з відстані, що не є небезпечною для персоналу;
- задовільна проникаюча здатність;
- можливість за допомогою насосів великого тиску використання для руйнування певних конструкцій з метою забезпечення доступу до осередку горіння.

Має вода і недоліки:

- рідкі, нерозчинні у воді сполуки з малою густиною, плавають на її поверхні, в результаті чого зона горіння опиняється над водою, та ще й розноситься нею на прилеглі території;
- з деякими речовинами вода може реагувати з виділенням горючих газів (лужні метали, карбід кальцію і ін.), або при змішуванні виділяти велику кількість тепла (сульфатна кислота і ін.);
- температура застигання води 0 °С і зимою вона може утворювати в пожежних рукавах і в насосах пробки;
- при цьому об'єм льодяних пробок більший за об'єм рідкої води на 9 %, і тиск, який розвивається, руйнує і пожежні рукави і насоси;
- потужний струмінь води може завдавати будівлям, приміщенням і цінному майну збитків у значних розмірах;
- поглинання води пористими матеріалами (деревина, папір і ін.) робить їх дуже важкими, що може привести до небезпечного обвалу перекриття безпосередньо при гасінні пожежі.

Воду не можна використовувати для гасіння пожеж з горінням:

- легких металів, які при реакції з нею виділяють вибухонебезпечний водень;
- карбідів металів, які з водою утворюють також небезпечний ацетилен;
- металоорганічних сполук, які в цьому випадку дають метан і інші вуглеводні;
- розпечених до білого кольору металів і вугілля, оскільки при температурі, більшій за 1700 °С, вода розкладається на водень і кисень, суміш яких є вибухонебезпечною.

Обережно слід використовувати воду для гасіння пожеж:

- рідин нерозчинних у воді і легших за неї, так як відшаровуючись на поверхні води, вони разносяться нею, поширюючи пожежу, в цьому випадку можливе використання лише

тонкорозпиленої води, яка відразу випаровується, охолоджуючи поверхню рідини;

- дуже подрібнених горючих матеріалів, оскільки потужний струмінь піднімає такий матеріал і змішує його з повітрям, утворюючи вибухонебезпечний аерозоль, в цьому випадку теж можливе використання лише тонкорозпиленої води;

- тліючих великих мас у закритих приміщеннях, так як великий запас тепла таких мас викликає раптове перетворення великої кількості води на пар, що у закритому приміщенні може викликати раптове збільшення тиску і вибух;

- горючих рідин у резервуарах, особливо коли рівень рідини має помітну відстань від верхнього краю, тут також утворюється велика кількість водяного пару, яка в просторі, обмеженому стінками резервуару, викликає підвищення тиску і може розвалити резервуар.

Ну і особливо обережним треба бути при гасінні пожеж в місцях з електронапругою. Якщо є підозра на наявність на об'єкті електропостачання, краще за все знеструмити об'єкт, виявивши вхідний вимикач або перебивши вхідний кабель сокирою з довгою ізольованою рукояткою. У дуже рідких випадках, при неможливості знеструмлення, пожежі гасять водою і під напругою. Тут треба враховувати, що електричний опір струменю води тим більший, чим менший його діаметр і чим більша довжина. Отже, чим більший діаметр насадку, тим більшою повинна бути відстань, з якої в такому випадку можна подавати воду. При напрузі у 110 вольт, застосовуючи насадок діаметром у 7 мм, гасити пожежу водою можна приблизно з відстані у 0,5 м; якщо ж застосовується насадок у 30 мм, відстань повинна бути не меншою 2 м. При напрузі у 220 в, ці відстані збільшуються відповідно до 0,6 м і 2,6 м; а при напрузі у 6000 в (6 кв) – до 2,5 і 12 м. І, зрозуміло, у будь-якому випадку ствол має бути заземленим.

Недоліки застосування чистої води можна компенсувати добавками до неї.

Деякі поверхні погано змочуються водою, чиста вода не затримується на таких поверхнях і не проходить крізь них. Для усунення цього недоліку до води додають змочувачі, поверхнево-активні речовини, які знижують поверхневий натяг води і дозволяють їй затримуватися на жирних поверхнях, поверхнях пилу і т. ін.. Найпростіші змочувачі – мило, пральні порошки і пральні пасти. В пожежній практиці здебільшого використовують полімерні нейоногенні сполуки, переважно поліетиленгліколі.

Воду зі змочувачем треба подавати безпосередньо на поверхню. При подачі у полум'я додавання змочувача не має сенсу. Звичайна концентрація змочувача – 0,5 – 5 %.

Можливість застосування води для гасіння пожеж зимою можна забезпечити знизивши температуру її застигання. З цією метою у воді розчиняють неорганічні солі, або органічні речовини. З солей найчастіше використовують відносно недорогі калій карбонат (поташ  $K_2CO_3$ ), магній хлорид ( $MgCl_2$ ), кальцій хлорид ( $CaCl_2$ ). З органічних речовин – технічний етиловий спирт та етиленгліколь (1,2 – етандіол,  $HOCH_2CH_2OH$ ).

Температура застигання таких розчинів залежить від природи добавки і її кількості.

40 %-й розчин поташу ( $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ ) має точку застигання  $(-36,5)^\circ C$ .

Розчини натрій хлориду (харчової солі,  $NaCl$ ) застигають при температурах:  $(-2)^\circ C$  для 3 %-го розчину;  $(-3)^\circ C$  для 5 %-го розчину;  $(-4)^\circ C$  для 7 %-го розчину і  $(-21)^\circ C$  для 22 %-го розчину.

Розчини кальцій хлориду ( $CaCl_2$ ) - при температурах:  $(-2)^\circ C$  для 5 %-го розчину.

Температура застигання сумішей води з етиловим спиртом:

- $4^\circ C$  для 10 %- го вмісту спирту;
- $8^\circ C$  для 17 %- го;
- $25^\circ C$  для 36 %- го;
- $30^\circ C$  для 40 %- го;
- $37^\circ C$  для 50 %- го;
- $49^\circ C$  для 60 %- го.

Температура застигання сумішей води з етиленгліколем:

- $4^\circ C$  для 10 %-го вмісту;
- $10^\circ C$  для 26 %-го;
- $20^\circ C$  для 36 %-го;
- $30^\circ C$  для 46 %-го;
- $40^\circ C$  для 53 %-го;
- $50^\circ C$  для 58 %-го.

Крім підвищення морозостійкості води, розчинення у ній солей збільшує і інгібуючу здатність, так як ці солі, при взаємодії з активними частинками горіння, утворюють ще менш активні частинки ніж комплекс  $H_2O$ . Розчинення невеликих кількостей солей (1 – 5 %) викликає зниження часу гасіння пожежі у два – три рази.

Крім позитивного ефекту, розчинення у воді солей, нейоногенних речовин та антифризів має і негативні наслідки. Їх використання збільшує вартість вогнегасної речовини сприяє корозії емностей та обладнання.

Сама вода теж викликає корозію. Для боротьби з корозією використовують два методи: захист поверхні металевих частин (покриття її емаллю, гумою і т. п.), або додавання до розчинів антикорозійних речовин, інгібіторів корозії. Останні обирають або з

придатних неорганічних солей (фосфорнокислих, вуглекислих, кремнекислих, хромовокислих, азотистоких), або серед певних органічних речовин (аміни, танін, бензоат натрію і т.п.). Оптимальний вміст таких інгібіторів у розчині – 2 г/л). Збільшення ж їх концентрації може навпаки прискорити корозію.

### *Висновок із теми 7.3*

Найпоширенішими охолоджуючими вогнегасними речовинами є вода і водні розчини речовин, які підвищують ефективність її використання. Крім охолоджуючої дії і сама вода і добавки до неї до деякої міри проявляють і ізолюючі, і флегматизуючі, і інгібуючі властивості.

### *Контрольні питання до теми 7.3*

1. Чим пояснюється ефективність застосування води як охолоджуючого засобу?
2. Які переваги і які недоліки має вода перед іншими вогнегасними речовинами?
3. В яку зону треба подавати воду при гасінні пожежі?
4. Горіння яких матеріалів не можна гасити водою і її розчинами?
5. На що треба звертати увагу при гасінні водою електричних мереж і приладів, що знаходяться під напругою?
6. З якою метою і які речовини використовуються у якості змочувачів, антифризів та інгібіторів корозії?

### *Література для поглибленого вивчення матеріалу даної теми*

1. Абдурагимов И.М., Андросов А.С., Исаева Л.К., Крылов Е.В. Процессы горения: Учебное пособие. – М.: Высшая инженерно-техническая школа МВД СССР, 1984. – 268 с.
2. Абдурагимов И.М., Говоров В.Ю., Макаров В.Е. Физико-химические основы развития и тушения пожаров – М.: Высшая инженерная пожарно-техническая школа МВД СССР, 1980. – 256 с.
3. Баратов А.Н., Иванов Е.Н. Пожаротушение на предприятиях химической и нефтеперерабатывающей промышленности – М.: Химия, 1979. – 368 с.
4. Баратов А.Н. и др. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочное издание. – М.: Химия, книга первая, 1990. – 496 с.
5. Баратов А.Н. и др. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочное издание. – М.: Химия, книга вторая, 1990. – 384 с.
6. Шрайбер Г., Порст П. Огнетушащие средства – М.: Стройиздат, 1975. – 240 с.
7. Кимстач И.Ф., Девлишев П.П., Евтюшкин Н.М. Пожарная тактика - М.: Стройиздат, 1984. – 590 с.

## Тема 7.4. Припинення горіння ізоляцією

### 7.4.1. Хімічні і повітряно-механічні піни

Щоб припинити доступ у зону горіння компонентів горючої суміші, треба ізолювати цю зону від джерел горючої речовини та (або) від окисника. Ізолюючі речовини – це речовини або матеріали, які створюють ізолюючий шар між зоною горіння і горючим матеріалом та (або) між зоною горіння і повітрям. Як ізолюючі вогнегасні матеріали застосовують землю, пісок, азбестові ковдри і ін. матеріали. Помітною ізолюючою дією володіють і інші тверді матеріали а також інертні гази. До деякої міри ізолюючу дію чинять також вода і її розчини. Але найбільш ефективними ізоляторами зони горіння і від парів горючих речовин і від повітря є пожежні піни.

Піни пожежного призначення поділяють на хімічні та повітряно-механічні.

Утворюються піни з водних розчинів піноутворювачів і вуглекислого газу або повітря. Вуглекислий газ, здебільшого, наповнює хімічні піни, а повітря – повітряно-механічні.

Хімічні піни одержують з двох розчинів чи розчину і порошку, або з двох порошоків у потоці води. Одним з вихідних компонентів такої піни є порошковий натрій карбонат або натрій бікарбонат, до складу яких входить велика кількість карбон діоксиду. Для отримання піни карбон діоксид треба вивільнити у вигляді газу. Досягають цього, забезпечуючи в потрібний час контакт порошку з реагентом, який здатен витіснити з солі вугільну кислоту, Остання відразу розкладається на воду і CO<sub>2</sub>. Таким реагентом, як правило, є водний розчин сульфатної кислоти або порошок алюміній сульфату. Взаємодія основної солі і кислотної складової і вивільнює вуглекислий газ;



Для утворення стійкої піни до другого реагенту додають піноутворювач. Піна, що складається з водного розчину натрій сульфату і бульбашок вуглекислого газу, має температуру застигання трохи нижчу від 0 °С. Для збільшення морозостійкості до кислотного реагенту іноді додають антифриз: етиленгліколь.

У залежності від того, з яких вихідних речовин готується піна, розрізняють «сухий» і «мокрый» спосіб її виготовлення. Мокрий спосіб передбачає окреме зберігання двох розчинів, або розчину і порошку. Змішують їх безпосередньо перед використанням. Сухий спосіб виходить з двох порошоків, один із яких – кислотний, а другий – карбонатний або бікарбонатний. При використанні їх дозують у піногенератор, у потік води.



Найбільше застосування хімічні піни знайшли у ручних пінних вогнегасниках. Їх переваги – простота використання, можливість швидкого, практично миттєвого використання і велика кратність піни. Недоліки – відносно велика вартість, необхідність зберігати достатньо великі кількості розчинів, висока корозійна активність і шкідливість для людей, тварин, рослин і майна.

Підрозділи ОРС ЦЗ, як правило, використовують повітряно-механічні піни. Ці піни які готуються у повітряно-пінних стволах з концентрованого водного розчину піноутворювача та води безпосередньо при гасінні пожежі. Якщо при цьому повітря просто засмоктується крізь спеціальні отвори, утворюється піни низької та середньої кратності. Більш прогресивну, високократну піну, утворюють у спеціальних піностволах з примусовою подачею повітря від балону або, частіше, від компресора.

І в хімічних і в повітряно-механічних пінах в якості піноутворювачів застосовують білкові природні або небілкові синтетичні речовини: карбоксиметилцелюлоза, триетаноламін, касторове масло, відходи рибних чи желатинових підприємств.

Як і у випадках з іншими вогнегасячими речовинами, піна, крім основної, ізолюючої дії, чинить і охолоджуючу (завдяки великій кількості води), і інгібуючу (піноутворювачі до деякої міри здатні реагувати з активними частинками горіння, виводячи їх з процесу).

Переваги пін порівняно з іншими вогнегасними речовинами:

1. На відміну від води, піна має набагато менший поверхневий натяг і, отже, набагато кращу проникливість.

2. На відміну від інертних газів, піна ефективно використовується і на відкритих просторах.

3. На відміну від порошків і від водних розчинів, піну не обов'язково подавати на всю поверхню горіння одночасно. Стійкість піни протягом 10-30 хвилин дозволяє поетапний наступ на пожежу, перешкоджаючи повторному виникненню горіння на тих ділянках, де полум'я щойно було придушене.

Недоліки гасіння пожеж пінами:

1. У порівнянні з водою піна має більшу вартість.

2. У порівнянні з водою і вогнегасячими порошками вимагає складнішого обладнання і більшої турботи при зберіганні піноутворювачів.

3. У порівнянні з водою, інертними газами і вогнегасячими порошками піна більш токсична. Піноутворювачі, особливо синтетичні, шкідливі і для обслуговуючого персоналу, і для оточуючого середовища.

#### *Висновок із питання 7.4.1*

Найефективнішими ізолюючими вогнегасними речовинами є пожежні піни. Хімічні піни отримують із компонентів, які зберігаються окремо і змішуються при використанні, повітряно-механічні отримують у повітряно-механічних стволах дозуванням концентрату піноутворювача і подачею повітря у потік водного розчину.

#### 7.4.2. Параметри, якими характеризують вогнегасну здатність пін

Придатність піни для гасіння конкретної пожежі підбирають за певними параметрами, основними з яких є кратність, стійкість і ізолююча здатність. В окремих випадках враховують також дисперсність піни, в'язкість, питому густину, тепло- та електропровідність.

Кратністю піни  $K_{\Pi}$  називається відношення об'єму піни до об'єму рідини, з якої вона одержується:  $K_{\Pi} = \frac{V_{\Pi}}{V_p}$ . Об'єм піни складається з об'єму газоподібної фази і об'єму рідкої фази  $V_{\Pi} = V_{\Gamma} + V_p$ . Отже,

$$K_{\Pi} = \frac{V_{\Gamma} + V_p}{V_p}.$$

Розрізняють піни низької кратності, з  $K_{\Pi} < 20$ ; середньої кратності, з  $20 < K_{\Pi} < 200$  та високої кратності, з  $K_{\Pi} > 200$ .

Близьким до поняття кратності є поняття газомісту піни,  $\beta_n$ :

$$\beta_n = \frac{V_{\Gamma}}{V_p}.$$

$K$  та  $\beta_n$  пов'язані між собою співвідношенням:

$$\beta_n = \frac{K_n - 1}{K_n} = 1 - \frac{1}{K_n}.$$

Піни низької кратності (важкі піни) містять відносно велику кількість води і малу кількість повітря. Високократні піни (легкі) – меншу кількість води і більшу – повітря.

Легка піна економічніша, має кращу проникливість, створює більш товстий шар, має менший вміст води і меншу вагу, що знижує пошкодження, які виникають за рахунок руйнування обладнання і

конструкцій будівель. Але важка піна краще охолоджує зону горіння і при великому тепловиділенні її застосування більш виправдане.

Кратність піни залежить від природи і концентрації піноутворювача, від конструкції піноутворювального апарату і від зовнішніх умов, в першу чергу від температури. Чим більша температура повітря, що входить до складу бульбашок, тим менша кратність. Прогрів до 150–200 °С знижує кратність піни на 50 % і більше.

З часом вода відділяється у нижній шар і кратність піни, яка лишається зверху, збільшується.

Стійкістю піни називається час існування (життя) елемента піни. До елементів піни відносять окремі бульбашки, плівку або певний об'єм піни. Піна – це дисперсна система типу «газоподібне у рідкому», г/р. Такі системи знаходяться у нестійкому стані і чим більша поверхня розділу фаз, тим менша стійкість. Система намагається зменшити поверхню розділу фаз, злити маленькі бульбашки у великі. У граничному випадку – розділити газ і рідину на дві окремі фази. Швидкість руйнування піни визначається за співвідношенням:

$$\frac{\Delta V^{\text{руйн}}_n}{\Delta \tau},$$

а ступінь її руйнування – співвідношенням:

$$\frac{\Delta V^{\text{руйн}}_n}{V^n_n},$$

де:  $\Delta V_{\text{п}}^{\text{руйн}}$  – об'єм піни, що зруйнувався за час  $\Delta \tau$ ;

$V_{\text{п}}^{\text{п}}$  – початковий об'єм піни.

Частіше користуються поняттями: інтенсивність руйнування піни ( $I_{\text{руйн}}$ ) і стійкість піни ( $S_{\text{п}}$ ). Перша з них визначається за формулою:

$$I_{\text{руйн}} = \frac{\Delta V^{\text{руйн}}_n}{V^n_n} \cdot \frac{1}{\Delta \tau},$$

а друга, зворотна їй, за формулою:

$$S_{\text{п}} = \frac{1}{I_{\text{руйн}}} = \frac{\Delta \tau \cdot V^n_n}{\Delta V^{\text{руйн}}_n}.$$

На практиці під стійкістю піни розуміють час (у хвилинах), за який з неї відшаровується 50 % від початкового об'єму води.

За цим показником піни поділяють на піни малої стійкості (флотаційні), середньої стійкості (миючі, пожежні) і високої стійкості (затверділі піни, вулканізовані, засклянілі). Пожежні піни мають стійкість в межах 10–20 хвилин.

Залежить стійкість піни від типу піноутворювача і від умов використання: температури в зоні горіння, товщини шару, наявності в об'єкті, що горить, речовин, які здатні вимивати піноутворювач.

Для підвищення стійкості піни у розчин вводять спеціальні речовини, які збільшують в'язкість розчину і сприяють уповільненню процесу відшаровування води. Здебільшого такі речовини мають полімерне походження: карбоксиметилцелюлоза, полівиніловий спирт, поліакриламід і т. п.

Хімічна піна, як правило, більш стійка ніж механічна.

Ізолююча здатність піни також вимірюється у хвилинах. Під цією здатністю розуміють час, який піна здатна перешкоджати випаровуванню горючої речовини і проникненню крізь шар цієї піни парів, газів і теплового та світлового випромінювання. Ізолююча здатність піни залежить від її стійкості, в'язкості і дисперсності, а також від температури на її поверхні. Повітряно-механічні піни низької та середньої кратності при товщині ізолюючого шару 10 см і більше, мають ізолюючу здатність у межах 1,5–2,5 хв.

Дисперсністю піни називається величина, зворотна середнім розмірам її бульбашок:

$$D_{\text{п}} = \frac{1}{d_{\text{сер}}}.$$

Якщо бульбашки мають приблизно однаковий розмір, піну називають монодисперсною, якщо неоднаковий – полідисперсною.

При малих розмірах бульбашок, тобто при високому  $D_{\text{п}}$ , піни відносяться до високодисперсних, при великих розмірах бульбашок – до низькодисперсних. Залежить дисперсність піни від фізико-хімічних властивостей піноутворювача і від конструкції повітряно-пінного ствола. Чим більша кратність піни, тим менше водного розчину іде на утворення поверхні бульбашок. У такому випадку системі вигідніше утворити меншу кількість великих бульбашок, загальна поверхня яких в сумі буде меншою, ніж при тому ж об'ємі – у великій кількості малих. З часом система шляхом злиття менших бульбашок у більші теж зменшує загальну поверхню. В результаті, зменшується середня дисперсність піни і збільшується її полідисперсність.

В'язкістю рідких та гелеподібних систем називається здатність системи чинити опір течії. Розрізняють динамічну, відносну і кінематичну в'язкість. Як кількісну характеристику здебільшого застосовують коефіцієнт динамічної в'язкості  $\eta$  (ета), який часто називають просто динамічна в'язкість і який зв'язує прикладену для зсуву силу з часом і відстанню зсуву. За одиницю динамічної в'язкості прийнятий

$$1 \text{ пуаз} = 1 \frac{\text{г}}{\text{см} \cdot \text{с}}$$

Сота частина пуазу називається сантипуаз. Для чистої води динамічна в'язкість при 20 °С близька до 1 спуаза.

