

*А.Н. Лопанов*

**Физико-химические  
основы теории горения и  
взрыва**

Белгород  
2012

**А. Н. Лопанов**

**Физико-химические основы теории  
горения и взрыва**

**Учебное пособие**

**Белгород  
2012**

УДК 661.541.427.6+534.222.2

ББК 35.63

Л78

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор ФГУП ВИОГЕМ

Доктор технических наук, профессор БГСХА

Н.В. Нестерова

Доктор технических наук, профессор БГТУ им. В.Г. Шухова

С.В. Свергузова

**Лопанов, А.Н.**

Л78 Физико-химические основы теории горения и взрыва: учебное пособие / А.Н. Лопанов. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2012. – 149 с.

В учебном пособии представлены современные сведения теории горения и взрыва. Дано определение взрывных процессов как предельных, критических процессов. Представлены сведения по классификации методы расчета параметров, моделирование процессов горения и взрыва.

Учебное пособие предназначено студентам направления 280 700 «Техносферная безопасность».

Издание рекомендуется в качестве учебного пособия при изучении дисциплин «Теория горения и взрыва», «Пожаровзрывозащита».

Учебное пособие публикуется в авторской редакции

УДК 661.541.427.6+534.222.2

ББК 35.63

© Белгородский государственный  
технологический университет  
(БГТУ) им. В.Г. Шухова, 2012

## Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Основы термодинамики реакций горения и взрыва.....	7
§ 1.1. Термодинамические параметры процессов горения и взрыва.....	9
§ 1.2. Адиабатическая температура реакций горения и взрыва.....	12
§ 1.3. Реальная температура горения и взрыва.....	20
§ 1.4. Максимальная работа реакций горения и взрыва.....	22
§ 1.5. Термодинамическое исследование реакций горения и взрыва.....	24
§ 1.6. Коэффициент полезного действия горения и взрыва.....	26
Глава 2. Основы формальной кинетики горения и взрыва.....	33
§ 2.1. Основные понятия формальной кинетики.....	33
§ 2.2. Гетерогенные реакции горения.....	39
§ 2.3. Цепные процессы.....	41
§ 2.4. Разветвленные цепные реакции.....	44
§ 2.5. Теория переходного состояния.....	50
§ 2.6. Кинетика неравновесных процессов горения и взрыва.....	54
Глава 3. Расчеты параметров реакций горения.....	59
§ 3.1. Расчет компонентов горючей среды.....	59
§ 3.2. Концентрационные пределы распространения пламени.....	62
§ 3.3. Температурные пределы распространения пламени.....	69
§ 3.4. Температура вспышки.....	70
§ 3.5. Температура самовоспламенения.....	73
Глава 4. Расчеты параметров взрывных процессов.....	75
§ 4.1. Виды взрывов и основные условия их течения.....	75
§ 4.2. Критический и предельный диаметры детонации. Скорость детонации.....	76
§ 4.3. Расчет избыточного давления и скорости детонации в веществе.....	80
§ 4.4. Основные характеристики взрывчатых веществ.....	81
§ 4.5. Кислородный баланс.....	85
§ 4.6. Теплоты взрывных химических реакций.....	89
§ 4.7. Кумулятивные взрывы.....	91
§ 4.8. Расчет избыточного давления при взрыве в воздушной среде.....	93
§ 4.9. Расчет зоны поражения при взрыве пылевоздушной смеси в открытом пространстве, помещении.....	99
§ 4.10. Расчет зоны поражения при взрыве топливных смесей в открытом пространстве, помещении.....	101
§ 4.11. Основные характеристики ударных волн.....	105

§ 4.12. Взрывные процессы в воде.....	107
§ 4.13. Взрывные процессы в твердых телах.....	109
Глава 5. Моделирование процессов горения и взрыва.....	112
§ 5.1. Классическая теория детонации.....	112
§ 5.2. Моделирование взрывных и детонационных процессов по теории переходного состояния.....	119
5.3. Моделирование цепного ядерного процесса.....	125
5.4. Тепловой взрыв.....	129
5.5. Распространение пламени в газах.....	133
5.6. Модель расчета концентрационных пределов распространения пламени.....	135
Библиографический список.....	140
Приложения.....	142

## Введение

Теория горения и взрыва – это раздел науки, изучающий законы и закономерности в сложных системах окисления и распада веществ. Для того, чтобы выяснить к каким разделам науки следует отнести теорию горения и взрыва, выясним формы движения материи, происходящие в этих процессах. Действительно, в процессах горения и взрыва мы наблюдаем изменение физических и химических форм движения материи. Таким образом, теория горения и взрыва базируется на стыке фундаментальных наук – физики и химии (физической химии).