Відносна в'язкість – це відношення динамічної в'язкості даної системи до динамічної в'язкості води при тій же температурі:  $\frac{\eta}{\eta_0}$ .

Кінематична в'язкість – це відношення динамічної в'язкості до густини даної системи:  $\frac{\eta}{\rho}$ .

За одиницю кінематичної в'язкості приймається:

$$1 \text{ ст (стокс)} = 100 \text{ сст (сантистоксам)} = 1 \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$$

В'язкість піни залежить насамперед від природи піноутворювача, кратності піни та її дисперсності. Із збільшенням кратності піни (при постійній дисперсності) в'язкість збільшується; при збільшенні дисперсності (при постійній кратності) в'язкість теж збільшується. З часом, з відшаровуванням водного розчину, в'язкість і кратність піни у початковий період збільшуються; у наступні періоди в'язкість може лишатися постійною, а може навіть і знижуватися. Чим більша в'язкість, тим менша швидкість витікання піни, тим із меншою швидкістю вона буде рухатися по поверхні горіння.

Питома густина піни визначається її складовими. Незначний вміст піноутворювача і незначна кількість солей у вихідній воді на питому густину практично не впливає. Так що питома густина піни залежить від співвідношення між вмістом газу і вмістом води. Чим більша кратність піни, тим менше у ній води і тим менша її питома густина, яка коливається від 0,5 г/см<sup>3</sup> для пін, що мають кратність 2, до 0,0013 г/см<sup>3</sup> для пін з кратністю 1000.

Теплопровідність піни теж визначається її складовими. Не враховуючи вміст піноутворювача і солей, теплопередача у даному випадку проходить крізь тоненькі плівки водного розчину і крізь газові об'єми, що знаходяться у бульбашках. Теплопровідність повітря і вуглекислого газу у 80–100 разів менша, ніж теплопровідність води, тому незруйнована піна має дуже добрі теплоізоляційні властивості.

При температурі 800-1000 °С теплопровідність і води і газової компоненти збільшується приблизно у три рази, товщина шару піни в результаті руйнування частини її з часом знижується. У результаті, хоч кратність піни з часом збільшується, загальна теплоізолююча здатність падає.

Електропровідність пін, на відміну від питомої густини і теплопровідності залежить від вмісту і типу піноутворювача і від вмісту у вихідній воді солей. У повітряно-механічних пінах застосовуються малополярні піноутворювачі і електропровідність повністю залежить від природи та концентрації солей у вихідній воді. Гази дуже погано проводять електричний струм і піна має електричний опір більший, ніж вихідна вода. Але великі розміри площини, яку покриває піна, і значний діаметр ствола значно знижують електричний опір шару і струменю піни.

В хімічних пінах, крім піноутворювача і природних солей, у значних концентраціях містяться солі – продукти взаємодії натрій карбонату з кислотною складовою. Тому хімічні піни мають електропровідність, значно більшу, ніж піни повітряно-механічні.

#### *Висновок із питання 7.4.2*

Піни – це система «газ у рідині». При цьому, за об'ємом, в залежності від кратності піни, окремі бульбашки містять повітря або вуглекислого газу набагато більше, ніж водного розчину піноутворювача міститься у плівках, що відділяють такі бульбашки одна від одної. Придатність піни для гасіння конкретної пожежі оцінюють за їх кратністю, стійкістю, ізолюючою здатністю, дисперсністю, в'язкістю, питомою густиною, тепло- і електропровідністю.

#### **7.4.3. Вибір оптимального типу піни при гасінні конкретної пожежі**

Піни низької кратності застосовують при гасінні пожеж твердих горючих матеріалів. Вони не тільки добре змочують поверхню, а і охолоджують її. Крім того, важку низьократну піну можна подати на досить великі відстані.

При гасінні ж пожеж горючих рідин, особливо рідин, розлитих на великих площах, бажано використовувати більш легкі піни, піни більшої кратності. Важка піна погано тримається на поверхні легкої вуглеводневої речовини, змішується з нею і частково занурюється під поверхню. Основний засіб гасіння пожеж при горінні нафти і нафтопродуктів – піни середньої кратності (70-150). Таку піну можна подавати на осередок горіння поступово, по дільницях. На відміну від води і порошоків, піна середньої кратності захищає цю дільницю

протягом 10-30 хвилин, перешкоджаючи їй повторному запалюванню. Поступово розтікаючись за законами ентропії по всій поверхні рідини, вона дозволяє відвоювати в пожежі дільницю за дільницею.

Перешкоджають цьому процесу висока температура і продукти горіння. На межі дільниці, де піна вже покрила горючу рідину, і наступної дільниці, висока температура і розпечені продукти горіння руйнують піну, викликаючи необхідність збільшити її подачу. За статистикою у більшості випадків горять рідини вуглеводневої структури. Піноутворювачі, що звичайно застосовуються, у бензині, нафті і т.п. нерозчинні, і з піни не вимиваються. При гасінні ж пожеж полярних рідин (спирт, ацетон і т.п.), які вимивають звичайний піноутворювач і руйнують піну, потрібно використовувати спеціальні піноутворювачі, рекомендовані для гасіння пожеж саме цих рідин. У порівнянні з пінами низької кратності, піна середньої кратності економічніша, дозволяє обійтися меншою кількістю водного розчину на користь більшої кількості повітря.

Ще менша кількість водного розчину витрачається при використанні піни високої кратності. Недолік таких піни – невелика стійкість і дуже мала питома густина. Останнє не дає можливості подати піну на будь-яку значну відстань. Переважно піни високої кратності використовують при об'ємному гасінні пожеж, заповнюючи піною підвали будинків, трюми кораблів і т.п.

#### *Висновок із питання 7.4.3*

Застосування піни економічніше, ніж застосування води та води з добавками. Крім того, для гасіння пожеж легких горючих рідин, особливо рідин, розлитих на великих поверхнях, піна – практично єдиний придатний засіб гасіння пожежі. При горінні твердих матеріалів оптимальним є використання піни з великою кратністю. При горінні рідин – піни середньої кратності, причому, треба обирати правильний піноутворювач. Піни високократні застосовуються при об'ємному гасінні.

#### *Висновок із теми 7.4*

У якості ізолюючих вогнегасних речовин переважно використовуються пожежні піни. У ручних вогнегасниках – хімічні піни, у пожежних стволах – повітряно-механічні. Обираючи піну для гасіння конкретної пожежі враховують її властивості, перш за все кратність і стійкість.

#### *Контрольні питання до теми 7.4*

1. За яким фізико-хімічним механізмом припиняють горіння пожежні піни?

2. Яка різниця між сухим і мокрим способом приготування піни?

3. З яких речовин готують хімічні піни?
4. Що потрібно для приготування повітряно-механічних пін?
5. Що називається кратністю піни? Як поділяють піни за кратністю?
6. Як оцінюються піни за стійкістю? Як залежить стійкість піни від її кратності?
7. Що називається дисперсністю піни?
8. Що називається в'язкістю піни? Як в'язкість піни змінюється з часом?

*Література для поглибленого вивчення матеріалу даної теми*

1. Абдурагимов И.М., Андросов А.С., Исаева Л.К., Крылов Е.В. Процессы горения: Учебное пособие. – М.: Высшая инженерно-техническая школа МВД СССР, 1984. – 268 с.
2. Абдурагимов И.М., Говоров В.Ю., Макаров В.Е. Физико-химические основы развития и тушения пожаров – М.: Высшая инженерная пожарно-техническая школа МВД СССР, 1980. – 256 с.
3. Баратов А.Н., Иванов Е.Н. Пожаротушение на предприятиях химической и нефтеперерабатывающей промышленности – М.: Химия, 1979. – 368 с.
4. Баратов А.Н. и др. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочное издание. – М.: Химия, книга первая, 1990. – 496 с.
5. Баратов А.Н. и др. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочное издание. – М.: Химия, книга вторая, 1990. – 384 с.
6. Шрайбер Г., Порст П. Огнетушащие средства – М.: Стройиздат, 1975. – 240 с.
7. Кимстач И.Ф., Девлишев П.П., Евтюшкин Н.М. Пожарная тактика - М.: Стройиздат, 1984. – 590 с.
8. Повзик Я.С. Пожарная тактика - М.: ЗАО «СПЕЦТЕХНИКА», 2004. – 416 с.
9. Г.І. Єлагін, М.Г. Шкарабура, М.А. Кришталь, О.М. Тищенко. Основи теорії розвитку та припинення горіння. – Черкаси 2001 – 447 с.



## Тема 7.5. Припинення горіння флегматизацією

### 7.5.1. Фізико-хімічний механізм припинення горіння флегматизацією

Під флегматизацією горючої суміші розуміють перетворення її на таку, по якій полум'я поширюватиметься з меншою швидкістю, в ідеалі – з нульовою. Один з найбільш дієвих засобів флегматизації – зниження концентрації реагуючих речовин, для припинення горіння – концентрації горючої речовини та (або) окисника. Нульовою швидкістю поширення полум'я буде при зниженні концентрації горючої речовини до значення, меншого НКМПП, або концентрації кисню – до значення, меншого кисневого індексу. Більшість речовин і матеріалів не здатна горіти у повітрі при зниженні концентрації кисню до значення, меншого 12–15 % (об.). Лише деякі речовини (водень, ацетилен, лужні метали, гідриди металів і т.п.) можуть горіти і вмісті кисню меншому 5 %.

Для флегматизації горючої суміші використовують розведення її негорючими газами. Таке розведення одночасно знижує і концентрацію в зоні горіння горючих газів (парів) і концентрацію кисню. Як і в інших випадках нейтральний газ проявляє не тільки флегматизуючу дію. Введений у зону горіння холодний газ охолоджує цю зону, забираючи тепло на нагрів до температури горіння. Кількість цього тепла пропорційна кількості і теплоємності цього газу. Крім того, деякі з флегматизаторів, наприклад вуглекислий газ, до деякої міри чинять і інгібуючу дію, утворюючи з активними частинками горіння, менш активні комплекси  $\text{CO}_2$ .

Флегматизуюча дія вогнегасної речовини найбільшою мірою залежить від її концентрації у повітрі зони горіння. Менше, але теж помітне значення мають її теплові характеристики, теплоємність і теплопровідність. Деякі з газів, які відносять до інертних, тим не менше здатні проявляти по відношенню до певних речовин хімічну активність, особливо при підвищених температурах. Не можна назвати абсолютною і їх безпечністю. Усі вони не підтримують дихання, а деякі у певних концентраціях і токсичні.

#### *Висновок із питання 7.5.1*

Застосування флегматизаторів горючих сумішей базується на закономірностях, які визначено законом діючих мас. В якості флегматизаторів застосовують інертні гази. Введення їх до зони горіння знижує і концентрацію горючих газів та парів, і концентрацію кисню. Деяку частку у припинення горіння вносять також охолоджуюча і інгібуюча дія таких газів.

### 7.5.2. Властивості флегматизуючих вогнегасних речовин

Найчастіше в якості флегматизаторів застосовують вуглекислий газ, азот, водяну пара і тонкорозпилену воду. Дуже рідко, з огляду на велику ціну і малу доступність, використовують аргон. Аргоном можна гасити горіння будь-яких речовин у будь-яких приміщеннях, у тому числі приміщеннях з особливо цінним обладнанням.

Вуглекислий газ зберігається у балонах у зрідженому вигляді. Температура кипіння карбон діоксиду при нормальних умовах (-78,5) °С, із збільшенням тиску температура кипіння збільшується. Тиск суміші рідкої і газоподібної вуглекислоти у балонах складає:

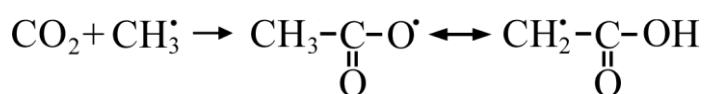
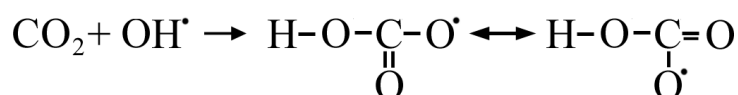
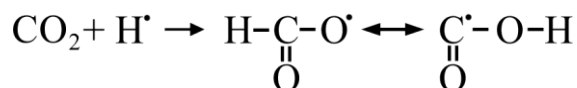
при 0 °С – 3545 кПа (35 атм);

при 20 °С – 6080 кПа (60 атм);

при 40 °С – 14200 кПа (140 атм).

У заповнених балонах для кожного 1 кг карбон діоксиду, передбачено приблизно 1,4 л об'єму. При відкритті вентиля балона суміш починає виходити назовні, частина рідини випаровується і забирає від решти значну частину тепла. Частина, що залишилася, охолоджується до (-78,5) °С і застигає у вигляді снігу. Такий сніг, потрапляючи у зону горіння, без переходу у рідкий стан випаровується, забираючи певну кількість тепла. З цієї причини іноді вуглекислий газ вважають охолоджуючим засобом гасіння пожежі. Однак, швидкість такої возгонки дуже мала і тепла забирається небагато. Головною дією цього засобу є все-таки флегматизація. З 1 кг твердої вуглекислоти за нормальних умов виділяється 510 л газу, а при температурі горіння – більше 2000 л. Охолодження теж вносить в гасіння свою частку. Теплоємність цього газу 0,84 кДж/кг·град. Отже, щоб нагріти 1 кг його з температури (-78,5) °С до температури пожежі (800-1000 °С) необхідно біля 800 кДж тепла.

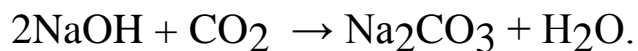
До деякої міри вуглекислий газ діє і як інгібітор процесу горіння. Можливий механізм такої дії полягає у взаємодії молекул CO<sub>2</sub> з активними частинками горіння. При цьому утворюються менш активні комплекси:



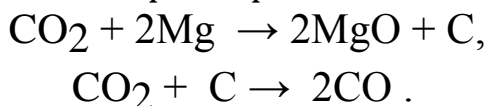
Припинення горіння кожної речовини вимагає своєї концентрації вуглекислого газу. Для суміші з повітрям водню або аерозолі бавовни вогнегасна об'ємна концентрація карбон діоксиду

складає 60-70 %. Для суміші повітря з ацетиленом 55-65 %. Горіння ж більшості інших речовин припиняється при його концентрації в 20-40 %.

Повністю вважати карбон діоксид інертним і нетоксичним не можна. За нормальних умов, хоч і з малою швидкістю, він реагує з лугами і їх розчинами:

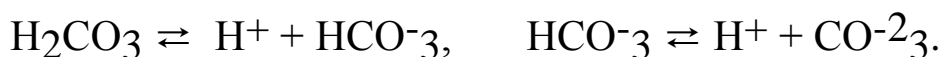


При температурах пожежі може взаємодіяти з відновниками, такими як розпечені метали або розжарений кокс:



Токсичної дії при невеликому вмісті в повітрі або рідинах цей газ на проявляє. При збільшенні ж концентрації з такою дією треба рахуватися. Дихання він не підтримує і при розведенні повітря зниження концентрації кисню може привести до летального виходу. Токсичність вуглекислого газу пояснюється його кислотною природою. При об'ємній його концентрації біля 2 %, у більшості людей спостерігається подразнення слизових оболонок дихальних шляхів і очей. Подальше збільшення концентрації веде до почервоніння шкіри і, навіть, до її опіків, 4 % і більше викликають головний біль, шум у вухах і підсилене серцебиття. В атмосфері з 6 % вуглекислого газу людина може перебувати не більше 40-60 хвилин. А несподіване потрапляння в таку атмосферу викликає шок і може привести до летального виходу. Деякий захист, принаймні при 10-20 % у вмісті у повітрі вуглекислого газу, дає протигаз. Але і він не забезпечує повний захист. По-перше, поглинач фільтруючих протигазів дуже швидко насичується. А по-друге, протигаз захищає лише обличчя, інші ж ділянки шкіри отримують досить відчутні опіки.

Проявляє вуглекислий газ і корозійну активність. Розчин карбон діоксиду у воді – це слабка карбонатна кислота, яка дисоціює за рівняннями:



На вироби з міді, латуні, золота і інших дорогоцінних металів така кислота не діє. Активні ж метали (залізо, цинк), а також лужні в'язучі (бетон, цемент, вапняний розчин) досить помітно кородують або руйнуються. Правда, в гарячій воді він розчиняється погано і після гасіння пожежі вуглекислий газ швидко вивітрюється. Якщо після пожежі, коли холодної води ще не буде, подачу його припинити, кислота утворитися в помітних кількостях не встигне.

Переваги вуглекислого газу, як флегматизатора:

- невелика порівняно з іншими інертними газами (азотом та аргоном) вартість;

- незначна електропровідність, яка обумовлює безпечність при гасінні пожеж електроустаткування, навіть якщо воно знаходиться під напругою;

- невисока хімічна активність, яка дозволяє застосовувати його майже скрізь, крім випадків гасіння пожеж у присутності лужних і лужно-земельних металів, розпечених інших металів, розпеченого вугілля;

- практично повна відсутність шкоди, яку ця сполука може заподіяти майну, будівлям і т.п.;

- швидке і безслідне видалення з місця застосування після припинення горіння.

Недоліки:

- зберігається під тиском, у товстостінних важких балонах;

- мало ефективний при гасінні тліючих речовин;

- токсичний при значних кількостях;

- при розчиненні у воді спричиняє корозію деяких металів і може пошкодити конструкції з цементу та бетону.

Азот, який звичайно добувають з повітря шляхом розділення останнього при низьких температурах, дорожчий за вуглекислий газ. В останні роки на основі робіт українських вчених вдалося добитися здешевлення його видобутку шляхом застосування мембранного способу розділення повітря. Тим не менше, він все одно лишається дорожчим за вуглекислий газ. І, хоча 1 кг азоту дає більший об'єм газу, ніж 1 кг вуглекислоти (при нормальних умовах 800 л проти 510 л), при однаковому тиску в балонах однакового об'єму його міститься менше. При тиску 150-200 атм у балоні на 40 літрів міститься 6000-8000 л азоту. Зрідженого ж вуглекислого газу – до 30 кг, що еквівалентно 15000 л. Охолоджуюча активність обох газів приблизно однакова. Теплоємність азоту 0,995 кДж/кг·град проти 0,84 кДж/кг·град для вуглекислоти. Але і теплопровідність азоту теж більша. З активними частинками горіння азот не реагує, інгібуюча частка його дії дорівнює 0. У результаті, крім того, що в кожному балоні азоту менше, ще й подавати його при гасінні пожежі треба більше.

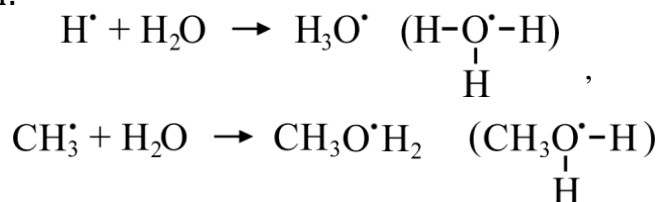
Щоб припинити горіння суміші з повітрям метану або бутану, треба забезпечити вміст у цій суміші за об'ємом – 85-88 % азоту; для ацетилену – ще більше, до 90-95 %; а для аерозолу бавовни або водню – аж 95-96 %.

Хімічно азот практично інертний. Лише при високій температурі він може реагувати з легкими металами, утворюючи вибухонебезпечні нітриди –  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ,  $\text{AlN}$  і под.

Токсичних властивостей азот не має, але дихання він не підтримує. Звичайна концентрація кисню у повітрі 20-22 %. Надлишок азоту знижує цю концентрацію, а зниження її до 14-16 % приводить до летального виходу.

Водяна пара для гасіння пожежі використовується там, де вона застосовується у технологічних процесах. Спеціально доставляти на об'єкт установки для утворення водяної пари звичайно недоцільно. Припинення горіння водяною парою досягається вже при 35 %-й її концентрації у повітрі. 1 кг води дає в перерахунку на нормальні умови 1250 л пари, в зоні горіння при температурі 1000 °С, це більше 5500 л. У звичайних технологічних процесах використовується насичена і відпрацьована пара з температурою біля 100 °С, яка має теплоємність біля 2,5 кДж/кг·град. Розігриваючись у зоні горіння до 1000 °С пара забирає значну кількість тепла, забезпечуючи, крім флегматизації, ще й охолодження цієї зони.

Деяке значення має і інгібуючий ефект водяної пари, молекули якої дезактивують активні частинки горіння, утворюючи з ними менш активні комплекси:



До флегматизуючих вогнегасних засобів можна віднести і тонкорозпилену воду. У зоні горіння вона випаровується і перетворюється у пару, забезпечуючи, крім охолодження, ще й зниження концентрацій горючих газів (парів) та кисню.

Як хімічний реагент вода більш активна, ніж азот чи вуглекислий газ. Вона здатна взаємодіяти з лужними металами, їх гідрідами і карбідами, елементоорганічними сполуками та іншими речовинами. З продуктами горіння (вуглекислим та сірчисто кислим газом, оксидами азоту) вона утворює речовини, які спричиняють корозію металів.

Токсичних властивостей вода і її пара не мають, але перегріта пара може спричинити небезпечні опіки, особливо органів дихання.

Переваги водяної пари – невелика, порівняно з іншими флегматизаторами, вартість і практично повна нешкідливість для людей та майна.

Недоліки – незручність при використанні і неможливість застосувати там, де вона не використовується постійно.

#### *Висновок із питання 7.5.2*

Для припинення горіння речовинами, які флегматизують суміш, використовують нейтральні, або відносно нейтральні, газоподібні речовини (вуглекислий газ, азот, аргон, водяну пару, тонкорозпилену воду). Найнижча хімічна активність, токсичність і корозійна здатність властиві аргону. Азот також позбавлений токсичної і корозійної здатності але має деяку хімічну активність. Водяна пара у деяких

випадках може взаємодіяти з речовинами, горіння яких треба припинити. Вуглекислий газ теж реагує з деяким речовинами і, крім того, має помітну токсичність.

### **7.5.3. Застосування методів флегматизації горючих сумішей**

Дія флегматизаторів базується на принципі зниження у зоні горіння концентрації кисню і горючого матеріалу. Об'ємна концентрація флегматизаторів, достатня, щоб зробити повітря таким, що не підтримує горіння, складає 25-30 % для вуглекислого газу, 30-35 % – для водяної пари, 35-40 % – для гелію та азоту, 50-55 % – для аргону.

Застосовуються флегматизатори виключно при об'ємному гасінні: на складі, в окремому відсіку, в трюмі, в реакторі, у кабельному тунелі і т.п.

Найбільш звичайним є використання вуглекислого газу. Для подачі цього газу розроблено ручні вогнегасники (ОУ-2, ОУ-5, ОУ-8 і ін.); установки, що перевозяться (УП-2М), а також стаціонарні установки.

При гасінні газами до деякої міри умовно розрізняють власне об'ємне гасіння і гасіння місцеве. Останнє – це теж об'ємне гасіння, але таке, яке відбувається в окремому апараті порівняно невеликої ємності. Для місцевого гасіння сконструйовано установки, які дозволяють подавати не тільки вуглекислий газ, а і суспензію у цьому газі снігоподібного твердого карбон діоксиду. Останній має температуру, близьку до  $(-78)^\circ\text{C}$ , що дає змогу підсилювати флегматизуючу дію засобу його охолоджуючою дією.

Вуглекислий газ не можна застосовувати для припинення горіння лужних і лужноземельних металів, гідридів металів, металоорганічних сполук, розпеченого коксу і інших розпечених або тліючих речовин.

Обов'язковим при його використанні є дотримання правил особистої безпеки. Не вдихати повітря з великим вмістом вуглекислого газу, берегти від контакту з цими сумішами відкриті частини тіла і, в першу чергу, очі.

Азот дорожчий ніж вуглекислий газ, тому у загальному випадку його застосовують там, де не можна застосовувати карбон діоксид, наприклад, при гасінні розпечених органічних речовин, таких, як кокс, ебоніт і подібних.

На більшості хімічних підприємств, азот використовується для профілактики пожеж як «азотне дихання» або, як «азотні продувки» при пусково-налагоджувальних роботах і перевантаженні технологічних апаратів, тому використання його додаткових складностей не викликає. В інших випадках азот зберігають у стисненому вигляді у балонах або у рідкому стані, в термоізольованих ємностях, хоча з таких ємностей він поступово випаровується.

Дихання цей газ не підтримує. Отже, знаходиться в атмосфері чистого азоту без ізолюючого протигазу людина не може. При першому ж повноцінному вдиху різко знижується концентрація кисню у легенях і людина втрачає свідомість.

Водяна пара – не дуже зручний гасячий засіб. Застосовують її там, де пара – звичайна технологічна речовина і де є відповідні паропроводи, або принаймні від паропроводів недовго прокинути товсті шланги.

#### *Висновок із питання 7.5.3*

При об'ємному гасінні пожеж в огороженні оптимальним методом є флегматизація горючої суміші шляхом зниження у ній концентрації горючих речовин і кисню. Найдешевшим і найзручнішим в таких випадках є застосування вуглекислого газу. В умовах, коли цей газ може заподіяти шкоду людям чи майну, використовують азот, а в окремих випадках – аргон.

#### *Висновок із теми 7.5*

Флегматизація горючої суміші з метою припинення горіння застосовується виключно при об'ємному гасінні пожежі. У якості вогнегасних речовин, які флегматизують горючу суміш, використовують більш-менш інертні гази. Фізико-хімічний механізм їх дії базується на зниженні концентрації в зоні горіння реакції горючого матеріалу і окисника, що веде до зниження швидкості горіння, аж до повного його припинення.

#### *Контрольні питання до теми 7.5*

1. Який закон покладено в основу припинення горіння флегматизацією?
2. Які речовини використовуються як флегматизатори?
3. Які переваги і які недоліки має застосування карбон діоксиду?
4. Які переваги і які недоліки має застосування азоту і аргону?
5. Які переваги і які недоліки має застосування водяної пари і тонкорозпиленої води.

#### *Література для поглибленого вивчення матеріалу даної теми*

1. Абдурагимов И.М., Андросов А.С., Исаева Л.К., Крылов Е.В. Процессы горения: Учебное пособие. – М.: Высшая инженерно-техническая школа МВД СССР, 1984. – 268 с.
2. Абдурагимов И.М., Говоров В.Ю., Макаров В.Е. Физико-химические основы развития и тушения пожаров – М.: Высшая инженерная пожарно-техническая школа МВД СССР, 1980. – 256 с.
3. Баратов А.Н., Иванов Е.Н. Пожаротушение на предприятиях химической и нефтеперерабатывающей промышленности – М.: Химия, 1979. – 368 с.

## Тема 7.6. Припинення горіння методами інгібування

### 7.6.1. Фізико-хімічний механізм припинення горіння інгібіторами

Сучасні теорії вважають, що процес горіння проходить через проміжне утворення вільних радикалів та йонів. Таких частинок утворюється небагато, але вони дуже активні. Вилучення більшості таких частинок з процесу дозволить уповільнити а то і зовсім зупинити процес горіння.

Як і будь-яка хімічна реакція, реакція горіння підкоряється закону Ареніуса:

$$v_T = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot [A]^m \cdot [B]^n ,$$

Зниження швидкості горіння при вилученні активних частинок пояснюють зниженням константи швидкості реакції ( $k_0$ ) і збільшенням енергії її активації ( $E$ ). Кожної миті активних частинок в зоні реакції небагато, одна на мільйони звичайних молекул. Але вони дуже активні, за короткий проміжок часу (за  $10^{-8}$ - $10^{-9}$  секунди) такі частинки встигають перетворитися у нові сполуки самі і передати імпульс перетворення (вільну валентність) далі. Отже, якщо у цей процес не втручатися, кожна з таких частинок започаткує до мільярда перетворень за одну секунду.

Велика активність такої частинки є і її слабким місцем. Вона може зіткнутися з таким партнером взаємодії, прореагувавши з яким, утворить нову частинку, зовсім неактивну або набагато інертнішу попередньої. Так як вільних радикалів виникає відносно мало (в залежності від умов реакції, один – два активних радикали припадає на кілька мільйонів стабільних молекул), то і “мисливців” за такими частинками треба небагато. Хімічно активний інгібітор звичайно вводиться у зону горіння у кількості 2-3 % від об’єму цієї зони, тобто у кількості, разів у 20-30 меншій, ніж потрібна для гасіння такої ж пожежі кількість інертного газу.

Незначна кількість речовини, потрібної для припинення горіння, доводить, що головним механізмом дії є хімічна. Адже ясно, що 2-3 % об’єму зони горіння не можуть значно охолодити її і взагалі помітно вплинути на температуру цієї зони. Не може така незначна кількість і ізолювати зону горіння, прикрити її від доступу повітря і доступу горючого матеріалу. І, зрозуміло, введення додаткових 2-3 % об’єму не впливає істотно на концентрацію у цій зоні кисню і концентрацію горючої речовини.



Пояснень конкретної дії вогнегасних речовин, які діють за фізико-хімічним механізмом інгібування дуже багато. Всі вони стверджують, що інгібітори реагують саме з активними частинками горіння, вільними радикалами, або йонами. Але погляди на детальний механізм розходяться. Скоріше за все, універсального механізму, здатного пояснити дію усіх без винятку інгібіторів не існує. Кожен з інгібіторів взаємодіє з активними частинками за своїм механізмом, хоча у всіх випадках є деякі спільні риси.

#### *Висновок із питання 7.6.1*

Фізико-хімічний механізм дії інгібіторів горіння полягає у хімічній взаємодії молекул інгібіторів з активними частинками, які утворюються під час горіння. Наслідком такої взаємодії є перетворення активних частинок у менш активні, або у стабільні сполуки.

#### **7.6.2. Припинення горіння галогеновуглеводнями**

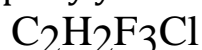
Вуглеводні, в яких один або декілька атомів гідрогену замінено на галогени, широко застосовуються як інгібітори у хімічних процесах, здебільшого при попередженні і гальмуванні реакцій полімеризації. Саме в цих процесах їх дія вивчена найбільш повно. Виявлено, що чим більше у молекулі інгібітору атомів галогену, тим більша його інгібуюча дія. Сказане відноситься і до вогнегасної здатності цих сполук. Друга закономірність пов'язана з типом галогену. Чим більша атомна маса цього елемента, тим вища його ефективність, підвищується вона у ряді:  $F < Cl < Br < I$ .

Йод – речовина дуже дорога і дуже дефіцитна, тому у практиці більше поширені бромовмісні сполуки. Йодо-, бромо- і хлоровмісні сполуки дуже активні і при зберіганні гідролізуються навіть тою вологою, що є у повітрі. Як виявлено, гідроліз уповільнюється, якщо до складу молекули введено атоми флюору. Так що більшість інгібіторів процесів горіння – це флюоробромпохідні та флюорохлоробромпохідні вуглеводнів. У дальньому зарубіжжі вони мають торгову назву «галони»; на теренах колишнього Радянського Союзу і в Україні їх називають і «фреонами», і «хладонами». Класифікація і номенклатура цих речовин склалася історично. Вона достатньо складна і незручна, але загальноприйнята.

Писати номер хладону за хімічною формулою або хімічну формулу за номером хладону треба з кінця, справа наліво. Якщо хладон має атоми бромів, у назві хладону стоїть буква В, за якою іде цифра, що відображає кількість атомів бромів у молекулі.



13В1



133

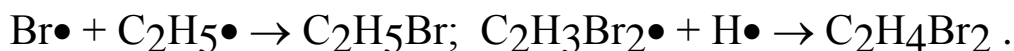
Перед буквою В, або, якщо броду немає, перед останньою цифрою стоїть цифра, що відображає кількість у молекулі атомів флюору; перед цією цифрою стоїть цифра, що відображає кількість атомів гідрогену плюс один; ще лівіше – цифра, що відображає кількість атомів карбону мінус 1. Кількість атомів хлору ніяк не позначається, її треба вираховувати по вільних зв'язках атому карбону. Таким чином, хладон C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> буде позначатися 114В2, хладон CF<sub>2</sub>ClBr – 12В1, хладон C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> – 112В2. Хладон 232В3 буде мати формулу C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>Cl.

Галони мають більш просту номенклатуру: перша цифра – кількість атомів карбону, друга – атомів флюору, третя – хлору, четверта – броду і п'ята – йоду. Тільки гідроген треба вираховувати, виходячи із загальної формули насиченого вуглеводню з даним числом атомів карбону.

Щодо детального фізико-хімічного механізму дії галогеновуглеводнів при припиненні ними горіння, єдиного погляду не вироблено. За одними думками, галогеноводні в зоні горіння піролізуються з відщепленням атому галогену:

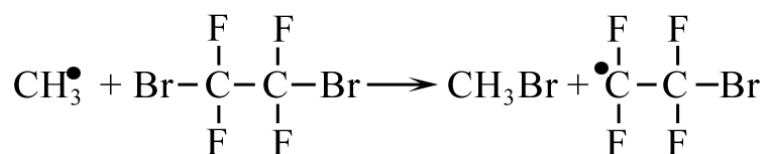


Атомарний галоген і галогеновмісний радикал, які мають неспарені електрони, реагують з активними частинками процесу горіння:

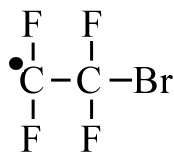


При критичному розгляді, такий процес здається маловірогідним. Активних частинок у загальній масі молекул вихідних речовин не так вже й багато, одна на мільйони. Піроліз галогенопохідного кожної миті проходить у дуже малому ступені, десяти частки відсотку. Зустріч двох частинок із неспареним електроном – одної з горючої речовини і іншої з інгібітору, – має дуже малу вірогідність. Крім того, лишається незрозумілим, чому нові молекули, що утворилися по реакції цих двох активних частинок, не розкладаються знов із утворенням вільних радикалів.

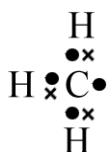
Більш вірогідним здається інше пояснення. Активні частинки CH<sub>3</sub>•, H•, OH• і інші, які утворилися у зоні горіння із пероксидних сполук, реагують безпосередньо з молекулами хладону, відриваючи один із атомів галогену:



Активна частинка горіння (у даному випадку  $\text{CH}_3\bullet$ ) перетворюється на стабільну молекулу. Нова частинка



теж має неспарений електрон, але у цій частинці дуже багато електронів і один неспарений електрон малопомітний, він, як кажуть, делокалізується, простіше кажучи він може з великою вірогідністю підбирати пару всередині молекули. Новий неспарений електрон теж має таку згоду. В результаті вільна валентність певний час «кочує» всередині цієї частинки, не зазіхаючи на молекули, які її оточують. В атомі гідрогену  $\text{H}\bullet$  електрон лише один і всередині цієї частинки шукати пару він не може. В залишку метану, де

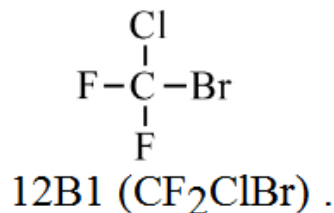
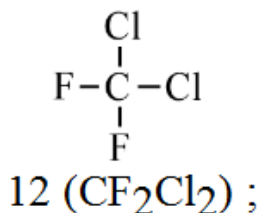
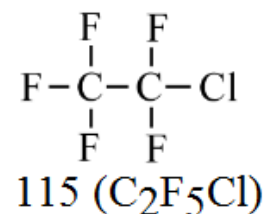
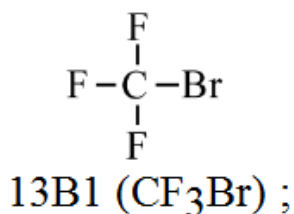
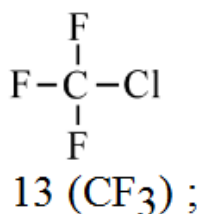
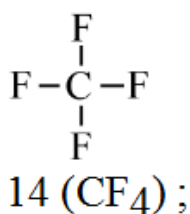


спарених електронів 6 і всі знаходяться на стабільних орбіталях, можливості знайти пару теж невеликі. А от у залишку бромтетрафторетила на зовнішній орбіті знаходиться система з 43 електронів, причому усі 43 знаходяться на легкодоступних р- чи гібридизованих  $sp^3$ -орбіталях. На фоні 42 спарених електронів, один, який тимчасово може підбирати собі пару серед 42, помітний значно менше. Активність такої частинки значно менша, такий вільний радикал, хоч і має неспарений електрон, може існувати значно довший час, вже не мільярдне і не мільйонні частки секунди, а значно більше, навіть цілі секунди. За цей час система встигає охолотитися і нових активних частинок утворює значно менше.

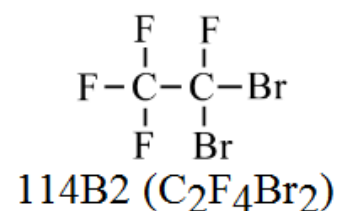
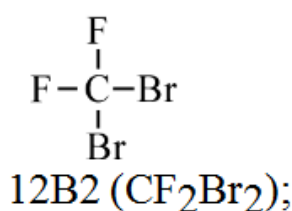
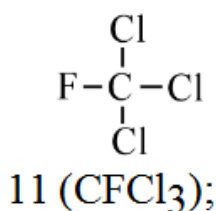
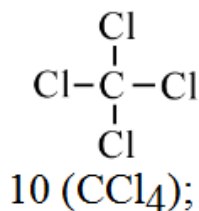
Крім інгібуючої дії, хладони до деякої міри діють і як охолоджувачі. Теплоємність парів тетрафтордібромметану (114В2) достатньо значна, 0,38 кДж/моль, теплота випаровування – 104,7 кДж/кг. Звичайна кількість у газовій фазі при гасінні пожежі – 2-3 % від об'єму фази. Ці 2-3 % треба нагріти до температури кипіння (46 °С) і випарити. Менше значення у цьому випадку має ізолююча дія, збільшення загального об'єму фази на 2-3 % на концентрацію в цій фазі горючих газів і кисню практично не впливає.

При роботі з хладонами треба враховувати їх властивості і небезпечність. Галогенозаміщені вуглеводні у воді практично нерозчинні, розчиняються в органічних рідинах, більшість з тих, що використовуються, при нормальних умовах – газоподібні, або легколетючі рідини.

До газів відносяться хладони:



До рідин:



Інгібуючі властивості хладону залежать від вмісту і типу галогенів у його молекулі і від молекулярної маси. Середня гасяча концентрація хладонів – 2-3 % від об'єму зони горіння. Дійсна, так звана «пікова» концентрація тип менша, чим більший у молекулі хладону вміст галогенів, особливо йоду та бромю, та чим більша молекулярна маса. Крім типу хладону, пікова концентрація залежить від типу горючого матеріалу і від енергетичності конкретної пожежі. За останньою ознакою пожежі поділяють на: малоенергетичні, в яких джерелом тепла є тільки полум'я; середньоенергетичні, в яких розпеченими поверхнями додатково випромінюється додаткова кількість тепла; та високоенергетичні, коли до перших двох додаються ще й джерело запалювання або хімічна реакція. Пікова концентрація, необхідна для гасіння конкретної пожежі даним хладоном, коливається від 2 % до 20-21 %. Серед промислових хладонів найвища гасяча здатність властива хладону 114B2 (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>). Для гасіння малоенергетичних пожеж в загальному випадку достатньо забезпечити його вміст у зоні горіння порядку 2 %. Хладону 10 (CCl<sub>4</sub>) для гасіння такої ж пожежі потрібно 16-18 %. Середньоенергетична пожежа для гасіння вимагає збільшення концентрації будь-якого хладону на 30-40 %, а високоенергетична – ще на 30-40 %. Що стосується типу горючого матеріалу, то, чим більше тепла виділяється при його горінні, тим більшу концентрацію хладону треба забезпечити для припинення його горіння. Щоб загасити

середньоенергетичну пожежу при горінні ацетону або гексану, необхідно забезпечити вміст у зоні горіння приблизно 4 % хладону 13B1 (CF<sub>3</sub>Br), при гасінні такої ж пожежі з горінням метанолу або ацетилену – 9 % концентрація тієї ж речовини. Для високоенергетичної пожежі ці цифри складають 4,5 % – для ацетону, 6,9 % – для гексану, 14,0 % – для метанолу і 19 % – для ацетилену.

Як і інертні гази, хладони використовуються для гасіння пожеж в огороженнях. Основними їх перевагами є швидкість дії і ефективність при значно менших кількостях, ніж потрібно для гасіння такої ж пожежі води, піни, або інертного газу. Для гасіння однакових пожеж хладону 114B2 (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>) потрібно в 10-12 разів менше ніж вуглекислого газу і в 15-20 разів менше ніж азоту.

На жаль, недоліки використання хладонів переважають переваги. Хладони відносяться до речовин токсичних. І самі хладони і продукти їх розкладу та реакцій з продуктами горіння здатні проходити крізь незахищену шкіру людей та тварин, а, потрапляючи у дихальні шляхи, викликати важкі подразнення. Максимально безпечні концентрації хладонів, які людина може витримати на протязі 1 хвилини, складають:

для хладону	13B1 (CF <sub>3</sub> Br)	1,0 – 1,2 %;
для хладону	12B1 (CF <sub>2</sub> ClBr)	4,0 – 5,0 %;
для хладону	114B2 (C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> )	1,5 – 2,0 %.