Течение реакций горения и взрыва, их распространение зависят от многих факторов и определяются строением вещества и внешними условиями. Реакции имеют особенности зарождения и границы распространения, при которых происходит изменение химических и физических форм движения материи. Поэтому важными проблемами являются установление кинетических и термодинамических параметров реакций горения и взрыва. Без преувеличения можно отметить, что кинетика и термодинамика – основа управления технологиями взрывных и окислительных процессов. Существуют различные принципы классификации химических и физических процессов превращения веществ и один их принципов основан на природе происхождения, например, физические, химические, ядерные. Химические реакции классифицируют по механизму течения – окисление, восстановление, гидролиз и т.д. Существуют комбинированные классификации, объединяющие несколько признаков течения процесса. Горение и взрыв наиболее часто классифицируют по комбинированным признакам, объединяющим как химические, так и физические формы движения материи.

Химические и физические процессы, имеют общие закономерности течения во времени, такие как самопроизвольное выделение или поглощение энергии. Скорость таких реакций может самопроизвольно возрасти в течение определенного времени, а затем снижается и постепенно затухает. Реакции протекают в случае незначительного изменения параметров системы – давления, температуры, объема. В этом случае указывают, что процесс протекает в критическом режиме. В критическом режиме часто протекают реакции окисления, горения, фазовые переходы и практически все взрывы. Многие явления в природе могут протекать по критическому маршруту – образование лавин, селей, пожаров, возникновение и течение различных заболеваний.

На основе исследований процессов горения и взрыва возникли новые технологии, такие как самораспространяющийся высокотемпературный синтез, нетрадиционные методы получения новых веществ, эффективные способы обработки материалов, методы получения специальных композиций горючих веществ – фейерверков, осветительных систем, синтез алмазов, взрывные способы прокладки дорог, создание дамб и озер и многие другие.

Теория горения и взрыва, как и любая другая наука, в своем развитии претерпевала много изменений и дополнений. Наиболее активная фаза ее развития относится к XX–XXI векам. В этот период создана отечественная школа горения и взрыва, во главе которой стояли выдающиеся ученые Н. Н. Семенов, Я. Б. Зельдович, Ю. Б. Харитон, Д. А. Франк-Каменецкий, А. Ф. Беляев, П. Ф. Похил, К. К. Андреев, В. Н. Кондратьев, Б. П. Жуков и многие другие исследователи.

Теория самовоспламенения Н. Н. Семенова, как основоположника цепных процессов, открыла пути решения практических задач по обеспечению безопасности использования горючих материалов.

Работы Д.А. Франк-Каменецкого по теории теплового взрыва, посвященные макрокинетике химических реакций в реальных условиях, в сочетании с физическими законами тепло - и массопереноса, имеют фундаментальное значение.

Режим гетерогенной экзотермической реакции воспламенения и потухания сформулировали Я. Б. Зельдович и Д. А. Франк-Каменецкий.

Теория теплового взрыва широко используется для исследования кинетических характеристик энергетических веществ, явлений, аналогичных тепловому взрыву при горении, проб диэлектриков, электрических и оптических разрядов, порошковой металлургии (спекание порошков металлов), механики течения полимеров.

Теория горения и распространения газового пламени, созданная академиком Я. Б. Зельдовичем (Б. Льюис и Г. Эльбе, С. М. Когарко), базирующаяся на кинетике высокотемпературных реакций и особенностях теплового баланса с внешней средой позволили оценить тепловой эффект, скорость распространения и последствия горения.

Сделаны фундаментальные открытия в горении конденсированных летучих энергетических веществ через образование жидкой фазы и испарение. Это легло в основу теории горения конденсированных летучих веществ.

## Глава 1. Основы термодинамики реакций горения и взрыва

Рассматривая процессы горения и взрыва, необходимо выявить совокупность их свойств, определяющих эти явления. Во-первых, - энергетика реакций, во-вторых, это скорость процессов. Энергетические и кинетические особенности составляют важные разделы учения о процессах горения и взрыва.