Взагалі-то перебільшувати шкідливість застосування хладонів було б некоректно. В зоні горіння вони перетворюються на продукти розкладу і продукти взаємодії з іншими речовинами. Сумарно такі продукти складають від 0,2 до 2 % від кількості шкідливих речовин, які утворюються на пожежі, що у 5-10 разів менше, ніж летальна концентрація. Продукти горіння – дим та карбон оксид і карбон діоксид – утворюються у значно більших кількостях і значно небезпечніші.

Корозійну активність сухі хладони практично не виявляють. Але волога, тим більше при температурі пожежі, викликає їх гідроліз до спиртів і галогеноводнів. Останні ж є основою для агресивних по відношенню до металів галогеноводневих кислот.,

Найбільш серйозні претензії до використання хладонів пов'язані з гіпотезою про те, що хладони, накопичуючись у верхніх шарах атмосфери, несуть відповідальність за зменшення там кількості озону. Згідно сучасних поглядів, озоновий шар, який оточує стратосферу нашої планети, затримує більшу частину ультрафіолетової частини випромінювання сонця і захищає планету від надмірного нагріву, а біологічні об'єкти – від згубних доз УФ-радіації. За загальноприйнятою теорією галогеновуглеводні реагують з озоном,

зменшують товщину його шару і сприяють утворенню в цьому шарі «озонових дірок».

Взагалі-то, це питання – дискусійне. Питома маса газоподібних хладонів на порядок перевищує питому масу повітря; більшість хладонів при нормальних умовах має тиск насиченої пари, набагато нижчий від тиску насиченої пари кисню та азоту. Отже, згідно з законами конвекції, ці речовини мають розподілятися у нижчих шарах атмосфери; чим вище, тим їх має бути менше. Крім того, кількість хладонів, що виробляється людством, порівняно з розмірами озонового шару настільки мала, що суттєвий їх вплив на цей шар викликає сумніви. Мають право на існування і гіпотези космічного походження галогеновуглеводнів у верхніх шарах атмосфери, і гіпотези їх вулканічного походження у далекому минулому.

Але, як би не було, наприкінці 80-х років нашого століття Монреальським протоколом представників більшості розвинених держав було рекомендовано заборонити виробництво, а в подальшому і застосування на нашій планеті будь-яких галогеновуглеводнів взагалі. Державам, в яких на кінець 20 століття було накопичено певні кількості хладонів та галонів, тимчасово дозволено їх використання до повного вичерпування.

#### *Висновок із питання 7.6.2*

Галогеновуглеводні (хладони та галони) використовуються при об'ємному гасінні пожеж у приміщеннях. Вони гасять полум'я за фізико-хімічним механізмом інгібування, реагуючи з активними частинками горіння (вільними радикалами та йонами), та утворюючи менш активні вільні радикали. Застосування хладонів має значні переваги перед застосуванням водних розчинів і інертних газів в плані ефективності та економічності. З огляду на токсичність хладонів і продуктів їх подальшого перетворення в умовах пожежі, при зберіганні і застосуванні галогеновуглеводнів слід дотримуватися певної обережності. Зважаючи на концепцію шкідливості галогеновуглеводнів для озонового шару, їх застосування поступово зменшується і найближчим часом буде припинено взагалі.

#### **7.6.3. Припинення горіння вогнегасними порошками**

Вогнегасні порошки, як і хладони, гасять полум'я при застосуванні у невеликих кількостях. Складаються такі порошки з солей металів. Головні з них – вогнегасячі солі калію, натрію та амонію. В Україні найбільше застосування знайшли натрій бікарбонат та амоній і діамоній фосфат. З огляду на те, що ці солі гідрофільні, для запобігання їх комкування при зберіганні до цих солей інші, які забезпечують гідрофобність, зменшуючи схильність окремих

частинок до злипання і знижуючи вартість. При виготовленні вогнегасних порошкових композицій всі ці солі розмелюють і сушать на стрічковому конвеєрі або у повітряному киплячому шарі. Оптимальні розміри частинок вогнегасних порошоків – 20-60 мкм.

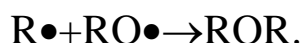
Вогнегасні порошкові композиції умовно поділяють на дві групи: порошки загального призначення і спеціальні порошки. Перші призначені для гасіння переважно пожеж органічних матеріалів: нафти, бензини, гасу, деревини, пластмас і т.п. Ці порошки створюють у зоні горіння аерозольні хмари. Найбільше застосування знайшли композиції на основі амоній і діамоній фосфатів: П-2 АП, П-4АП, П-2 АПМ, Пірант-А, ПФ. Більш дешевими, але менш ефективними є суміші на основі бікарбонату натрію, здебільшого ПСБ. Спеціальні порошки призначені для припинення горіння металів, металоорганічних сполук і т.п. Такі порошки (ПГС та ПХ) осідають на поверхні металу і утворюють на ній достатньо щільний шар, який ізолює поверхню від повітря. Їх основа – хлориди металів, переважно калію.

Класифікують вогнегасні порошкові композиції за типом пожежі, для гасіння якої вони призначені. Порошки ПСБ відносяться до класу ВС, тобто призначені для гасіння пожеж класів В, С та електроустановок під напругою до 1000 В; порошки П-2АП та П-2АПМ – до класу АВС, а порошки ПГС – до класу АВСD. На сьогодні, Українські виробники вогнегасних порошоків переходять до Європейського способу маркування порошоків, а саме: за видами пожеж, які вони можуть гасити (наприклад: АВС-50, ВС-30 тощо).

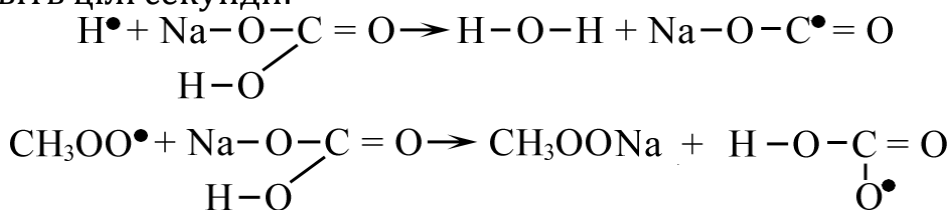
Як і випадку з хладонами, з огляду на малу кількість, потрібну для гасіння пожежі, зрозуміло, що охолоджуюча, ізолююча та флегматизуюча дія тут основними бути не можуть. Ясно, що вогнегасні порошки гальмують горіння хімічно. Конкретний же фізико-хімічний механізм такого гальмування викликає дискусії, які не закінчилися і на сьогодні. Одна з версій (гомогенна) передбачає, що вогнегасна сіль металу під дією високої температури випаровується і розкладається. При цьому зв'язки між атомами розриваються гомогенно, з утворенням вільних атомів металу, які мають на зовнішній орбіті неспарені електрони. Ці атоми і реагують з активними частинками, виводячи їх з процесу:



За другою версією (гетерогенною) вважається, що сіль металу виступає як селективний сорбент, вибірково адсорбуючи на своїй поверхні саме активні частинки горіння, які на цій поверхні реагують між собою:



Обидві гіпотези викликають такі ж сумніви, як і взаємодія активних частинок з фрагментами розкладу галогеноводнів. Гомогенний розклад солі іде з дуже малою швидкістю, активних частинок горіння теж утворюється мало. Концентрація і тих і других складає кожної миті не більше ніж одна частинка на мільйони відносно стабільних молекул. Отже при застосуванні порошків загального призначення зустріч двох активних частинок серед мільйонів нерозкладених молекул виглядає маловірогідною. Скоріше за все, і в цьому випадку, як і у випадку з хладонами, і у випадку інгібування реакцій полімеризації, відбувається зустріч активних частинок горіння (частинок, які мають неспарений електрон) з поверхнею нерозкладеної солі. Активна частинка при цьому утворює з сіллю комплекс, який в результаті такого приєднання теж набуває вільний електрон. Але тут, як і у випадку з хладонами, такий електрон має кращі умови для делокалізації. Розташована на поверхні металу нова частинка, не дивлячись на наявність неспареного електрону, може залишатися стабільною вже не мільярдне частки секунди, а довше, навіть цілі секунди:



Порошки спеціальні гасять горіння металів скоріше за все іншим шляхом. На відміну від газів, рідин і органічних твердих речовин, більшість металів має дуже високі температури кипіння (більші за 2300-2500 °C), горять вони гетерогенно, зона горіння розташована безпосередньо на поверхні. Вогнегасячі ж солі спеціального призначення плавляться при температурах, які нижчі від температури горіння металу, а киплять при температурах, вищих за останні. Наприклад, калій хлорид плавиться при температурі 776 °C, а кипить – при температурі 1407 °C. Потрапляючи на поверхню металу, що горить, сіль вогнегасного порошку розплавляється і розплавлений шар цієї солі створює на поверхні металу захисну плівку.

І для порошків загального призначення і для спеціальних порошків деяке значення мають і додаткові ефекти. Ефект розведення тут значення практично не має, збільшення об'єму зони горіння на 2-3 % на концентрацію горючого матеріалу і концентрацію окисника практично не впливає. А от значна теплоємність і значні теплоти плавлення, випаровування та розкладу цих солей помітно охолоджують зону горіння.

Порівняно з водою, піною та інертними газами вогнегасних порошків для гасіння однакових пожеж потрібно набагато менше і



діють вони значно ефективніше. На відміну від пін і хладонів, вогнегасні порошки практично не мають токсичних властивостей. Більшість компонентів вогнегасних порошкових складів застосовуються у сільському господарстві в якості мінеральних добрив і шкода для оточуючого середовища від їх застосування практично виключена.

До недоліків порошкових вогнегасних речовин загального призначення відноситься їх здатність доволі швидко лишати зону горіння, осідаючи на поверхню. Герметично покрити всю поверхню порошок не здатний і в деяких місцях лишаються тліючі осередки, що створює можливість повторного загорання. Оптимальним є, загасивши полум'я порошком, продублювати ліквідацію пожежі водою або піною. Слід зауважити, що і такий, двоступеневий підхід є вигідним, оскільки дозволяє значно зменшити витрату води чи піни.

#### *Висновок із питання 7.6.3*

На сьогодні вогнегасні порошки – найбільш ефективний і економічний засіб пожеж. Головний фізико-хімічний механізм їх дії – інгібування хімічної реакції горіння шляхом вилучення з процесу активних частинок горіння. До деякої міри порошки, що мають значну теплоємність і теплоту плавлення та випаровування, охолоджують зону горіння. Важливою передумовою застосування вогнегасних порошоків є їх безпечність з точки зору екології.

#### *Висновок із теми 7.6*

Серед сучасних засобів гасіння пожежі найбільш ефективними і економічними є засоби, що діють за фізико-хімічним механізмом інгібування реакції горіння. Їх застосування дозволяє значно скоротити час гасіння пожежі при витраті у 10 і більше разів меншій, ніж витрата інших речовин. Оптимальним з точки зору економії ресурсів і з точки зору нанесення мінімальної шкоди оточуючому середовищу є використання порошкових вогнегасячих складів.

#### *Контрольні питання до теми 7.6*

1. За яким фізико-хімічним механізмом гасять пожежу хладони та вогнегасні порошки загального призначення?
2. Які хімічні елементи входять до складу хладонів?
3. Які переваги перед застосуванням інших вогнегасних засобів має застосування хладонів?
4. Які недоліки має застосування хладонів і в чому полягає проблема «озонових дірок»?

5. Які теорії пояснюють дію вогнегасних порошоків загального призначення і який підхід до цього питання виглядає найбільш близьким до дійсного?

6. Чим від дії порошоків загального призначення відрізняється дія спеціальних вогнегасних порошоків?

*Література для поглибленого вивчення матеріалу даної теми*

1. Абдурагимов И.М., Андросов А.С., Исаева Л.К., Крылов Е.В. Процессы горения: Учебное пособие. – М.: Высшая инженерно-техническая школа МВД СССР, 1984. – 268 с.

2. Абдурагимов И.М., Говоров В.Ю., Макаров В.Е. Физико-химические основы развития и тушения пожаров – М.: Высшая инженерная пожарно-техническая школа МВД СССР, 1980. – 256 с.

3. Баратов А.Н., Иванов Е.Н. Пожаротушение на предприятиях химической и нефтеперерабатывающей промышленности – М.: Химия, 1979. – 368 с.

4. Баратов А.Н. и др. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочное издание. – М.: Химия, книга первая, 1990. – 496 с.

5. Баратов А.Н. и др. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочное издание. – М.: Химия, книга вторая, 1990. – 384 с.

6. Шрайбер Г., Порст П. Огнетушащие средства – М.: Стройиздат, 1975. – 240 с.

7. Повзик Я.С. Пожарная тактика - М.: ЗАО «СПЕЦТЕХНИКА», 2004. – 416 с.

8. Г.І. Єлагін, М.Г. Шкарабура, М.А. Кришталь, О.М. Тищенко. Основи теорії розвитку та припинення горіння. – Черкаси 2001 – 447 с.

## **Тема 7.7. Комбінування вогнегасних речовин і вибір оптимальної вогнегасної речовини для гасіння конкретної пожежі**

### **7.7.1. Способи комбінування вогнегасних речовин**

Комбінування вогнегасних речовин у більшості випадків має суттєві переваги перед застосуванням речовин індивідуальних, а іноді, є єдино можливим. По-перше, при комбінуванні використовується ефект синергізму, коли речовини підсилюють дію одна одної і в результаті потрібна для гасіння певної пожежі кількість їх суміші стає набагато меншою, ніж потрібна для гасіння такої ж пожежі сума кількостей компонентів при їх індивідуальному використанні. По-друге, комбінування дозволяє гасити пожежі з одночасним горінням на одній площі горючих матеріалів різного типу. Нарешті, при горінні, наприклад рідин, розлитих на великих площинах, а тим більше на поверхні водойми, без комбінованих засобів гасіння взагалі не обійтися. Вигідне комбінування і з економічної точки зору, оскільки дозволяє економію гасячих засобів.

Комбінування вогнегасних речовин можливе двома способами. За першим з них, індивідуальні вогнегасячі речовини подають у зону горіння окремо, у певній послідовності. Так, наприклад, при горіння купи пористої деревини спочатку збивають полум'я вогнегасячим порошком, а потім тліючу масу додатково заливають водою чи піною. Другий спосіб вимагає попереднього складання сумішей вогнегасячих речовин. Такі суміші обґрунтовуються теоретично і перевіряються експериментом.

Найчастіше комбінуються дорогі інгібітори з більш дешевими водою, піною чи спеціально підібраними носіями.

Хімічна піна, яка складається з вуглекислого газу і водного розчину натрій сульфату та поверхнево-активних речовин, вже є прикладом комбінування вогнегасячих засобів з різним фізико-хімічним механізмом дії. Вона діє не тільки як ізолюючий і як охолоджуючий засіб, а і, завдяки вивільненню вуглекислого газу, флегматизує горючу суміш.

Повітряно-механічна піна флегматизуючої здатності практично позбавлена. Мало того, повітря, що вивільнюється при її руйнуванні, збільшує в зоні горіння концентрацію окисника. Замінюючи в цих пінах повітря на азот або вуглекислий газ, можна додати ізолюючу дію і скоротити час гасіння у 2 – 3 рази. Якщо ж наповнити піну хладоном, тобто додати ще й інгібуючий ефект, час гасіння можна скоротити у 8-10, разів.

Порошки марки «СИ» – це подрібнений пористий силікагель, насичений хладоном. Така комбінація дозволяє пролонгувати дію

хладону, який не відразу виноситься конвекцією продуктів горіння, що часто відбувається при внесенні індивідуальних хладонів, а випаровується у зоні горіння поступово і використовується значно ефективніше. Найчастіше порошки марки «СИ» застосовуються при гасінні пожеж рідин, розлитих на великих поверхнях. В останні роки запропоновано дорогий і важкий силікагель, замінити спученим порошком перліту або вермікуліту, а хладони – замінити адсорбованою у порах такого носія вогнегасячою сіллю. Це особливо важливо при гасінні пожеж горючих рідин, розлитих на поверхні водойм. На відміну від силікагелю, який швидко занурюється під поверхню і залишає зону горіння, спучені носії плавають на поверхні, поступово десорбуючи вогнегасний компонент. Вогнегасяча ж сіль, на відміну від хладонів, не спричиняє шкоди оточуючому середовищу, зокрема флорі та фауні водойми.

Недоліки роботи з попередньо підготовленими сумішами вогнегасних речовин пов'язані зі складністю їх приготування і певною складністю використання.

#### *Висновок із питання 7.7.1*

Комбінування різних вогнегасних речовин проводиться двома способами – по черговим введенням їх у зону горіння або використанням попередньо змішаних їх сумішей. Комбіновані вогнегасні суміші у більшості випадків дозволяють гасити пожежі з більшою ефективністю і меншими витратами.

#### **7.7.2. Аерозольотворювальні суміші**

Вогнегасний порошок інгібує горючу суміш, впливаючи не неї своєю поверхнею. А при однаковій кількості поверхня тим більша, чим порошок дрібніший. З другого боку, занадто дрібний порошок виноситься з зони горіння конвективними потоками продуктів горіння, не встигнувши загасити полум'я. Крім того, розмелювання до занадто дрібного стану і наступне висушування мікронних порошоків – достатньо складна і достатньо дорога задача. Тому звичайні вогнегасні порошки мають ступінь подрібненості не менше 20-60 мкм.

Оптимальним виходом було б виготовлення дрібного порошку безпосередньо в зоні горіння. Це стало можливим після розробки генераторів вогнегасного аерозолу (ГВА) на основі зарядів аерозольотворювальних сумішей (АУС). В заряд АУС входять речовини, здатні горіти з утворенням вогнегасних солей, і речовини, здатні підтримувати горіння. У якості горючої речовини найчастіше використовуються полімери, зокрема полістирол. В якості окисника – калій нітрат ( $KNO_3$ ) та калій перхлорат ( $KClO_4$ ) або їх суміш.

При застосуванні таблетка ГВА підпалюється і закидається в зону горіння. Полімер окиснюється до газоподібних діоксиду вуглецю і парів води, які флегматизують горючу суміш. Мінеральний окисник відновлюється до дрібнодисперсної солі (наприклад,  $\text{KClO}_4$  до  $\text{KCl}$ ) або розкладається і реагує з вуглекислим газом (наприклад,  $\text{KNO}_3$  перетворюється у  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  і  $\text{N}_2$ ). Тверді частинки солі, які мають дуже малі розміри (від 0,5 до 20 мкм) утворюються безпосередньо в зоні горіння і знаходяться у ній час, достатній для участі у процесі гасіння. Сумарна поверхня таких частинок, а, отже, і ефективність їх дії, у декілька разів більша від поверхні звичайних порошкових засобів.

Вважається, що таке різке підвищення ефективності пояснюється не тільки збільшенням поверхні, а і ефектом «свіжої поверхні». Поверхня порошоків, які довго зберігалися, адсорбує значні кількості вологи, пилу і вуглекислого газу, які при гасінні пожежі до певної міри перешкоджають адсорбції активних частинок горіння. Свіжа ж поверхня для взаємодії з такими частинками абсолютно вільна.

Окисники з АУС ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KClO}_4$  і подібні) реагують з горючими речовинами на мономолекулярному рівні. Отже, якийсь час йони і атоми калію, хлору, нітрогену і т.п. елементів та їх агломератів знаходяться у газовій фазі. Тим не менше, маловірогідно, що фізико-хімічним механізмом їх дії є пряма взаємодія цих атомів і йонів з активними частинками горіння. Як і у випадку з хладонами та звичайними вогнегасними порошками більш вірогідними є зіткнення вільних радикалів горіння ( $\text{H}\bullet$ ,  $\text{CH}_3\bullet$ ,  $\text{HOO}\bullet$ ,  $\text{ROO}\bullet$  і інших) та фрагментів розкладу окисника ( $\text{K}\bullet$ ,  $\text{K}^+$  і інших) не між собою, а з молекулами горючої речовини і з поверхнями солей. При цьому на поверхні солі утворюються теж вільні радикали, але не такі активні як частинки горіння.

Гасіння аерозольними сумішами має суттєві переваги перед застосуванням інших речовин: високу ефективність гасіння, відсутність необхідності у трубопроводах і ємностях, які працюють під тиском, можливість довготривалого зберігання, легкість використання.

Недоліки таких засобів аналогічні недолікам звичайних порошоків. Полум'я вони збивають, але великої проникливості не мають і тління в масі горючої речовини не припиняється. Тому після зникнення полум'я у тому ж місці можлива його спонтанна повторна поява. Як і звичайні порошкові засоби, АУС неефективні при гасінні тліючих матеріалів. В негерметичних приміщеннях аерозольна хмара часто, не встигнувши загасити полум'я, виноситься з приміщення

конвективними потоками. Хмара суміші газоподібних і твердих продуктів, що виходить з ГВА, має температуру біля 800 °С. Ця хмара здатна підпалити горючі речовини, які ще не горять.

Водяна пара, вуглекислий газ і солі, що утворюються при використанні ГВА, до токсичних не відносяться. Помітних корозійних властивостей вони теж не мають. Найбільш небезпечною є розпеченість цієї хмари.

Забороняється застосовувати АУС:

- у приміщеннях, в яких знаходяться люди;
- при відсутності ознак полум'яного горіння, тобто для гасіння тліючих речовин;
- у випадках, коли винос аерозолу з приміщення буде перешкоджати евакуації людей.

#### *Висновок із питання 7.7.2*

Вогнегасні аерозольотворювальні суміші – ефективні і прості у використанні вогнегасні речовини. Застосовувати їх можна для гасіння пожеж будь-якого класу, у тому числі пожеж в електромережах. Неефективні вони лише при гасіння тліючих речовин.

#### **7.7.3. Вибір оптимальної вогнегасної речовини при гасінні конкретної пожежі**

В якості вогнегасних в принципі можна застосовувати багато з підручних і спеціально виготовлених матеріалів. Для гасіння кожної конкретної пожежі треба обирати засоби, використання яких є оптимальним. У будь-якому випадку загальні вимоги до таких засобів однакові. Вони повинні:

- володіти високим ефектом гасіння при малій витраті;
- бути доступними, недорогими і простими у використанні;
- як самі вогнегасні речовини, так і продукти їх перетворень у зоні пожеж не повинні бути шкідливими для людей, тварин і матеріальних цінностей, тобто повинні бути екологічно чистими.

При гасінні ж конкретної пожежі, треба враховувати її клас, властивості матеріалу, що горить, розміри пожежі і зовнішні умови.

Пожежі на відкритих просторах гасять по поверхні горіння. Основними вогнегасними речовинами для таких пожеж є вода, вода з необхідними добавками і піна, здебільшого піна середньої кратності. В деяких випадках використовують двоступеневе гасіння: вогнегасним порошком з наступним закріпленням водою або піною.

При гасінні пожеж на свердловинах (відкриті простори, класи В та С) іноді використовують вибуховий відрив полум'я від газового

факелу, але більш надійною є подача в місце виходу газу із свердловини струменю вогнегасячого порошку.

При гасінні пожеж рідин у резервуарах (відкриті простори, клас В) перш за все треба охолоджувати стінки резервуару, поливаючи їх водою. Усередину ж резервуару можна подавати інертні гази, повітряно-механічну піну середньої і низької кратності, вогнегасні порошки. Дуже обережно слід відноситися до подачі у верхню частину резервуару, як тонкорозпиленої води, так і, особливо, водяного струменю. Раптове перетворення води у пару викликає у верхній частині вибухове збільшення об'єму газоповітряної суміші, а отже і тиску. Раптове підвищення тиску може розвалити резервуар і викликати розлив усього його вмісту на значну площину.

Гасіння пожежі при горінні на технологічних установках (відкриті простори, клас В) проводять водяним струменем, тонкорозпиленою водою, повітряно-механічною піною, іноді вогнегасячими порошками.

Великі труднощі викликає гасіння пожеж розлитих горючих рідин (теж відкриті простори, клас В), особливо при розливі на поверхні водойми. Ці рідини практично завжди легші за воду. Отже, воду тут застосовувати не можна, так як горюча рідина буде розташовуватися на поверхні і розноситися водою, поширюючи пожежу. Вогнегасні порошки – це солі з середньою питомою густиною, майже вчетверо більшою за густину води і, тим більше, за густину горючої рідини. Тож вони швидко занурюються під поверхню, залишаючи зону горіння, яка розташовується над поверхнею. Ефективним вважається використання силікагелю або перліту, просочених галогеновуглеводнями. Але, по-перше, вони дорогі та малодоступні. А, головне, дуже шкідливі для оточуючого середовища. На практиці, застосовується практично єдиний засіб – повітряно-механічна пінами середньої кратності. Це теж має недоліки. При великих площинах піну важко подати на значну відстань, а поверхнево-активні речовини, що входять до її складу, вбивають усе живе, особливо це стосується флори і фауни водойм. У останні роки в Черкаському інституті пожежної безпеки розроблено і запатентовано вогнегасні речовини – подрібнені спучені матеріали (вермікуліт, перліт, тирса деревини), що використовуються в якості носія, і імпрегновані в порах носія вогнегасячі солі. Такий засіб має питому густину, меншу за питому густину води і вуглеводневих рідин. При гасінні пожежі він весь час лишається на поверхні, тобто в зоні горіння, поступово під дією пожежі десорбуючи сіль (у випадку мінерального носія), або виділяючи цю сіль внаслідок піролізу деревини. До переваг такого засобу відносяться ефективність його дії, невелика вартість і практично повна екологічна безпечність.

Вермікуліт та перліт звичайно застосовуються у сільському господарстві для структурування ґрунтів. Після пожежі їх можна зібрати сітками з поверхні водойми і висипати у потрібному місці. Деревина – абсолютно чистий з екологічної точки зору матеріал. Вогнегасячі ж солі (амоній та діамоній фосфат) теж використовуються у сільському господарстві як добрива, і шкоди оточуючому середовищу нанести не можуть.

Горіння твердих матеріалів на відкритих просторах (клас А) переважно гасять водою, іноді водою зі змочувачем.

При гасінні пожеж у приміщеннях переважно використовується гасіння об'ємне. Зважаючи на те, що у приміщеннях можуть знаходитися люди, тварини, матеріальні цінності, треба обирати засоби, які не наносять шкоди здоров'ю людей і, по можливості, не знищують матеріальні цінності. У житлових будинках, адміністративних будівлях, бібліотеках, музеях, магазинах, складах, культурно-освітніх та лікувальних закладах і т.п. як правило використовують воду. Якщо є впевненість у повній евакуації людей, можна використовувати змочувальні добавки і повітряно-механічну піну середньої і високої кратності.

При пожежах на будівельних майданчиках, у новобудовах, або будівлях, що капітально ремонтуються, впевнившись, що людей точно немає, можна застосовувати піну високої і середньої кратності.

Особливої обережності вимагає гасіння пожеж у фізичних і хімічних лабораторіях. У фізичних лабораторіях частим є наявність обладнання під високою напругою, причому як підключених до загальної мережі, так і автономних, типу потужних акумуляторів. У хімічних – звичайно зберігаються лужні метали, металоорганічні і карбідні сполуки, а також горючі рідини, що не змішуються з водою. Щоб унеможливити вибух або ураження електричним струмом тут треба використовувати порошкові вогнегасні речовини та нейтральні гази.

При гасінні пожеж в приміщеннях з особо цінним обладнанням: обчислювальних центрах, лабораторіях з дорогими і унікальними приладами, машинних залах і т.п. використовують хладони, азот, вуглекислий газ, а в особливих випадках – аргон.

На підприємствах і установках енергетичної галузі (ТЕЦ, підстанціях і т.п.) при пожежах на відкритих просторах краще за все використовувати порошкові вогнегасні речовини. У виняткових ситуаціях доводиться гасити такі пожежі і водою, і водою зі змочувачем. Тут, по-перше, треба вжити всіх заходів для відключення електроструму, а, по друге, обов'язково впевнитися у надійному заземленні стволів і дотриманні необхідної відстані, тобто необхідного співвідношення між діаметром ствола і його довжиною. В закритих приміщеннях енергетичної галузі (залах, кабельних



тунелях) пожежі гасять повітряно-механічними пінами середньої кратності або вуглекислим газом.

Об'єкти автотранспорту та авіатранспорту характеризуються наявністю великої кількості горючих рідин. Найчастіше їх гасять повітряно-механічними пінами низької кратності. Ефективним тут є комбінування речовин: спочатку порошковою хмарою знищують факел полум'я, а відразу після цього, піною низької кратності охолоджують осередок горіння і ізолюють цей осередок від парів горючої рідини. Одночасно необхідно охолоджувати водою усі металеві та інші нагріті поверхні.

У трюмах кораблів пожежі гасять повітряно-механічними пінами середньої кратності, водяним паром або вуглекислим газом. Не можна воду, її розчини, водяний пар і піну використовувати при гасінні вантажу, який може з водою реагувати при звичайній або підвищеній температурі, у тому числі для гасіння тліючого вугілля.

В сучасну епоху дуже велика кількість горючих рідин (нафти і продуктів її переробки) перевозяться багатотоннажними танкерами. Випадкові, або викликані терористичними актами аварії таких танкерів викликають потужні пожежі, завдають не тільки значних матеріальних втрат, а і непоправної шкоди довкіллю. Такі пожежі мали б бути придушеними в найкоротшій термін, та, на жаль, вони часто продовжуються тижнями. Якщо пожежа помічена вчасно і танкер має невелику кількість пошкоджень а температура порівняно невисока, процес можна зупинити безпосередньо в танку. Для цього в зону горіння подають піну, а палубу і всі металеві поверхні охолоджують водою. Якщо ж танкер почав руйнуватися, в його бортах з'явилися отвори і горюча рідина почала вилитися, треба запобігти розливанню цієї рідини і поширенню пожежі. З цією метою осередок пожежі разом з танкером оточують бонами. Саму ж пожежу гасять піною, іноді – порошком і піною. Оптимальним тут також було б застосування пористих носіїв, просочених вогнегасними порошками. Їх здатність плавати на поверхні дозволила б використання і для гасіння пожежі і для оточення місця розливу горючої речовини з метою запобігання поширенню пожежі.

В багатьох державах, і в Україні зокрема, накопичено великі запаси отрутохімікатів сільськогосподарського і військового призначення. Деякі зі складів таких речовин багато років як закинуті і перебувають без нагляду. При пожежах на таких складах застосовують воду і повітряно-механічну піну різної кратності. При цьому слід враховувати токсичність цих речовин і токсичність продуктів їх згорання та продуктів їх реакції з водою, яка подається для гасіння. А у випадку з селітрами можливий і вибух. Вибухають (під дією високої температури або удару) виключно сухі селітри. Тому при пожежі на складі мінеральних добрив, де можливе зберігання аміачної і інших селітр, слід подавати велику кількість води так, щоб вона не тільки

змочувала поверхню, а проникала всередину маси. Зрозуміло, що більшість добрива при цьому буде втрачено, але втрати він можливого вибуху становитимуть суму, в рази більшу, та ще й можливі жертви серед персоналу.

#### *Висновок з питання 7.7.3*

Правильне комбінування вогнегасних речовин підвищує ефективність дії вогнегасних засобів. Найбільш прогресивними є комбінації з дешевих, особливо з високопористих, носіїв та адсорбованих в їх порах вогнегасних порошоків. Обираючи засіб для гасіння конкретної пожежі, необхідно звертати увагу на клас пожежі, особливості матеріалу, який горить, особливості об'єкту і умови, що склалися.

#### *Висновок із теми 7.7*

Комбінування вогнегасних речовин дозволяє використовувати позитивні якості кожної з них і ефект синергізму, підсилення дії одної за рахунок впливу іншої. При гасінні конкретної пожежі вибір засобу гасіння проводять, враховуючи його ефективність в даних умовах і можливий ступінь негативного впливу на людей, оточуюче середовище і матеріальні цінності.

#### *Контрольні питання до теми 7.7*

1. Які переваги має комбінування вогнегасних речовин?
2. Які способи комбінування вогнегасних речовин використовуються?
3. Які компоненти входять до складу порошоків марки СИ?
4. Які компоненти входять до складу АУС?
5. Яким фізико-хімічним механізмом пояснюється ефективність дії ГВА?
6. З яких міркувань обираються вогнегасні речовини при гасінні конкретної пожежі?
7. Які вогнегасні речовини застосовуються при гасінні пожеж твердих речовин на відкритих просторах?
8. Які вогнегасні речовини застосовуються при гасінні пожеж на свердловині?
9. Які вогнегасні речовини застосовуються при гасінні пожеж в резервуарах з горючими рідинами?
10. Які вогнегасні речовини застосовуються при гасінні пожеж на відкритих технологічних установках?
11. Які вогнегасні речовини можна вважати найбільш ефективними при гасінні пожеж рідин, розлитих на великих площинах?
12. Які вогнегасні речовини застосовуються при гасінні пожеж у будівлях з можливим перебуванням людей?

13. На що треба звертати увагу при гасінні пожеж у фізичних та хімічних лабораторіях?

14. Які вогнегасні речовини застосовуються при гасінні пожеж на авіатранспорті та автотранспорті?

15. Які вогнегасні речовини застосовуються при гасінні пожеж у трюмах кораблів?

16. Які проблеми виникають при гасінні пожеж танкерів?

17. Які вогнегасні речовини застосовуються при гасінні пожеж на складах мінеральних добрив та отрутохімікатів?

*Література для поглибленого вивчення матеріалу даної теми*

1. Абдурагимов И.М., Говоров В.Ю., Макаров В.Е. Физико-химические основы развития и тушения пожаров – М.: Высшая инженерная пожарно-техническая школа МВД СССР, 1980. – 256 с.

3. Баратов А.Н., Иванов Е.Н. Пожаротушение на предприятиях химической и нефтеперерабатывающей промышленности – М.: Химия, 1979. – 368 с.

4. Баратов А.Н. и др. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочное издание. – М.: Химия, книга первая, 1990. – 496 с.

5. Баратов А.Н. и др. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочное издание. – М.: Химия, книга вторая, 1990. – 384 с.

6. Шрайбер Г., Порст П. Огнетушащие средства – М.: Стройиздат, 1975. – 240 с.

7. Г.І. Єлагін, М.Г. Шкарабура, М.А. Кришталь, О.М. Тищенко. Основи теорії розвитку та припинення горіння. – Черкаси 2001 – 447 с.

8. Копылов Н.П., Жевлаков А.Ф., Николаев В.М., Андреев В.А. Создание систем аэрозольного пожаротушения // Юбилейный сборник трудов ВНИИПО. – М.: ВНИИПО МВД России, 1997. – с. 373 – 383.

9. Черкаський інститут пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля. Г.І.Єлагін, М.А.Кришталь, Р.О.Палагін. Вогнегасний засіб. Патент України №91400, 2014 р., Бюл. № 13/2014.

10. Черкаський інститут пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля. Г.І.Єлагін, М.А.Кришталь, Р.А.Палагін. Спосіб виробництва вогнегасного засобу. Патент України №91399, 2014 р., Бюл. № 13/2014.

11. Черкаський інститут пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля. Г.І.Єлагін, І.О. Ющук, О.М.Тищенко, Є.С.Алексєєва. Вогнегасний засіб. Патент України №136531, 2019 р., Бюл. № 16.

12. Черкаський інститут пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля. Г.І.Єлагін, І.О. Ющук, О.М.Тищенко, О.С. Алексєєва. Спосіб виготовлення вогнегасного засобу. Патент України №136533, 2019 р., Бюл. № 16.

## **ДОДАТКИ**

**Рівняння, константи рівнянь,  
таблиці та номограми,**

необхідні при засвоєнні курсу  
«Виникнення і розвиток горіння і вибуху, припинення горіння»

1. Об'єм повітря, що витрачається при даних умовах на горіння речовини:

$$V_n^t = \frac{m \cdot \beta \cdot 4,76 \cdot 22,4 \cdot P_o \cdot T_t \cdot \alpha}{M \cdot P_i \cdot T_o}, \text{ м}^3$$

2. Об'єм повітря, що витрачається на горіння газу:

$$V_n^t = 4,76 \cdot \beta \cdot V_{Г.Г.} \cdot \alpha, \text{ м}^3$$

3. Об'єм повітря, що витрачається для спалювання 1кг суміші речовин, або речовини з невідомою молекулярною масою:

$$V_{П}^O = 0,269 \left( \frac{[C]}{3} + [H] + \frac{[S] - [O]}{8} \right), \text{ м}^3$$

4. Об'єм одного кг-молю газу за даних умов:

$$V_t = \frac{22,4 \cdot P_o \cdot T_{Г.Г.}}{P_{Г.Г.} \cdot T_o}, \text{ м}^3$$

5. Об'єм продуктів горіння:

$$V_{П.Г.} = \frac{V_t \cdot \sum n_i \cdot m}{M}, \text{ м}^3 \quad V_{П.Г.}^O = \frac{22,4 \cdot \sum n_i \cdot m}{M}, \text{ м}^3$$

6. Допоміжна таблиця для розрахунку об'єму продуктів горіння суміші речовин, або речовин з невідомою молекулярною масою

Назва речовини	CO <sub>2</sub> , м <sup>3</sup>	H <sub>2</sub> O, м <sup>3</sup>	SO <sub>2</sub> , м <sup>3</sup>	N <sub>2</sub> , м <sup>3</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , м <sup>3</sup>
Вуглець	1,86	-	-	7,0	-
Водень	-	11,2	-	21,0	-
Сірка	-	-	0,7	2,63	-
Фосфор	-	-	-	4,7	0,36
Азот в паливі	-	-	-	0,8	-
Азот за рахунок кисню	-	-	-	-2,63	-
Волога в паливі	-	1,24	-	-	-

7. Коефіцієнт горючості:

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

8. Теплота горіння суміші індивідуальних речовин (мольна):

$$\Delta H_{Г.Г.}(Q_n) = \sum H_{утвП.Г.} - \sum H_{утвГ.Р.}, \text{ кДж/ моль}$$

9. Перерахунок мольної теплоти в масову:

$$Q_n = \frac{H_{Г.Г.} \cdot 1000}{M}, \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$$

10. Перерахунок мольної теплоти в об'ємну:

$$Q_H = \frac{H_{\Gamma} \cdot 1000}{Vt}, \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3}$$

11. Теплота горіння матеріалу з невідомою хімічною формулою або суміші матеріалів (формула Д.І. Менделєєва):

$$Q_B = 339C + 1257H - 109(O + N - S), \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$$

$$Q_H = 339C + 1257H - 109(O + N - S) - 25(9H + W), \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$$

12. Середній тепловміст продуктів згорання:

$$q_{\Gamma} = \frac{Q_H}{V_{\text{П.Г.}}}, \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3}; \quad q_{\Gamma} = \sum q_i \cdot V_i \quad i = \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} \text{ і т.д.}$$

13. Загальна формула інтерполяції при розрахунках калориметричної температури горіння:

$$T_{\Gamma} = T_M + \frac{(T_{\delta} - T_M) \cdot (Q_H - q_M)}{q_{\delta} - q_M}$$

14. Закон діючих мас:

$$v = \kappa \cdot [A]^m \cdot [B]^n$$

15. Рівняння Ареніуса:

$$K_T = K_O \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

16. Рівняння швидкості хімічної реакції:

$$v_T = K_O \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot [A]^m \cdot [B]^n$$

17. Швидкість тепловиділення при горінні

$$q_{\text{вид}} = Q \cdot V \cdot v, \frac{\text{кДж}}{\text{с}} \quad q_{\text{вид}} = Q \cdot V \cdot \kappa \cdot [A]^m \cdot [B]^n e^{-\frac{E}{RT}}, \frac{\text{кДж}}{\text{с}}$$

18. Швидкість тепловіддачі в оточуюче середовище:

$$q_{\text{зн}} = \alpha \cdot S \cdot \Delta T, \frac{\text{кДж}}{\text{с}}$$

19. Загальна кількість карбонних ланцюгів в індивідуальній органічній сполуці:

$$m_i = \frac{M_p \cdot (M_p - l)}{2},$$

$M_p$  – кількість груп  $\text{CH}_3$ .