Как правило, горением называют реакции превращения веществ, сопровождающиеся выделением тепла и света. Горение – многообразные процессы, но в большинстве случаев горение определяют как химические реакции взаимодействия веществ с кислородом с выделением тепла и света. Разновидность горения – тление также имеет характерные признаки, по которым можно отнести данный процесс к указанной категории превращения вещества. Горение может протекать без участия кислорода. Так, углеводороды могут взаимодействовать с галогенами с характерными признаками горения. Литий может гореть в атмосфере углекислого газа, алюминий горит в присутствии серы. Подобных реакций в химии существует большое количество.

В отличие от горения взрывные процессы имеют существенные отличия в скорости процесса, приводящие к возникновению новых качественных явлений. При взрыве возникает ударная волна – скачок уплотнения газа. При взрыве распределение энергии в окружающее пространство отличается от горения – вначале энергия выделяется в пределах взрывчатого вещества, а затем происходит передача этой энергии в окружающую среду. При горении скорость выделения энергии в пределах горючего вещества сопоставима со скоростью ее передачи в окружающее пространство. В работе «О природе и рождении селитры», написанной в 1748 г. М. В. Ломоносовым, дано определение взрыва: взрыв – это очень быстрое выделение большого количества энергии и большого объема газов. Данное определение взрыва по существу является правильным, но требует уточнения и определения признаков взрыва в скорости выделения энергии и его воздействии на окружающую среду, так как быстрота тех или иных явлений – понятие относительное. Быстрое выделение энергии взрыва необходимо сравнивать с другими видами выделения или преобразования энергии. Выделение энергии при взрыве является существенно более быстрым, чем другие формы выделения энергии в сходных условиях. Наиболее важным при взрыве является то, что

энергия выделяется в пределах заряда взрывчатого вещества быстрее, чем она передается окружающей среде.

Линейная скорость горения в обычных условия не превышает 50 м/с. Переходная область от горения к взрыву лежит в пределах 50 - 300 м/с и ее называют дефлаграционным горением (дефлаграция).

Простое выделение энергии еще не означает, что произошел взрыв. Понятие взрыв связано с сильным механическим действием и проявлением механических сил, приложенных к среде и отдельным телам, окружающим место взрыва. Если этого нет, то нет и взрыва.

Чтобы выделившаяся энергия осуществляла механическое действие, нужно рабочее тело – вещество, которое производит большое давление на окружающую среду, поэтому взрыв рассматривают как результат работы теплового двигателя, действующего в течение малого времени. При обычном взрыве начальная скорость расширения газов может достигать около одного или полутора километров в секунду. Скорость распространения процесса взрыва, называемого детонацией, у взрывчатых веществ находится в пределах от полутора до десяти километров в секунду.

Так как определение взрывных процессов основано на признаках скорости выделения энергии и воздействию процесса на окружающую среду определим это явление как предельное, критическое течение процесса выделения энергии. Предельное или критическое течение процесса возникает при незначительном изменении одного или нескольких параметров системы и возникновении признаков взрыва. Определим **взрыв как предельный, критический процесс выделения энергии, сопровождающийся проявлением действия сил, приложенных к окружающей среде.**

В этом определении через понятие критического процесса выделения энергии определены признаки взрыва. На начальной стадии происходит инициирование взрыва – незначительное энергетическое воздействие (удар, трение, локальный нагрев, искра). Далее процесс самопроизвольно нарастает и происходит собственно взрыв. В этом процессе  $U_i \ll U_e$ . Здесь  $U_i$ ,  $U_e$  – энергия инициирования процесса и энергия взрыва соответственно.

## **§ 1.1. Термодинамические параметры процессов горения и взрыва**

Термодинамика – это наука, изучающая взаимные переходы теплоты и работы. В химической термодинамике термодинамические методы применяют для анализа физико-химических явлений химических

реакций и фазовых переходов. Для этого вводят понятие термодинамической системы, которую характеризуют с помощью термодинамических параметров. Термодинамические параметры – это величины, характеризующие состояние системы. Различают экстенсивные параметры состояния, пропорциональные массе системы, такие как объём, внутренняя энергия, энтропия, энтальпия, изобарно-изотермический потенциал (свободная энергия Гиббса), изохорно-изотермический потенциал (свободная энергия Гельмгольца). К интенсивным параметрам относят такие, которые не зависят от массы системы. Это давление, температура, концентрация, электрический и магнитный потенциал.