20. Середня довжина ланцюга даної сполуки

$$l_{сер} = \frac{\sum m_i \cdot c_i}{m_i} = \frac{2 \cdot \sum m_i \cdot c_i}{M_p \cdot (M_p - I)}$$

21. Допустима температура нагріву технологічної поверхні:

$$t_{дон} \leq 0,8 t_{сзг}$$

22. Час нагрівання ( $\tau$ ) зразка при температурі  $t^\circ\text{C}$ , необхідний для підігріву до самозагорання:

$$n_g \cdot lq\tau = A_g - lqt$$

23. Рівняння критичних умов загорання Я.Б. Зельдовича:

$$\left( \frac{dT}{dy} \right)_{крит} = 0$$

24. Рівняння критичних умов загорання Д.А. Франк-Каменецького:

$$\left( \frac{dT}{dy} \right)_{кр} = \sqrt{\frac{2}{\lambda} qv(T_{cm}) \frac{RT_{cm}^2}{E}}$$

$$l = \sqrt{\frac{\lambda(T_{CT} - T_o)^2 \cdot E}{2q \cdot v \cdot (T_{CT}) \cdot RT_{CT}^2}} \quad d = \sqrt{\frac{\lambda(T_{CT} - T_c)^2 \cdot E}{2q \cdot v \cdot (T_{CT}) \cdot RT_{CT}^2}}$$

25. Залежність розподілу температури на відстані  $r$  до нагрітого сферичного тіла від часу  $\tau$  (Я.Б. Зельдович):

$$T = T_{II} + \frac{Q}{c_p \cdot \rho \cdot (4\pi \cdot \alpha \cdot \tau)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{r^2}{4\alpha \cdot \tau}}$$

26. Залежність часу охолодження іскри від температури (Я.Б.Зельдович):

$$\Delta\tau_{охл} \cong \frac{\theta}{6\pi \cdot \alpha \cdot (T_{\Gamma} - T_o)} \left( \frac{Q}{c_p \cdot \rho \cdot (T_{\Gamma} - T_o)} \right)^{\frac{2}{3}}$$

$$\theta = \frac{RT_{\Gamma}^2}{E}; \quad \chi_{екв} \geq 3,7\delta_{пол}$$

27. Кількість енергії, потрібна для запалювання (мінімальна енергія):

Стационарні умови: 
$$Q = \frac{\lambda_{\Gamma}^3 \cdot T_0^2 \cdot (T_{\Gamma} - T_0)}{u_H^3 \cdot P_0^2 \cdot c_p^2}$$

В потоці газу: 
$$Q = \frac{l \cdot \lambda \cdot c_p \cdot \rho (T_2^2 \cdot (T_2 - T_0))}{q \cdot v}$$

28. Розрахунок мінімальної енергії запалювання:

По н-бутану: 
$$E_{кр} = \frac{0,036}{(u_H)^2}$$

По критичному діаметру гасіння: 
$$E_{кр} = 0,01 d_{кр}^{2,5}$$

Експериментально: 
$$E = 0,5 C (U_0^2 - U_{II}^2); \quad E = 0,5 \cdot C \cdot U_0^2$$

29. Нормальна, видима і масова швидкість поширення полум'я:

$$u_H = \frac{dn}{dt}, \text{ м/с}, \quad u_E = \frac{dl}{dt}, \text{ м/с}, \quad u_M = \rho_0 \cdot u_H, \frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}};$$

$$u_H = u_E \cdot \cos \varphi; \quad u_H = u_E \frac{S}{F}$$

30. Рівняння нормальної швидкості за Я.Б. Зельдовичем:

$$u_H = \frac{\sqrt{2 \cdot Q \cdot \lambda \cdot \kappa \cdot \varphi_2^{n_1} \cdot \varphi_{ок}^{n_2} \cdot e^{-\frac{E}{RT_2}} \cdot \frac{RT_2^2}{E}}}{c_p \cdot \rho_0 \cdot (T_{\Gamma} - T_0)}$$

31. Критичний гасильний діаметр:

$$d_{кр} = -\frac{62 \cdot R \cdot T_c \cdot \lambda_c}{u_H \cdot c_p \cdot P_0}$$

32. Безпечний діаметр:

$$d_{без} = \frac{d_{кр}}{2,7}$$

33. Загальне тепловиділення вибуху:



$$Q_{заг} = \Delta H_{гор} - R \cdot T \cdot \Delta n$$

34. Нижня та верхня концентраційні межі поширення полум'я:

$$\varphi = \frac{100}{\beta a + v}, \%$$

	а	в
НКМПП	8,684	4,679
ВКМПП		
$\beta \leq 7,5$	1,550	0,560
$\beta \geq 7,5$	0,768	6,554

35. НКМПП та ВКМПП для суміші горючих речовин:

$$\varphi_{сум} = \frac{100}{\sum \frac{m_i \cdot 100}{\varphi_i}}$$

36. Середнє найближче значення НКМПП та ВКМПП для флегматизованої системи:

$$\varphi_{фл} = \frac{\varphi_{сум} \left( 1 + \frac{\varphi_{н.г.}}{100 - \varphi_{н.г.}} \right) \cdot 100}{100 + \varphi_{сум} \cdot \frac{\varphi_{н.г.}}{100 - \varphi_{н.г.}}}$$

37. Максимальний тиск вибуху:

$$P_{виб} = \frac{P_o \cdot T_{виб} \cdot \sum n_{i П.Г.}}{T_o \cdot \sum n_{i сум.вих.}}$$

38. Висота факелу дифузійного горіння:

$$H_{пол} = \frac{\kappa \cdot \rho \cdot g \cdot \chi^2}{4\varphi_o D}, \text{ м}$$

39. Рівняння Клаузіуса-Клапейрона:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{вип}}{R \cdot T^2}$$

40. Залежність тиску насиченої пари від теплоти випаровування і температури:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\lg P_1 = \lg P_2 - \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{2,3R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

41. Загальна формула інтерполяції при розрахунках тиску насиченої пари:

$$P_{\text{дiсне}} = P_M + \frac{(t - t_M) \cdot (P_{\sigma} - P_M)}{t_{\sigma} - t_M}$$

42. Рівняння Антуана:

$$\lg P = A - \frac{B}{t + C_A}$$

43. Тиск насиченої пари рідин, нерозчинних одна в одній:

$$P_{\text{сум}} = \sum P_i$$

44. Тиск насиченої пари суміші рідин взаєморозчинних:

$$P_{\text{сум}} = \sum P_i \cdot r_i, \quad r_i = \frac{\frac{g_i}{M_i}}{\sum \frac{g_i}{M_i}}$$

45. Концентрація у повітрі насиченої пари рідини:

$$\varphi_{\Phi} = \frac{P_{\text{нар}} \cdot 100}{P_{\text{заг}}}, \% \text{ об'ємн.}; \quad \varphi_{\Phi}^1 = \frac{P_{\text{нар}} \cdot M \cdot 1000}{P_{\text{заг}} \cdot V_t} = \frac{\varphi_{\Phi} \cdot M \cdot 10}{V_t}, \frac{\text{г}}{\text{м}^3}$$

46. Граничнодопустима вибухонебезпечна концентрація:

$$\text{ГДВК} = \text{НКМПП} \cdot K_{\sigma}$$

47. Температурні межі поширення полум'я:

$$t_{\text{м.н.}} = \kappa \cdot t_{\text{кин}} - l$$

48. Температура спалаху:

$$t_{\text{сн}} = 1,14 \{ t_{\text{НМПП}} + 2 \}; \quad t_{\text{сн}} = t_{\text{кин}} - 18\sqrt{K} \quad (\text{ф-ла Елея})$$

49. Коефіцієнт горючості:

$$K = 4n_C + 4n_S + n_H - 2n_O - 2n_{Cl} - 3n_P - 5n_{Bч}$$

50. Температура спалаху суміші:

$$t_{\text{сн.сум}} = \frac{A \cdot t_A + B \cdot t_B - f(t_A - t_B)}{100}$$

51. Масова і лінійна швидкість вигорання рідини:

$$m = l \cdot \rho, \quad \frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$$

52. Лінійна швидкість вигорання рідини в резервуарі:

$$l = \frac{Q - c_p \cdot \rho \cdot (T - T_0) \mu}{\chi \cdot \rho}$$

53. Розподіл температур при прогріві рідини вглиб розподіл першого типу:

$$T = T_{nc} + (T_{nb} - T_{nc}) \cdot e^{-k \cdot z},$$

гомотермічний розподіл (залежність товщини від часу):

$$\varepsilon = \varepsilon_r (1 - e^{\mu \tau})$$

54. Лінійна, масова та приведена масова швидкість вигорання твердого матеріалу:

$$g_M^1 = g_0 \cdot \rho \quad \text{кг/с}; \quad g_M = g_M^1 \cdot \frac{F_{n,z}}{F_2} \quad \frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$$

55. НКМПП для аерозолію:

дрібнодисперсного ( $\leq 10 \mu\text{м}$ )  $\varphi_H^1 = 0,41 \cdot \varphi_H^0 \cdot M, \quad \frac{\text{с}}{\text{м}^3}$

грубодисперсного (40-50  $\mu\text{м}$ )  $\varphi_H^1 = 0,164 \cdot \varphi_H^0 \cdot M, \quad \frac{\text{с}}{\text{м}^3}$

56. Постійне ( $P_S$ ) та тимчасове ( $P_T$ ) пожежне навантаження:

$$P = \frac{M_i \cdot Q_i}{S} \quad \text{МДж/м}^2 \quad P = \frac{M_i}{S} \quad \text{кг/м}^2$$

57. Мінімальна енергія запалювання:

$$W = \alpha q_2 l k, \quad \alpha = 0,16, \quad q_2 = \int_{t_{поч}}^t c_{cp} \cdot c_p \cdot \rho_2 \cdot dt$$

58. Теплота пожежі

$$Q_{\Pi} = \beta_{xH} \cdot v_M \cdot F_{\Pi} \cdot Q_H$$

59. Приведена теплота пожежі

$$Q_{\Pi} = \beta_{xH} \cdot v_M \cdot Q_H$$

60. Залежність висоти факелу полум'я від дебіту газової свердловини:

$$H_{\phi}(m) = 23 \cdot V^{0,4} \left( \frac{\text{млн.м}^3}{\text{добу}} \right), \quad V = 0,0025 H_{\phi}^2, \quad H_{\phi} \approx 20 \sqrt{V}$$

61. Максимальний діаметр у верхній частині турбулентного дифузійного газового факелу:

$$D_{\phi} = (0,1 - 0,15) H_{\phi}$$

62. Інтенсивність випромінювання компактного вертикального газового фонтану:

$$q = \frac{fQ_{II}}{4\pi R^2}, \quad f = \sqrt{0,048M}, \quad Q_n = \beta V_2 Q_H$$

63. Гранична безпечна відстань від центру полум'я газового фонтану (факелу):

$$R = \left( \frac{fQ_{II}}{4\pi q_{безп.}} \right)^{1/2} \quad q_{безп.} = 5,6 \cdot 10^6 \quad \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2 \cdot \text{год}}$$

$$L_{безп.} = \left[ R^2 - \left( H + \frac{H\phi}{2} \right)^2 \right]^{1/2}$$

З урахуванням вітру:

$$L_{безп.} = \left\{ R^2 - \left[ H + \left( \frac{H\phi}{2} - H \right) \cos \theta \right]^2 \right\}^{1/2} + (X_M - H) \sin \theta$$

64. Кількість тепла, що виділяється при горінні рідини в резервуарі:

$$q_{вид} = \pi R^2 \cdot V_0 \cdot \beta \cdot \rho \cdot Q_H$$

65. Кількість тепла, що випромінюється факелом конічного полум'я над резервуаром:

$$q_{випр} = \epsilon_{пол} \cdot \sigma_0 \cdot T_{пол}^4 \cdot F_{пол}$$

66. Зміна при горінні рівня рідини з часом:

$$H = K \cdot \tau^n, \quad n = 0,55 - 0,75$$

67. Швидкість поширення вітру на складах деревини за напрямком вітру:

$$v_p = v_{p0} \left[ 1 + 0,14 \left( \frac{v_g}{v_{p0}} \right)^{0,32} \right]$$

68. Інтенсивність тепловиділення і приведена масова швидкість вигорання пожежної навантаги при пожежі в огороженні:

$$Q_{пож} = \beta \cdot Q_H \cdot v_M \cdot F_{пож} \quad v_M = (aT_{пож} + bI_{\Gamma}) \nu_{M0}$$

69. Швидкість вигорання полімерних матеріалів:

$$\lg v_M = a \lg c_{O_2}; \quad a = 3,175 \quad \text{або} \quad v_M = \frac{A}{T_{кр} - T_v} - B$$

70. Залежність площини пожежі від основних параметрів її розвитку:

$$F_{II} = \kappa (v_p \cdot \chi)^n; \quad v_p = (a_I T_{пож} + v_I I_{\Gamma}) v_{p0}$$

71. Тепловий баланс пожежі:

$$Q_{II} = Q_{II,\Gamma} + Q_K + Q_{випр}, \quad Q_K = \alpha \cdot F_{II} \cdot \Delta T,$$

$$Q_{випр} = \delta_o \cdot \varepsilon \cdot T_{\Gamma}^4 \cdot F_{II}$$

72. Тепловий баланс пожежі в огороженні:

$$Q_{II} = Q'_{II,\Gamma} + Q''_{II,\Gamma} + Q_{конс} + Q_{г.м.} + Q_{випр}$$

$$m \cdot Q_{випр} = Q'_{II,\Gamma} + Q_{випр} + Q_{конс} + Q_{г.м.}$$

$$Q''_{II,\Gamma} = v_m \cdot F_{II} \cdot c_p [V_{II,\Gamma} + V_o(\alpha - I)](t_{II} - t_o)$$

$$\beta v_m Q_H \cdot F_{II} \cdot c_p [V_{II,\Gamma} + V_o(\alpha - I)](t_{II} - t_o) + m \beta v_m Q_H F_{II}$$

73. Середньооб'ємна температура пожежі в огороженні:

$$t_{II} = \frac{Q_H (I - m) \beta}{c_p [V_{II,\Gamma} + V_o(\alpha - I)]} + t_o; \quad T_{сер} = (q, \alpha, \chi) \text{ (номограма)}$$

74. Стандартна температурна крива пожежі в огороженні:

$$t_{II}^{cm} = 345 \lg(8\chi + I); \quad t_{II}^{cm} = 500\chi^{0,15}$$

75. Різниця тиску стовпів зовнішнього і внутрішнього повітря при пожежі в огороженні:

$$\Delta P = H p_{пов} - H p_{\Gamma} = H(\rho_{пов} - \rho_{\Gamma})$$

76. Відстань від осі верхніх та нижніх отворів до нейтральної зони при пожежі в приміщенні:

$$h_H = \frac{H}{\left(\frac{f_H}{f_E}\right)^2 \frac{\rho_{пов}}{\rho_{\Gamma}} + I}; \quad h_E = \frac{H}{\left(\frac{f_E}{f_H}\right)^2 \frac{\rho_{\Gamma}}{\rho_{пов}} + I}$$

$$h_H = \frac{H}{\left(\frac{f_H}{f_E}\right)^2 \frac{T_{\Gamma}}{T_{пов}} + I}; \quad h_E = \frac{H}{\left(\frac{f_E}{f_H}\right)^2 \frac{T_{пов}}{T_{\Gamma}} + I}$$

77. Швидкість повітря в отворах:

$$v_H = \sqrt{2gh_H \frac{\rho_{пов} - \rho_{\Gamma}}{\rho_{пов}}}; \quad v_E = \sqrt{2gh_H \frac{\rho_{пов} - \rho_{\Gamma}}{\rho_{\Gamma}}}$$

78. Масовий потік притокового повітря або газу, що видаляється, при пожежі в огороженні:

$$G_{нов} = G_{\Gamma} = \mu_1 \mu_2 f_1 f_2 \sqrt{\frac{2gh(\rho_{нов} - \rho_{\Gamma})\rho_{нов}\rho_{\Gamma}}{f_H^2 \rho_{нов} + f_v^2 \rho_{\Gamma}}}$$

79. Збільшення газообміну при пожежі в огороженні:

$$\frac{V_1}{V} = \frac{n\sqrt{2}}{\sqrt{n^2 + 1}}; \quad \frac{f_H}{f_v} = n; \quad V_1 \text{ при } f_H > f_v; \quad V \text{ при } f_H = f_v$$

80. Коефіцієнт надлишку повітря при пожежі в огороженні:

$$\alpha = \frac{G_{нов}^{\phi}}{G_{нов}^T}; \quad G_{нов}^T = v_M \cdot F_{\Pi} \cdot V_{нов}^O \cdot \rho_{нов}$$

81. Інтенсивність газообміну:

$$I_{\Gamma}^{\phi} = \frac{G_{нов}^{\phi}}{F_{\Pi}}; \quad I_{\Gamma}^{\phi} = \frac{\mu \cdot v \cdot F_{прозму} \rho_{нов}}{F_{\Pi}}$$

$$I_{\Gamma}^{\phi} = \mu \cdot \rho_{нов} \frac{F_{np}}{F_n} \sqrt{2gh \left( \frac{\rho_{нов} - \rho_z}{\rho_{нов}} \right)}$$

82. Кількість диму, що виділяється на пожежі:

$$V_{Д} = \varphi \cdot v_M \cdot V_{\Pi.Г.} \cdot F_{\Pi} \cdot \frac{T_{\Pi}}{T_0}$$

83. Кількість диму, що видаляється з приміщення:

$$V_{Д_v} = \mu_v \cdot F_v \cdot \sqrt{2gh_v \frac{\rho_{нов} - \rho_{\Pi.Г.}}{\rho_{\Pi.Г.}}}$$

84. Максимально можливе зниження температури полум'я при дифузійному горінні:

$$\Delta T = T_{теор} - T_{макс} \approx \frac{R \cdot T_{теор}^2}{E} \quad T_{макс} = T_{теор} - \frac{R \cdot T_{теор}^2}{E}$$

$$T_{макс} \approx 2300 - \frac{8,3 \cdot 5290000}{35000} \approx 1250 \text{ К}$$

85. Кількість тепла, що віднімається тілом від газового середовища:

$$Q = \alpha \cdot S (T_{з.г.} - T_{нов.})$$

86. Умова згасання полум'я при горінні рідин:

$$t_{г.р.}^{нов.} \leq t_{сн.}; \quad q_{г.р.}^{відв} \geq q_{випр}^{пол} + \frac{Q_{г.р.}^{зан}}{\tau_T}$$

$$Q_{г.р.}^{зан} \approx c_{г.р.} \cdot \rho_{г.р.} \cdot \int t(x) dx$$

$$Q_{г.р.}^{зан} \approx c_{г.р.} \cdot \rho_{г.р.} \cdot \delta_{г.р.}^{н.ш.} \frac{t_{кин} - t_{сн}}{2}$$

87. Умова згасання полум'я при горінні твердої речовини:

$$t_{тв.}^{н.ш.} \leq t_{нір}^{пoch}, \quad q_{тв.}^{відв} \geq q_{випр}^{пол} + q_{кон}^{пол} + \frac{Q_{тв.}^{зан}}{\tau_T}$$

$$Q_{тв.}^{зан} = \int c_T \cdot \rho_T t(x) dx$$

88. Критерій гасіння охолодженням:

$$K_{гас}^{кр} = \frac{q_{відв}^{кр}}{q_{вид}}$$

Для гасіння газового факелу

$$K_T^{г(кр)} = \frac{q_{з.г.}^{від(кр)}}{q_{вид}} \approx \frac{\sum c_{p_i} \cdot V_i \cdot (T_{пол} - T_{з.г.})}{\beta \cdot V_{г.} \cdot Q_H}$$

Для гасіння рідини:

$$q_{г.р.}^{від} = q_{випр}^{пол} + \frac{Q_{г.р.}^{зан}}{\tau_T} = q_{г.р.}^{нагр} + q_{г.р.}^{випр} + \frac{Q_{г.р.}^{зан}}{\tau_T}$$

$$q_{г.р.}^{від} = v_M \cdot c_{г.р.} (t_{кин} - t_0) + v_M \cdot c_{г.р.} + \frac{Q_{г.р.}^{зан}}{\tau_T}$$

$$K_{гас}^{г.р.(кр)} = \frac{q_{г.р.}^{від(кр)}}{q_{вид}} = \frac{v_M [c_{г.р.} (t_{кин} - t_0) + c_{г.р.}] + \frac{Q_{г.р.}^{зан}}{\tau_T}}{\beta \cdot v_M \cdot Q_H}$$

Для гасіння твердого матеріалу:

$$q_{випр}^{пол} + q_{конв}^{пол} \approx q_{тв.}^{нір} \approx 0,06 q_{вид}$$

$$K_{гас}^{тв(кр)} = \frac{q_{тв.}^{від(кр)}}{q_{вид}} \approx \frac{0,06 q_{вид} + \frac{Q_{тв.}^{зан}}{\tau_T}}{\beta \cdot v_M \cdot Q_H}$$

89. Кількість тепла, що відводиться нейтральними газами:

$$Q_{н.г.} = V_{н.г.} \cdot \rho_{н.г.} \cdot c_{p_{н.г.}} \cdot \Delta t_{н.г.}; \quad Q_{н.г.} = K \frac{c_p}{\lambda}$$

90. Кратність і газовміст піни

$$K_{II} = \frac{V_{II}}{V_p} = \frac{V_{\Gamma} + V_p}{V_p}; \quad \beta = \frac{V_{\Gamma}}{V_{II}}; \quad \beta = \frac{K_{II} - 1}{K_{II}} = 1 - \frac{1}{K_{II}}$$

91. Дисперсність піни:

$$D_{II} = \frac{1}{d_{сер}}; \quad d_{сер} = \frac{\sum d_i N_i}{\sum N_i}$$

92. Ступінь і інтенсивність руйнування піни:

$$\alpha_{II} = \frac{\Delta V_{II}^{руйн}}{V_{II}}; \quad I_{руйн} = \frac{\Delta V_{II}^{руйн}}{V_{II}} \cdot \frac{1}{\Delta \tau}$$

93. Стійкість піни:

$$S_{II} = \frac{1}{I_{руйн}}; \quad S_{II} = f\left(\frac{1}{t_{окр}}; D_{II}; \delta_{см}\right); \quad \delta_{см} = \frac{d_{II}}{K_{II}}$$