Термодинамические методы изучения сложных систем позволяют устанавливать их общие свойства, не используя знания молекулярного строения вещества. Для анализа и сравнения термодинамических свойств различных систем применяют параметры, которые можно измерить на практике. Для удобства использования термодинамических параметров к ним предъявляют специальные требования. Так, измеряя теплоту процесса в различных условиях можно определить, что теплота не проявляет свойства аддитивности и зависит от пути процесса. Сжигая 1 кг этанола на берегу моря и на вершине горы, количество выделившейся теплоты будет различно – и этот факт может существенно осложнить расчеты энергетических параметров химических процессов горения и взрыва. Важно, чтобы параметры, используемые для характеристики различных процессов, обладали свойствами **полного дифференциала** – не зависели от пути процесса и обладали аддитивностью, чтобы их можно складывать и вычитать, т.е. совершать над ними арифметические действия.

Подобные рассуждения можно отнести и к другой важной характеристике системы – работе, которая также в общем случае не проявляет свойства полного дифференциала.

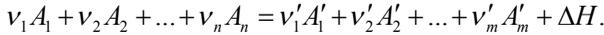
Существует эффективный метод, позволяющий упростить расчеты термодинамических параметров. Этот метод заключается в том, что на систему накладывают определенные условия. Так, теплота при постоянном давлении проявляет свойства полного дифференциала – и этот параметр называют энтальпией процесса. Теплота при постоянном объеме равна изменению внутренней энергии. Работа при постоянном давлении и температуре – изобарно-изотермический потенциал (свободная энергии Гиббса). Работа при постоянном объеме и температуре – изобарно-изотермический потенциал

(свободная энергия Гельмгольца). Математически указанные свойства теплоты обозначаются следующим образом:

$$\begin{aligned}\delta Q_p &= dH; \quad \delta Q_V = dU; \\ \delta A_{p,T} &= -dG; \quad \delta A_{p,V} = -dF.\end{aligned}$$

Здесь  $A, Q, H, U, G, F$  – соответственно работа, теплота, внутренняя энергия, изобарно-изотермический потенциал, изохорно-изотермический потенциал, Дж/моль.

Так как одним из важных параметров горения и взрыва является энергетическая характеристика, остановимся на процедуре расчета энтальпии и внутренней энергии процесса. Для расчета энтальпии и внутренней энергии используют закон Гесса – **теплота не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояния, если в системе не меняются давление или объем** ( $p=const; V=const$ ). Из закона Гесса получены два важных следствия, согласно которым энтальпию любого процесса можно определить, если известны теплоты сгорания или теплоты образования веществ. Процедуру расчета представим следующим образом. Во-первых, составим формальную схему горения или взрыва:



Здесь в левой части формальной схемы обозначены исходные вещества, а в правой части – продукты реакции и энтальпия  $\Delta H$ . В компактной форме формальную схему можно записать следующим образом:

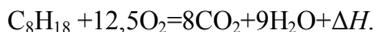
$$\sum_{i=1}^n v_i A_i = \sum_{i=1}^m v'_i A'_i + \Delta H.$$

Во-вторых, к данной формальной схеме применим следствия из закона Гесса и определим энтальпию процесса по теплоте сгорания ( $\Delta H^{cсop}$ ) или образования веществ ( $\Delta H^{o6p}$ ):

$$\Delta H = \sum_{i=1}^n v_i \Delta H_i^{cсop} - \sum_{i=1}^m v'_i \Delta H_i^{o6p}.$$

$$\Delta H = \sum_{i=1}^m \nu_i' \Delta H_i'^{o6p} - \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta H_i^{o6p}.$$

Например, рассчитывая энтальпию реакции горения *n*-октана по теплоте образования, составим формальную схему, учитывая, что вода образуется в виде пара:



Теплоты образования паров воды, углекислого газа, кислорода, октана равны соответственно: - 241,8; - 393,5; 0 (теплоты образования простых веществ равны нулю); -208,4 кДж/моль. Энтальпия процесса равна:

$$\Delta H = 9(-241,8) + 8(-393,5) - 12,5(0) + 204,8 = - 5119,4 \text{ кДж/моль}.$$

Необходимо обратить внимание, что для расчета энтальпии горения октана использовали стандартные значения энтальпий образования:

$$\Delta H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) = -241,8; \quad \Delta H_{298}^0(\text{CO}_2) = -393,5; \quad \Delta H_{298}^0(\text{C}_8\text{H}_{18}) = -208,4 \text{ кДж/моль}.$$

Энтальпия реакции горения октана также приведена к стандартным условиям – температура 298 К, давление  $1,013 \cdot 10^5$  Па.

Для определения энтальпии взрывного распада веществ также составляют формальную схему процесса. Так, проведем расчет энтальпии взрыва октонитрокубана – мощного взрывчатого вещества, синтезированного на рубеже 20 – 21 века, которое относится к классу каркасных нитропроизводных. Брутто формула вещества  $\text{C}_8(\text{NO}_2)_8$ . Молекула вещества имеет кубическую структуру, рис. 1.1.

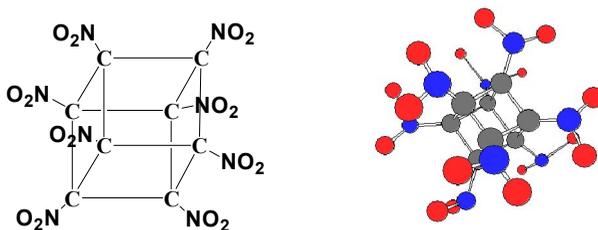


Рис. 1.1. Строение молекулы октонитрокубана

Стандартная энтальпия образования октонитрокубана равна 1421 кДж/моль. Формальная схема взрывного распада вещества:



Энтальпия процесса равна:

$$\Delta H = 8(-393,5) + 4(0) - 1421 = -4569 \text{ кДж/моль.}$$

Таким образом, при взрыве 1 моль октонитрокубана выделяется 4,569 мДж энергии (9,847 мДж/кг). Сравнивая с энергетическими характеристиками взрывчатого вещества тринитротолуола (4,1 мДж/кг), отметим, что при взрыве октонитрокубана выделяется в 2,4 раза больше энергии, чем при взрыве тринитротолуола.

Расчеты высшей  $\Delta H_{\text{высш.}}$  (в продуктах реакции содержится вода в виде жидкости) и низшей  $\Delta H_{\text{низш.}}$  энтальпии сгорания проводят по формуле Д. И. Менделеева (в продуктах реакции вода находится в виде пара):

$$\begin{aligned} \left| \Delta H_{\text{высш.}} \right| &= 339,4C + 1257H - 108,9(O + N - S), \\ \left| \Delta H_{\text{низш.}} \right| &= 339,4C + 1257H - 108,9(O + N - S) - 25,1(9H + W). \end{aligned}$$

Здесь  $C$ ,  $H$ ,  $O$ ,  $N$ ,  $S$ ,  $W$  – соответственно содержание углерода, водорода, кислорода, азота, серы, паров воды в топливе, % масс. Размерности высшей и низшей энтальпии сгорания даны в кДж/кг.

Анализируя методы расчета энергетических характеристик горения и взрыва, отметим, что точность вычислений зависит от того, насколько правильно составлена формальная схема процесса. Во многих реакциях горения и взрыва точное составление формальной схемы не всегда возможно. Например, при взрыве тринитротолуола обнаружено более четырехсот продуктов реакции, количественное соотношение которых зависит от условий течения взрывного процесса.

## § 1.2. Адиабатическая температура реакций горения и взрыва

Термодинамический расчет процессов горения и взрыва является одним из основных при конструировании реактивных двигателей, двигателей внутреннего сгорания, топков и других энергетических

установок. Важность указанных расчетов связана с обеспечением безопасности технологического процесса, так как переход химических реакций в критический режим может привести к взрыву, детонации и разрушению технологического оборудования. Из-за сложности вычислений широко применяют специализированные компьютерные программы. Разработаны упрощенные методы термодинамических расчетов, которые отличаются простотой, но обеспечивают достаточную точность расчета температуры горения, взрыва и других теплотехнических величин.

Одним из важных параметров термодинамического расчета является адиабатическая температура процесса. Адиабатическая температура связана с реальными параметрами течения взрыва, горения. Показателен следующий пример, иллюстрирующий важность определения адиабатической температуры. В конце 19 века появились сведения об относительной безопасности применения взрывчатых веществ на основе аммиачной селитры. Практически не наблюдали взрывов рудничных газов, если применяли в качестве взрывчатого вещества аммиачную селитру. Причина заключалась в низкой температуре взрыва аммиачной селитры – 1600 градусов (для динамита температура взрыва превышает 4000 градусов). На основе селитры стали выпускать так называемые «антигрязутные» вещества, специально предназначенные для подземных взрывов в шахтах, опасных по газу и пыли. Подобные взрывчатые вещества называют предохранительными.