94. Тепловий баланс при проходженні фронту полум'я частинкою порошку:

$$Q_{конв} = Q_{хім} - Q_{погл}; \quad Q_{ковн} = u_{конв} \cdot \rho_{\Gamma} \cdot c_{p_{\Gamma}} (T_{\Gamma} - T_0)$$

$$Q_{хім} = u_n \cdot \rho_{\Gamma} \cdot c_{p_{\Gamma}} \cdot (T_{\Gamma} - T_0) \quad \rho_{погл} = u_{конв} c_{II} c_{p_{\Gamma}} (T_{\Gamma} - T_0)$$

$$\rho = n_{\Gamma} \cdot \pi \cdot d_{сер}^2 \cdot \alpha_{II} \cdot (T_{\Gamma} - T_0)$$

$$n_{\Gamma} = \left( \frac{c_{II}}{\frac{1}{3} \pi d_{сер} \cdot \rho_{II}} \right)^{2/3}; \quad \frac{\alpha_{II} d_{сер}}{\lambda_{\Gamma}} = 2$$



Таблиця 1

## Показники пожежної небезпеки деяких горючих рідин

Назва Рідини	Темпе- ратура спалаху, °С	ТМПП, °С	КМПП, % об.	Теплота згорання, кДж/моль	Температура самозагоран- ня, °С	
					Мін.	Станд.
Ацетон	-18	-2÷6	2,2÷13	1789,1	465	-
Бензол	-11	-14÷13	1,4÷7,1	3282,4	534	562
Гексан	-20	-26÷4	1,2÷7,5	4150,6	-	234
Гліцерин	198	182÷217	2,6÷11,3	1658,8	362	-
Метанол	8	7÷39	6÷34,7	726,6	436	464
Етанол	13	11÷41	-	1374,3	365	404
Пропанол	23	-	2,1÷13,5	2019,6	-	371
Бутанол	34	34÷68	1,7÷12	2677,4	-	345
Трет.- бутанол	10	9÷13	1,9÷9	-	-	480
Аміловий спирт	27-43	38÷80	1,2÷10	3297,5	273	300
Толуол	4	0÷30	1,3÷6,7	3921,8	490	536
Діетиловий етер	-41	-45÷13	1,7÷49	2730,6	164	-
Етилацетат	2	1÷31	3,5÷16,8	2256,3	-	400
Амілацетат	25	20÷58	1,08÷7,5	-	-	360





## Термодинамічні властивості і тиск насиченої пари речовин

Позначення, прийняті в таблиці:

$H_{зг}$  – теплота згорання речовини кДж/моль, визначається для газоподібного стану при температурі

25 °С /298 К/, а для інших станів при температурі 20 °С /293 К/ ( $Q_H$ )<sup>p</sup>;

$H_{утв}$  – теплота утворення речовини з її елементів, при 298 К, кДж/моль ( $Q_H$ );

$C_p$  – дійсна мольна стандартна теплоємність при постійному тиску і температурі 298 К, Дж/моль•К

Назва речовини	Формула	Стан	$H_{зг}$ кДж/ моль	$H_{утв}$ кДж/ моль	$C_p^0$ Дж/ моль	Температура °С при тиску насиченої пари, мм рт. ст.					
						1 мм	10 мм	40 мм	100 мм	400 мм	760 мм
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Пентан	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	Г	3538,52	-146,54	120,29	-76	-50,1	-29,3	-12,6	18,5	36,1
Бензол	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Г	3303,72	82,98	81,73	-45	-11,6	7,5	26,1	60,6	80,1
Гексен – І	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Г	4037,16	-41,70	132,43	-57,9	-29,3	-6,8	11,1	44,6	63,5
Циклогексан	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Г	3955,65	-123,22	106,34	-47	-17	6,7	25,5	60,8	80,7
3 – Метилпентан	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Г	4193,12	-171,74	143,19	-58,9	-30,1	-7,5	10,5	44,2	63,3
Гексан	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Г	4197,56	-167,30	143,19	-54	-25	-2,3	15,8	49,6	68,7
Толуол	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Г	3950,58	50,03	24,8	-26,1	6,4	31,8	51,9	89,5	110,6
Стирол	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	Г	4441,78	146,998	122,17	-1,6	32,8	60,8	82,5	122,7	145,2
Гептан	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	Г	4856,73	-187,95	153,53	-33	-2	22,4	41,8	78	98,4
Етилбензол	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Г	4618,58	29,81	128,49	-9,2	25,9	52,8	74,1	113,8	136,2
О – Ксилол	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Г	4599,37	19,00	133,35	-3,7	32,1	59,6	81,3	127,7	144,4
П – Ксилол	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Г	4598,32	17,96	126,94	-8,1	27,3	54,4	75,9	115,9	138,4
Тетрадекан	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	г	9471,002	-332,33	-326,28	80	121,9	154	179,5	226,9	253,6
Пентадекан	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	г	10130,17	-352,99	-349,18	93	136	168,7	195	243,4	270,6
Гексадекан	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	г	10789,38	-373,59	439,61	105	149	182,8	209,5	259	286,8
Гептадекан	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	г	11448,55	-394,94	394,94	117	162	195,9	223,3	273,8	302,1

Продовження табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Октадекан	C18H38	г	12107,72	-414,84	417,84	129	173,6	208,8	236,6	288,4	317
Нонадекан	C19H40	г	12766,93	-435,43	440,70	139	185	220,8	249,2	302	330
Ейкозан	C20H42	г	13426,10	-456,07	463,60	150	196	232,5	261	314	343
Метанова кислота	CH2O2	P	262,93	409,47	99,10	-20	2,1	24	43,8	80,3	100,6
Метанол	CH4O	P	715,52	-238,73	81,64	-44	-16,2	5	21,2	49,9	64,7
Етанол	C2H6O	P	1371,6	-277,82	111,54	-31,3	-2,3	19	34,9	63,5	78,4
Пропанон	C3H6O	P	1786,92	-248,45	75,36	-59,4	-31,1	-9,4	7,7	39,5	56,5
1-Пропанол	C3H8O	P	2011,76	-307,19	131,26	-15	14,7	36,4	52,8	82	97,8
2-Пропанол	C3H8O	P	1987,89	-318,95	164,96	-26,1	2,4	23,8	39,5	67,8	82,5
1,2,3-Пропантриол	C3H8O3	P	1662,16	-669,05	150,31	125,5	167,2	198	220,1	263	290
Діоксан	C4H8O2	P	2247,89	-398,08	152,82	-35,8	-1,2	25,2	45,1	81,8	101,1
Бутановаа кислота	C4H8O2	P	2177,13	-536,25	176,26	25,5	61,5	88	108	144	163,5
Етилацетат	C4H8O2	P	2247,89	-471,31	169,15	-43,4	-13,5	9,1	27	59,3	77,1
1-Бутанол	C4H10O	P	2673,69	-332,18	183,38	-1,2	30,2	53,4	70,1	100,8	117,5
1,2-Етандіол	C2H6O2	P	1189,0	-455,40	78,69	53,0	92,61	120	141,0	178,5	197,3
м-Ксилол	C8H10	г	4597,61	17,25	127,66	-7,2	28,2	55,3	76,8	116,7	139,1
Октан	C8H18	г	5515,89	-208,59	188,99	-14	19,2	45,1	65,7	104	125,7
Пропілбензол	C9H12	г	5267,99	7,83	153,78	7,4	43,4	71,6	94,0	135,7	159,2
Кумол	C9H12	г	5264,11	3,94	151,81	2,8	38,3	66,1	88,1	129,2	152,4
Псевдокумол	C9H12	г	5246,23	-13,94	154,11	14,8	51,7	80,5	103,4	145,6	169,3
Нонан	C9H20	г	6196,05	-229,31	211,85	4	39,1	66,3	87,9	128,1	150,8
Бутилбензол	C10H14	г	5926,16	-13,82	177,60	26,6	62,4	91,9	115,3	158,8	183,3
Цис-Декалін	C10H18	P	4406,4	-219,59	232,16	29,5	69,4	99,7	123,4	169	195,7
Транс-Декалін	C10H18	P	6278,11	-230,86	228,64	24	63	84,9	115,5	161	187,3
Ундекан	C11H24	г	7493,53	-270,47	257,61	37	75,1	104,6	127,9	171,4	195,9
Декаан	C10H22	г	6834,28	-249,83	234,75	21	57,7	86	108,6	150,5	174,4
Дифеніл	C12H10	ТВ	6253,40	102,70	197,19	70,6	117	152,5	178,4	228	225,5
Додекан	C12H26	г	8152,54	-286,88	280,51	52	91,6	122	146,1	191	216,3
Тридекан	C13H28	г	8811,83	-311,71	303,42	67	107,1	138,4	163,3	209,5	235,4
2-метил-2-бутанол	C4H10O	P	2634,76	-371,33	225,25	-20,4	5,5	24,5	39,8	68	82,9

Продовження табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Діетиловий ефір	C4H10O	P	2728,54	-273,4	170,82	-74,3	-48	-27,7	-11,5	17,9	34,6
Пентанол	C5H12O	P	3323,06	-359,48	209,34	13,6	44,9	68	85,8	119,8	137,8
Циклогексанол	C6H12O	P	3729,18	-349,39	209,05	21	55	83	103,7	141,4	167
Піридин	C5H5N	P	2754,91	100,02	132,81	-18,9	13,2	38	57,8	95,6	115,2
Анілін	C6H7N	P	3398,43	35,34	199,71	31	68,2	96,9	119,4	160,9	184
Мезитилен	C9H12	Г	5244,09	-16,08	150,35	12,3	48,8	77,2	99,7	141,4	164,7
Пропілциклогексан	C9H18	Г	5924,82	-193,43	184,34	4,2	40,2	68,5	91	133	156,7
Етаналь	C2H4O	Г	1172,3	-166,47	62,80	-81,5	-55,8	-37,8	-22,6	4,9	20,2
Етанова кислота	C2H4O2	P	871,72	-399,82	72,84	-17,2	17,1	42,4	62,2	98,1	117,9
Карбон сульфур	CS2	P	1076	87,9228	75,78						
Карбон оксид	CO	Г	283,11	-110,6	29,16						
Гідроген сульфур	H2S	Г	579,37	-20,16	33,99						
Вода	H2O	P		-241,80	33,59						
Сульфур діоксид	SO2	Г		-297,09	39,82						
Карбон діоксид	CO2	Г		-393,78	37,15						
Азот	N2	Г			27,88						
Кисень	O2	Г			29,39						
Хлор	Cl2	Г			33,95						

Таблиця 3

Температура самозагорання (К) деяких насичених вуглеводнів  
в залежності від середньої довжини карбонного ланцюга

L <sub>сер</sub>	T <sub>сзг</sub>	L <sub>сер</sub>	T <sub>сзг</sub>	L <sub>сер</sub>	T <sub>сзг</sub>	L <sub>сер</sub>	T <sub>сзг</sub>
3	743	6	507	9	482	12	477
3,1	738	6,1	505	9,1	481	12,1	477
3,2	733	6,2	504	9,2	481	12,2	477
3,3	728	6,3	503	9,3	481	12,3	477
3,4	723	6,4	502	9,4	480	12,4	477
3,5	717	6,5	501	9,5	480	12,5	477
3,6	712	6,6	500	9,6	480	12,6	477
3,7	706	6,7	499	9,7	480	12,7	477
3,8	699	6,8	498	9,8	479	12,8	477
3,9	693	6,9	497	9,9	479	12,9	477
4	686	7	496	10	479	13	477
4,1	680	7,1	495	10,1	479	13,1	477
4,2	673	7,2	494	10,2	479	13,2	477
4,3	665	7,3	494	10,3	479	13,3	477
4,4	654	7,4	493	10,4	478	13,4	477
4,5	643	7,5	492	10,5	478	13,5	476
4,6	631	7,6	491	10,6	478	13,6	476
4,7	617	7,7	490	10,7	478	13,7	476
4,8	601	7,8	489	10,8	478	13,8	476
4,9	581	7,9	489	10,9	478	13,9	476
5	560	8	488	11	478	14	476
5,1	547	8,1	487	11,1	478	14,1	476
5,2	535	8,2	486	11,2	478	14,2	476
5,3	528	8,3	486	11,3	478	14,3	476
5,4	522	8,4	485	11,4	478	14,4	476
5,5	517	8,5	484	11,5	478	14,5	476
5,6	513	8,6	484	11,6	477	14,6	476
5,7	511	8,7	483	11,7	477	14,7	476
5,8	509	8,8	483	11,8	477	14,8	476
5,9	508	8,9	482	11,9	477	14,9	476
						15	475

Продовження табл. 3

Температура самозагорання /К/ деяких ароматичних вуглеводнів в залежності від середньої довжини карбонного ланцюга

L <sub>сер</sub>	T <sub>сзг</sub>	L <sub>сер</sub>	T <sub>сзг</sub>	L <sub>сер</sub>	T <sub>сзг</sub>
-2	843	-	-	-	-
-1,9	842	0,1	810	2,1	702
-1,8	841	0,2	794	2,2	701
-1,7	840	0,3	774	2,3	701
-1,6	840	0,4	753	2,4	700
-1,5	839	0,5	733	2,5	700
-1,4	838	0,6	723	2,6	699
-1,3	837	0,7	718	2,7	699
-1,2	837	0,8	715	2,8	698
-1,1	836	0,9	713	2,9	698
-1	835	1	712	3	697
-0,9	835	1,1	711	3,1	697
-0,8	834	1,2	710	3,2	697
-0,7	833	1,3	709	3,3	697
-0,6	832	1,4	708	3,4	696
-0,5	831	1,5	707	3,5	696
-0,4	830	1,6	706	3,6	696
-0,3	829	1,7	705	3,7	696
-0,2	827	1,8	704	3,8	696
-0,1	824	1,9	703	3,9	696
0	819	2	703	4	695



Продовження табл. 3

Температура самозагорання /К/ деяких насичених одноатомних спиртів в залежності від середньої довжини карбонного ланцюга

L <sub>сер</sub>	T <sub>сзг</sub>	L <sub>сер</sub>	T <sub>сзг</sub>	L <sub>сер</sub>	T <sub>сзг</sub>	L <sub>сер</sub>	T <sub>сзг</sub>
2,0	737	4,4	610	6,8	545	9,2	518
2,1	736	4,5	606	6,9	543	9,3	517
2,2	734	4,6	602	7,0	542	9,4	516
2,3	732	4,7	599	7,1	540	9,5	516
2,4	730	4,8	595	7,2	539	9,6	515
2,5	728	4,9	592	7,3	537	9,7	514
2,6	725	5,0	588	7,4	536	9,8	513
2,7	721	5,1	585	7,5	535	9,9	513
2,8	716	5,2	582	7,6	534	10,0	512
2,9	711	5,3	579	7,7	533	10,5	509
3,0	706	5,4	577	7,8	531	11,0	507
3,1	696	5,5	574	7,9	530	11,5	506
3,2	693	5,6	572	8,0	529	12,0	505
3,3	686	5,7	569	8,1	528	12,5	505
3,4	678	5,8	567	8,2	527	13,0	504
3,5	669	5,9	564	8,3	526	13,5	504
3,6	658	6,0	562	8,4	525	14,0	503
3,7	649	6,1	560	8,5	524	14,5	503
3,8	642	6,2	557	8,6	523	15,0	502
3,9	634	6,3	555	8,7	522	15,5	502
4,0	628	6,4	553	8,8	521	16,0	501
4,1	623	6,5	551	8,9	520	16,5	501
4,2	619	6,6	549	9,0	519	17,0	500
4,3	614	6,7	547	9,1	519	17,5	500

Таблиця 4

## Тепловміст газів при сталому тиску

Температура °C	Тепловміст, кДж/м <sup>3</sup>					
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Повітря	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	SO <sub>2</sub>
0	0	0	0	0	0	0
100	131,8	130,1	130,1	170,1	150,6	181,4
200	267,2	260,9	261,6	357,7	304,7	377,9
300	407,1	393,6	395,4	559,7	463,0	587,0
400	551,4	528,7	532,1	772,6	626,8	824,6
500	669,3	666,6	672,0	985,1	786,2	1034,9
600	850,6	807,8	814,5	1225,6	969,5	1269,6
700	1004,7	951,9	960,3	1463,1	1149,7	1507,5
800	1160,6	1098,2	1108,2	1706,2	1335,3	1746,4
900	1319,0	1246,9	1258,7	1953,8	1527,2	1994,8
1000	1479,6	1398,2	1410,7	2205,2	1724,2	2237,4
1100	1639,5	1551,1	1564,9	2460,4	1926,5	2477,8
1200	1802,1	1705,3	1720,4	2718,5	2133,9	2735,2
1300	1965,1	1861,2	1877,5	2979,1	2345,5	2979,5
1400	2129,8	2018,8	2035,5	3241,4	2560,9	3238,0
1500	2295,7	2176,7	2194,7	3505,7	2781,3	3488,2
1600	2462,4	2335,5	2355,2	3771,4	3004,2	3747,5
1700	2630,5	2495,9	2515,7	4039,6	3231,7	4003,1
1800	2799,7	2656,4	2678,2	4307,3	3461,3	4261,2
1900	2969,4	2818,2	2840,4	4579,7	3693,5	4529,8
2000	3140,8	2979,9	3004,2	4847,8	3928,5	4767,6
2100	3311,7	3142,9	3167,6	5118,2	4166,1	5059,4
2200	3497,8	3306,3	3332,3	5392,5	4405,8	5337,2
2300	3659,1	3469,3	3497,4	5660,7	4667,1	5608,7
2400	3834,3	3633,1	3663,3	5933,0	4890,9	5892,8
2500	4009,8	3797,4	3828,8	6209,6	5127,1	6160,1
2600	4184,9	3953,9	3988,4	6487,4	5387,1	6460,1
2700	4368,9	4135,9	4156,5	6761,8	5639,3	6753,8
2800	4546,1	4304,4	4320,7	7033,7	5897,8	7050,9
2900	4729,2	4469,0	4484,9	7311,1	6159,3	7351,3
3000	4914,9	4634,5	4652,1	7589,7	6425,8	7655,1

Таблиця 5

## Внутрішня енергія газів

Температура, °C	Внутрішня енергія, Дж/моль					
	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
200	4039,5	4131,6	4152,5	4152,5	-	-
300	6027,8	6220,4	6233,0	6233,0	6948,8	7497,1
400	8104,1	8363,6	8317,6	8325,95	10059,0	10084,1
600	12290,1	12926,4	12583,1	12729,2	17309,1	15433,8
800	16523,7	17853,3	17070,5	17204,5	25563,9	21323,5
1000	20837,8	23069	21834,2	22060,2	34521,9	27531,3
1200	25300,2	28473,2	26832,3	27146,2	43965,6	34325,2
1400	29934,1	34002,9	32006,2	32403,0	53765,0	41525
1600	34710,0	39666,5	37305,6	37778,7	63819,8	49143,6
1800	39675,0	45426,5	42726,5	43258,1	74083	57159,8
2000	44790,2	51270,1	48256,2	48829,7	84502,8	65510,9
2200	50139,4	57210,1	53819,4	54464,1	95035,8	74092,2
2400	55397,6	63250,5	59441,2	60131,9	105088,1	82882,8
2600	60885,4	69362,0	65092,3	65824,8	116450,4	91861,8
2800	66477,9	74553,1	70802,0	71563,9	127279,5	100967,3
3000	72129,0	81811,2	76549,4	77340,5	138188,2	110217,4
3200	77853,5	88228,4	82316,7	-	149025,0	118850,7
3400	83656,5	94667,7	88119,6	-	160090,7	128116,1
3600	89522,2	101178,2	99939,2	-	171198,3	137483,6
3800	95443,5	107771,5	99775,6	-	182305,8	147036,2
4000	101416,9	114362,4	105620,4	-	193476,2	159213,7

Таблиця 6

Теплота утворення деяких твердих речовин  
при температурі 298 К та тиску 101,3 кПа

Хімічна формула	Назва речовини	$H_{\text{утв.}}$ , кДж/моль
$C_6H_{11}ON$	Капролактам	328,45
$C_{10}H_8$	Нафталін	78,50
$C_{14}H_{10}$	Антрацен	106,89
$C_{14}H_{10}$	Фенантрен	111,58
$C_{18}H_{38}$	Октадекан	-569,07
$C_6H_4O_2$	Бензохінон	-184,64
$C_6H_6O$	Фенол	-156,00
$C_6H_6O_2$	Гідрохінон	-363,21
$C_7H_6O_2$	Бензойна кислота	-384,81
$C_8H_4O_3$	Фталева кислота	-782,43
$C_{12}H_{10}O_4$	Хінгідрон	-82,86

Таблиця 7

Залежність коефіцієнту  $f$  від складу суміші

A %	B %	$f$	A %	B %	$f$
0	100	0,0	55	45	27,6
5	95	3,3	60	40	29,0
10	90	6,5	65	35	30,0
15	85	9,2	70	30	30,3
20	80	11,9	75	25	30,4
25	75	14,5	80	20	29,2
30	70	17,0	85	15	26,0
35	65	19,4	90	10	20,0
40	60	21,7	95	5	12,0
45	55	23,9	100	0	0,0
50	50	25,9			

**Примітка.** За компонент А приймається компонент з більшою температурою спалаху.

Таблиця 8

Константи рівняння Антуана для визначення  
пружності насиченої пари в мм рт. ст.