Современные предохранительные взрывчатые вещества содержат главным образом аммиачную селитру, тротил или нитроэферы. Особые свойства предохранительных взрывчатых веществ обусловлены тем, что в их состав вводятся в значительных количествах (12 – 75 % по массе) компоненты (хлориды калия, натрия, аммония), ингибирующие окисление метана и других горючих веществ и понижающие температуру взрыва. Действие хлоридов усиливается при использовании в тонкоизмельченном виде. Предохранительные свойства выше для веществ, содержащих 10 % нитроглицерина и 90 % ионообменных солей. В шпурах с прочными стенками они детонируют с полным выделением энергии, а в открытом заряде детонирует только нитроглицерин, благодаря чему выделяемая энергия и температура продуктов взрыва очень малы и не опасны в отношении воспламенения газа.

В СССР в общей классификации взрывчатых веществ, включающей шесть классов, предохранительные ВВ были выделены в III—VI классы (к первым двум классам относили не предохранительные

взрывчатые вещества, применяемые на открытых разработках и в шахтах, не опасных по скоплению газа и пыли). Скорость детонации предохранительных взрывчатых веществ III класса составляет 3,6 – 4,6 км/с. К ним относят аммониты АП-4ЖВ, АП-5ЖВ, ПЖВ-20, победит ВП-4 с удельной теплотой взрыва 200 Дж/г. К VI классу относят угленит № 7 со скоростью детонации 1,6 - 1,8 км/с и удельной теплотой взрыва около 90 Дж/г.

Применение различных классов взрывчатых веществ регламентировано условиями подземных горных работ.

Существуют различные алгоритмы расчета адиабатической температуры горения, взрыва, но в методологическом плане проблема разработана не полностью. Это обусловлено тем, что проверить расчеты экспериментально не представляется возможным – адиабатический процесс не реализован на практике. Следует выделить основные положения методики расчетов.

Основы расчетов базируются на первом законе термодинамике и следствиях из него. Существует несколько равнозначных определений первого закона термодинамики и одно из них формулируется следующим образом – **теплота процесса расходуется на увеличение внутренней энергии и совершении работы системой:**

$$\oint dU = \oint \delta Q - \oint \delta A = 0; \Rightarrow \delta Q_p = dH, \delta Q_v = dU.$$

Для расчета адиабатической температуры применяют уравнения Кирхгофа для изобарного и изохорного процесса:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \sum_{i=1}^m \nu_i C_{p_i}, \quad \frac{d\Delta U}{dT} = \sum_{i=1}^m \nu_i C_{v_i}.$$

Здесь  $\Delta H$ ,  $\Delta U$  – изменение энтальпии, внутренней энергии, Дж/моль;  $C_p$ ,  $C_v$  – соответственно изобарная и изохорная теплоемкости, Дж/моль град;  $\nu$  – стехиометрические коэффициенты формальной схемы процесса,  $T$  – температура, К.

Интегрируя уравнения Кирхгофа, получим уравнения для расчета энтальпии и внутренней энергии горения или взрыва:

$$\int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} d\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \sum_{i=1}^m \nu_i C_{p_i} dT, \quad \int_{\Delta U_1}^{\Delta U_2} d\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} \sum_{i=1}^m \nu_i C_{v_i} dT.$$

Перейдем к стандартным условиям, получим уравнения определения теплоты изобарного и изохорного процесса в следующем виде:

$$\Delta H_T - \Delta H_{298}^0 = \int_{298}^T \sum_{i=1}^m \nu_i C_{p_i} dT; \quad \Delta U_T - \Delta U_{298}^0 = \int_{298}^T \sum_{i=1}^m \nu_i C_{v_i} dT.$$

Так как свойства полного дифференциала проявляют энтальпия и внутренняя энергия, составим следующий алгоритм расчета адиабатической температуры горения и взрыва, учитывая, что  $H$ ,  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$ ,  $H_4$  – соответственно энтальпия процесса, исходных веществ, фазовых переходов, химической реакции, продуктов реакции:

$$dH = dH_1 + dH_2 + dH_3 + dH_4. \quad (1)$$

Для большинства процессов горения и взрыва в адиабатическом режиме ( $dH=0$ ) выполняется условие:  $H_1, H_2, \ll H_3, H_4$ . Если не учитывать энтальпии исходных веществ и фазовых переходов, расчет упрощается  $H_3 = -H_4$ . В точных расчетах пренебрегать энтальпией фазовых переходов и исходных веществ нельзя и необходимо применять полное уравнение теплового баланса (1).