Назва речовини	Хімічна формула	Константи рівняння Антуана		
		A	B	CA
1-Пентанол	$C_5H_{12}O$	7,18246	1287,625	161,300
Анілін	$C_6H_7N$	6,92129	1457,020	176,195
Етаналь	$C_2H_4O$	7,19160	1093,537	233,413
Пропанон	$C_3H_6O$	7,25058	1281,721	237,088
Бензол	$C_6H_6$	6,48898	902,275	178,099
1-Бутанол	$C_4H_{10}O$	9,5973	2664,684	279,638
Гексадекан	$C_{16}H_{34}$	6,78749	1656,405	136,869
Гексан	$C_6H_{14}$	6,87024	1166,274	223,661
Гептан	$C_7H_{16}$	6,95154	12956,405	219,819
Декан	$C_{10}H_{22}$	7,3953	1809,975	227,700
Діоксан	$C_4H_8O_2$	7,52611	1632,425	250,725
Діетиловий ефір	$C_4H_{10}$	6,9979	1098,945	232,372
Додекан	$C_{12}H_{26}$	8,17081	2463,739	253,884
2-Пропанол	$C_3H_8O$	8,38562	1733,000	232,380
м-Ксилол	$C_8H_{10}$	7,00849	1461,925	215,073
о-Ксилол	$C_8H_{10}$	6,99891	1474,679	213,686
Метанол	$CH_4O$	8,22777	1660,454	245,818
Нонан	$C_9H_{20}$	7,05283	1510,695	211,502
Октан	$C_8H_{18}$	6,96903	1379,556	211,896
Пентадекан	$C_{15}H_{32}$	6,94237	1739,084	157,545
Пентан	$C_5H_{12}$	6,84715	1062,555	231,805
Піридин	$C_5H_5N$	6,7861	1217,730	169,342
1-Пропанол	$C_3H_8O$	8,31708	1751,981	225,125
Карбон сульфід	$CS_2$	7,00048	1202,471	245,616
Стирол	$C_8H_8$	7,94049	2113,057	272,986
Тетрадекан	$C_{14}H_{30}$	7,27514	1950,497	190,513
Толуол	$C_7H_8$	6,95508	1345,087	219,516
Тридекан	$C_{13}H_{28}$	7,96895	2468,910	250,310
Етанова кислота	$C_2H_4O_2$	7,79846	1789,752	245,908
Ундекан	$C_{11}H_{24}$	7,68008	2102,959	242,574
Циклогексан	$C_6H_{12}$	6,64788	1095,531	210,064
Етилацетат	$C_4H_8O_2$	6,992409	1200,297	214,262
Етилбензол	$C_8H_{10}$	6,95904	1425,464	213,345
1,2-Етандіол	$C_2H_6O_2$	9,01261	2753,183	252,009
Етанол	$C_2H_6O$	8,68665	1918,508	252,125

Таблиця 9

Значення вищої та нижчої теплоти згорання для речовин у газоподібному стані за стандартних умов

Назва речовини	Хімічна формула	$Q_V$	$Q_H$
		кДж/м <sup>3</sup>	кДж/м <sup>3</sup>
Метан	CH <sub>4</sub>	39820	35880
Етан	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	70310	64360
Пропан	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	101210	63180
Бутан	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	133800	123570
Метилпропан	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	132960	122780
Пентан	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	169270	150630
Гексан	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	187400	173170
Гептан	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	216880	200550
Октан	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	246180	227760
Нонан	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	276330	256230
Бензол	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	162615	155670
Толуол	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	176260	168180
Водень	H <sub>2</sub>	12750	10790
Карбон діоксид	CO <sub>2</sub>	12640	12640
Гідроген сульфід	H <sub>2</sub> S	25350	23700

Таблиця 10

Константи для розрахунку ТМПП

Гомологічний ряд	ТМПП	k	L
Алкани CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -CH <sub>3</sub>	H	0,6957	73,8
	B	0,7874	50,3
Метилалкани (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -CH <sub>3</sub>	H	0,7900	52,2
	B	0,6885	74,9
Алкени CH <sub>2</sub> =CH-(CH <sub>2</sub> )-CH <sub>3</sub>	H	0,6867	74,5
	B	0,7976	49,5
Фенілалкани C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -CH <sub>3</sub>	H	0,6751	70,2
	B	-	-
Нормальні спирти CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -OH	H	0,5746	33,7
	B	0,6928	15,0
Естери метанової кислоти HCOO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -CH <sub>3</sub>	H	0,5359	47,6
	H	0,6050	25,0
Естери етанової кислоти CH <sub>3</sub> COO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -CH <sub>3</sub>	H	0,5940	50,0
	B	0,7761	40,8
Первинні аміни типу CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> NH <sub>2</sub>	H	0,5004	54,6

Таблиця 11

Тепло, що витрачається на нагрів 1 м<sup>3</sup> повітря від 200 С до t 0С

t, °С	c <sub>p</sub> , кДж м <sup>-3</sup> град <sup>-1</sup>	q <sub>г</sub> , кДж	t, °С	c <sub>p</sub> , кДж м <sup>-3</sup> град <sup>-1</sup>	q <sub>г</sub> , кДж
20	1,211	–	200	0,765	169,1
30	1,171	11,9	250	0,700	204,1
40	1,134	23,4	300	0,644	236,3
50	1,098	34,6	350	0,600	266,3
60	1,055	45,4	400	0,560	294,3
70	1,034	55,8	500	0,501	344,4
80	1,009	66,2	600	0,450	384,4
90	0,977	75,9	700	0,411	430,5
100	0,955	85,5	800	0,380	468,5
120	0,906	103,6	900	0,353	503,8
140	0,865	121,3	1000	0,328	536,6
160	0,829	137,9	1100	0,308	567,4
180	0,796	153,8	1200	0,290	596,4

## Розділення речовин та матеріалів під час зберігання

Клас	Під-клас	Ін-декс кате-горії	Назва класу, підкласу, категорії	Речовини, представники класів, підкласів, категорій	Індекси категорій речовин, з якими дозволяється сумісне зберігання
			Гази стиснені, зріджені та розчинені під тиском		
			Незайmistі (негорючі) неотруйні гази		
		211	...без додаткового виду небезпеки	Гелій стиснений, закис азоту, азот, аргон, двоокис вуглецю	211, 221, 223, 231, 232, 241
		212*	...окиснювачі	Аргоно-киснева суміш, повітря стиснене, кисень суміші двоокису вуглецю з киснем	212, 222
	2.2		Отруйні гази		
		221	...без додаткового виду небезпеки	Метил бромистий	211, 221, 223, 231, 232, 241
		222*	...окиснювачі	Хлор, хлор три-фтористий, ангід-рид сірчистий	212, 222
		223	...їдкі та (або) корозійні	Бор фтористий, бор хлористий, водень хлористий	211, 221, 223, 241



Продовження табл. 12

Клас	Під-клас	Ін-декс кате-горії	Назва класу, підкласу, категорії	Речовини, представники класів, підкласів, категорій	Індекси категорій речовин, з якими дозволяється сумісне зберігання
			Займисті (горючі) гази		
		231	...без додаткового виду небезпеки	Винілацетилен інгібований, водень стиснений, дифторхлоретан, метан, бутан, пропан	211, 221, 231, 232, 241
		232	...їдкі та (або) корозійні	Ацетилен розчинений, етилен, бутилен	211, 221, 231, 232, 241
2	2.4		Отруйні і займисті гази		
		241	...без додаткового виду небезпеки	Метил хлористий, окис етилену, сірководень, аміак, боретан, диціан етиламін, окис вуглецю	211, 221, 223, 231, 232, 241
3			Легкозаймисті рідини (ЛЗР)		
	3.1		ЛЗР з температурою спалаху ( $t_{сп}$ ) нижче - 18°C		

Продовження табл. 12

Клас	Під-клас	Ін-декс кате-горії	Назва класу, підкласу, категорії	Речовини, представники класів, підкласів, категорій	Індекси категорій речовин, з якими дозволяється сумісне зберігання
		311	...без додаткового виду небезпеки	Газолін, циклогексан, гексан, пентан, ізопентан, петролейний ефір	311, 315, 321, 325, 331, 335, 616
		312*	...отруйні	Бензин етильований, сірковуглець, етилмеркаптан	312, 314, 322, 324, 611, 613, 824
		314*	...їдкі та (або) корозійні	триетилхлорсилан, трихлорсилан	312, 314, 611, 613, 824
		314	...слабоотруйні	діетиламін, ефір етиловий	311, 315, 321, 325, 331, 335, 616
	3.2		ЛЗР з $t_{сп}$ від $-18^{\circ}C$ до $+23^{\circ}C$		
		321	...без додаткового виду небезпеки	Амілацетат, ацетон, бутилацетат	311, 315, 321, 325, 331, 335, 616
		322*	...отруйні	Ацетонітрил, бензол, дихлоретан	312, 314, 322, 324, 611, 613, 824

Продовження табл. 12

Клас	Під-клас	Ін-декс кате-горії	Назва класу, підкласу, категорії	Речовини, представники класів, підкласів, категорій	Індекси категорій речовин, з якими дозволяється сумісне зберігання
		324*	...їдкі та (або) корозійні	Диметилдихлорсилан, метилтрихлорсилан, етилтрихлорсилан	312, 314, 322, 324, 611, 613, 824
		325	...слабоотруйні	Самін, сольвент, толуол	311, 315, 321, 325, 331, 335, 616
			ЛЗР з $t_{сп}$ від $+23^{\circ}C$ до $+61^{\circ}C$		
		331	...без додаткового виду небезпеки	Бутилметакрилат, бутилбензол, діатол	311, 315, 321, 325, 331, 335, 616
		335	...слабоотруйні	Дихлоретилен, дициклопентадієн, діетилбензол	311, 315, 321, 325, 331, 335, 616
			Легкозаймісті тверді речовини (ЛЗТ)		
	4.1		ЛЗТ		
		411	...без додаткового виду небезпеки	Залізо карбонільне, капролактам, колоксилін, акридин, камфора, нафталін, пірокатехін, сірка порошкова та комкова, целулоїд, папір індикаторний, фільтри паперові, целюлоза, віскозне волокно тощо	411, 413, 431, 432, 616, 617, 618, 811, 831, 821, 836, 912, 915, 916, 921, 923

Продовження табл. 12

Клас	Під-клас	Ін-декс категорії	Назва класу, підкласу, категорії	Речовини, представники класів, підкласів, категорій	Індекси категорій речовин, з якими дозволяється сумісне зберігання
		413	...слабоотруйні	Фосфор червоний, фосфор п'ятисірчистий, фосфор трисірчистий	411, 413, 431, 432, 616, 617, 618, 811, 831, 821, 836, 912, 915, 916, 921, 923
		417*	...що саморозкладаються за t не більше 50°C з небезпекою розриву упаковки		
			Самозаймісті тверді речовини		
		421	...без додаткового виду небезпеки	Гідросульфід натрію, нікельовий каталізатор, вугіл-ля деревне, диме-тилмагній, диме-тилцинк, діетил-магній, діетил-цинк, триетилалюміній, цирконій металічний, порошки алюмінію, кальцію, цезію тощо	421, 616, 617, 811, 821, 831, 836, 912, 915, 916, 921, 923
		422*	...отруйні	фосфор жовтий, трипропілбор	422, 611

Продовження табл. 12

Клас	Під-клас	Ін-декс кате-горії	Назва класу, підкласу, категорії	Речовини, представники класів, підкласів, категорій	Індекси категорій речовин, з якими дозволяється сумісне зберігання
4.3			Речовини, що виділяють горючі гази, коли взаємодіють з водою		
		431	...без додаткового виду небезпеки	Алімінію карбід, кальцію карбід, лужні та лужноземельні метали (ка-лій, літій, натрій тощо), гідриди ка-лію, алюмінію, каль-цію, літійу, магнію	411, 413, 616, 617, 618, 811, 821, 831, 836, 912, 915, 916, 921, 923
		432	...отруйні	Фосфіди магнію, калію, натрію, каль-цію, цезію, амальга-ми лужних металів	411, 413, 431, 432, 616, 617, 618, 811, 831, 836, 912, 915, 916, 921, 923
		436*	...їдкі та (або) корозійні	Диметилхлорсила н, метилдихлорсила н, метилхлорсилан	436, 611

Клас	Під-клас	Ін-декс кате-горії	Назва класу, підкласу, категорії	Речовини, представники класів, підкласів, категорій	Індекси категорій речовин, з якими дозволяється сумісне зберігання
5			Окиснюючі речовини та органічні пероксиди		
	5.1		Окиснюючі речовини		
		511	...без додаткового виду небезпеки	Гуанідин азотно-кислий, амоній азотнокислий, залізо азотнокисле та інші солі азотної кислоти, солі азотистої кислоти, солі марганцевої (перманганатної) кислоти, солі хлорної кислоти, пероксиди металів	511, 513, 616, 617, 811, 821, 831, 836, 915, 916, 921, 923
		512*	...отруйні	Барій бромнуватокислий, хромовий ангідрид, мідь двохромовокисла	512, 611, 816
		513	...слабоотруйні	Двоокис марганцю, двоокис свинцю	511, 513, 616, 617, 811, 821, 831, 836, 915, 916, 921, 923

Продовження табл. 12

Клас	Під-клас	Ін-декс кате-горії	Назва класу, підкласу, категорії	Речовини, представники класів, підкласів, категорій	Індекси категорій речовин, з якими дозволяється сумісне зберігання
	5.2		Органічні пероксиди		
		523*	...вибухонебезпечні	Гідропероксид кумолу	523, 524
		524*	...без додаткового виду небезпеки	Пероксид бензоїлу флегматизований, пероксид дикумілу	523, 524, 526, 611
		526*	...легкозаймісті	Пероксид дітретбутилу	524, 526, 611
			Отруйні речовини (ОР)		
			ОР		
		611*	...леткі без додаткового виду небезпеки	Алкілфенол, аміноанізоли, амінотолуоли	312, 314, 322, 324, 417, 422, 436, 512, 524, 526, 611, 613, 816, 824
		613*	...леткі, легкозаймісті з tсп від +23°C до +61°C	N, N – диметиланілін, пестициди на основі триазинів рідкі	312, 314, 322, 324, 611, 613, 816, 824

Клас	Під-клас	Ін-декс кате-горії	Назва класу, підкласу, категорії	Речовини, представники класів, підкласів, категорій	Індекси категорій речовин, з якими дозволяється сумісне зберігання
		616	...нелеткі, без додаткового виду небезпеки	Берилій металічний та його сполуки, окис барію та сполуки барію, окис кадмію та сполуки кадмію, миш'як та його сполуки, ртуть та її сполуки, свинець та його сполуки	311, 315, 321, 325, 331, 335, 411, 413, 421, 431, 432, 511, 513, 616, 617, 618, 811, 821, 831, 836, 912, 915, 916, 921, 923
		617	...нелеткі їдкі та (або) корозійні	Антрацен, гідрат окису барію	411, 413, 421, 431, 432, 511, 513, 616, 617, 618, 811, 821, 831, 836, 912, 915, 916, 921, 923
		618	...нелеткі, легкозаймисті, тверді	Пестициди, що містять миш'як, мідь, олово	411, 413, 431, 432, 616, 617, 618, 811, 821, 831, 836, 912, 915, 916, 921, 923



Продовження табл. 12

Клас	Під-клас	Ін-декс категорії	Назва класу, підкласу, категорії	Речовини, представники класів, підкласів, категорій	Індекси категорій речовин, з якими дозволяється сумісне зберігання
8			Їдкі та (або) корозійні речовини		
	8.1		Їдкі та (або) корозійні речовини, що мають кислотні властивості		
		811	...без додаткового виду небезпеки	Азотна кислота та її суміші, сірчана кислота та її суміші, соляна кислота, електроліт кислотний, ортофосфорна кислота та ін.	411, 413, 421, 431, 432, 511, 513, 616, 617, 618, 811, 821, 831, 836, 912, 915, 916, 921, 923
		816*	...отруйні	Амоній фтористий кислий, водень фтористий, кислота бромистоводнева	512, 611, 613, 816, 824
	8.2		Їдкі та (або) корозійні речовини, що мають основні властивості		
		821	...без додаткового виду небезпеки	Аміак водний, вапно негашене, окис калію, окис натрію, гідроокис калію, гідроокис натрію та ін.	411, 413, 421, 431, 432, 511, 513, 616, 617, 618, 811, 821, 831, 836, 912, 915, 916, 921, 923

Клас	Під-клас	Ін-декс кате-горії	Назва класу, підкласу, категорії	Речовини, представники класів, підкласів, категорій	Індекси категорій речовин, з якими дозволяється сумісне зберігання
		824*	...легкозаймисті з $t_{сп}$ від $+23^{\circ}C$ до $+61^{\circ}C$	Етилендіамін, циклогексиламін, гідразину гідрат	312, 314, 322, 324, 611, 613, 816, 824
	8.3		Рідкі їдкі та (або) корозійні речовини		
		831	...без додаткового виду небезпеки	Бром та розчин бромю, йод кристалічний, гіпохлорит натрію та інші солі хлорнуватистої кислоти, залізо хлорне, алюміній бромистий, алюмокалійовий галун, амоній роданистий, бісульфат натрію та ін.	411, 413, 421, 431, 432, 511, 513, 616, 617, 618, 811, 821, 831, 836, 912, 915, 916, 921, 923
		836	...отруйні	Бензоїл хлористий, йод однохлористий, сурма п'ятихлориста	411, 413, 421, 431, 432, 511, 513, 616, 617, 618, 811, 821, 831, 836, 912, 915, 916, 921, 923

Продовження табл. 12

Клас	Під-клас	Ін-декс кате-горії	Назва класу, підкласу, категорії	Речовини, представники класів, підкласів, категорій	Індекси категорій речовин, з якими дозволяється сумісне зберігання
9			Інші небезпечні речовини		
	9.1		Речовини, що не віднесені до класів 1-8		
		911	...в аерозольній упаковці		911
		912	...горючі речовини з $t_{сп}$ від $+61^{\circ}\text{C}$ до $+90^{\circ}\text{C}$	Альдол, бутиролактон, бензиловий спирт, бензилбензоат, бензилацетат, гліцерин, диметилфталат, діоктилфталат, адипінова, валеріанова, каприлова, масляна кислоти, кислотні та основні барвники, масло парафінове, масло касторове, пропандіол, триетаноламін та ін.	411, 413, 421, 431, 432, 616, 617, 618, 811, 821, 831, 836, 915, 916, 921, 923
		915	...малонебезпечні, отруйні	Купорос залізний, амоній хлористий	411, 413, 421, 431, 432, 511, 513, 616, 617, 618, 811, 821, 831, 836, 912, 915, 916, 921, 923

Клас	Під-клас	Ін-декс кате-горії	Назва класу, підкласу, категорії	Речовини, представники класів, підкласів, категорій	Індекси категорій речовин, з якими дозволяється сумісне зберігання
		916	...слабкі їдкі та (або) корозійні	Окис міді, мідь бромиста, мідь хлориста	411, 413, 421, 431, 432, 511, 513, 616, 617, 618, 811, 821, 831, 836, 912, 915, 916, 921, 923
	9.2		Речовини, що стають небезпечними при зберіганні навалом		
		921	...що виділяють горючі гази при контакті з водою	Метилкарбінол, метол, метилсаліцилат	411, 413, 421, 431, 432, 511, 513, 616, 617, 618, 811, 821, 831, 836, 912, 915, 916, 921, 923
		923	...їдкі та (або) корозійні	Амоній бромистий, амоній фосфорнокислий, залізо сірчанокиисле, калій оцтовокислий, натрій оцтовокислий, натрій бромистий, калій йодистий, калій хлористий, калій та натрій вуглекислі та ін.	411, 413, 421, 431, 432, 511, 513, 616, 617, 618, 811, 821, 831, 836, 912, 915, 916, 921, 923

## Номограма для визначення тиску парів рідин

- 1 – ізопрен
- 2 – метилформіат
- 3 – діетиловий ефір
- 4 – пентан
- 5 – карбон сульфід
- 6 – етилформіат
- 7 – метилацетат
- 8 – гексан
- 9 – карбон тетрахлорид
- 10 – етилацетат
- 11 – бензол
- 12 – гептан
- 13 – толуол
- 14 – бутилацетат
- 15 – октан
- 16 – ксилол
- 17 – амілацетат
- 18 – скипидар
- 19 – нонан
- 20 – декан
- 21 – дибутилфталат
- 22 – ацетон (пропанон)
- 23 – метанол
- 24 – етанол
- 25 – вода
- 26 – пропанол
- 27 – оцтова кислота
- 28 – бутанол
- 29 – циклогексанон
- 30 – пентанол
- 31 – анілін
- 32 – етиленгліколь
- 33 – діетиленгліколь
- 34 – гліцерин