Процедура оценки адиабатической температуры горения, взрыва состоит из следующих этапов.

1. Составление формальной схемы процесса.
2. Расчет энтальпии химической реакции  $H_3$ .

$$H_3 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \nu_i \Delta C_p dT.$$

3. Составление системы уравнений с учетом константы равновесия  $K_p$ .
4. Расчет адиабатической температуры горения, взрыва:

$$T = 298 + \frac{\left| H_3 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \nu_i \Delta C_p dT \right|}{\sum_{i=1}^m \nu_i C_{p_i}}, \quad T = 298 + \frac{\left| U_3 = \Delta U_{298}^0 + \int_{298}^T \nu_i \Delta C_v dT \right|}{\sum_{i=1}^m \nu_i C_{v_i}}.$$

Для удобства расчетов температуры величины энтальпии и внутренней энергии внесены под знак модуля. Таким образом, необходимо правильно записать формальную схему процесса – указать все продукты реакции и исходные вещества. Более того, необходимо указать, как меняется теплоемкость, стехиометрический состав смеси в

зависимости от температуры процесса, фазовые переходы. В расчетах энтальпии или внутренней энергии необходимо учитывать алгебраические суммы по теплоемкостям продуктов реакции и исходных веществ. К сожалению, это не отмечено во многих учебных пособиях, в которых представлены расчеты адиабатической температуры горения, взрыва, в том, числе, в классической монографии Я. Б. Зельдовича с соавторами (Математическая теория горения и взрыва, М.: Наука, 1980. – с. 24-26).

В оценочных расчетах, не требующих точности, критический процесс моделируют как нагрев продуктов реакции от температуры  $T_1$  до  $T_2$ . Оценку адиабатической температуры изобарного и изохорного процессов по модели нагрева продуктов реакции проводят по формулам:

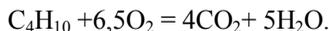
$$T_2 = \frac{\Delta H_{T_2}}{\sum_{i=1}^m \nu_i^{prod} C_{p_i}^{prod}} + T_1, \quad T_2 = \frac{\Delta U_{T_2}}{\sum_{i=1}^m \nu_i^{prod} C_{V_i}^{prod}} + T_1.$$

Необходимо обратить внимание, что в уравнениях  $\Delta H_{T_2}$ ,  $\Delta U_{T_2}$  – это теплоты сгорания, взрыва или изменения внутренней энергии в критическом процессе при температуре  $T_2$ . Индексы при теплоемкостях и стехиометрических коэффициентах указывают, что в расчетах необходимо учитывать только продукты реакции.

В оценке адиабатической температуры взрыва или горения на воздухе учитывают, что продуктах реакции содержится азот воздуха. В расчетах, не требующих точности (оценочные расчеты) уравнения принимают следующий вид, учитывая течение реакции на воздухе:

$$T_2 = \frac{\Delta U_{T_2}}{\sum_{i=1}^m \nu_i^{prod} C_{V_i}^{prod} + 3,76 \cdot \nu_{O_2} \cdot C_{V(O_2)}} + T_1; \quad T_2 = \frac{\Delta H_{T_2}}{\sum_{i=1}^m \nu_i^{prod} C_{p_i}^{prod} + 3,76 \cdot \nu_{O_2} \cdot C_{p(O_2)}} + T_1.$$

Здесь  $\nu_{O_2}$  – стехиометрические коэффициенты в формальной схеме критического процесса. В оценочных расчетах вместо величин  $\Delta H_{T_2}$ ,  $\Delta U_{T_2}$  поставляют стандартные значения  $\Delta U_{298}^0$ ,  $\Delta H_{298}^0$ . Для реакции горения бутана стехиометрический коэффициент  $\nu_{O_2}$  равен 6,5:



Расчет температуры горения в оценочных расчетах приводит к завышенным значениям по следующим причинам. Не всегда правильно составляют формальную схему процесса, не учитывают зависимость теплоемкости и энтальпии от температуры, не учитывают химическое равновесие ( $K_p$ ,  $K_c$ ) при высокой температуре – диссоциацию молекул воды, углекислого газа и других основных продуктов горения на более простые соединения. Диссоциация идет с затратой значительного количества тепла. Расчет становится тем более неточным, чем выше температура горения и ниже давление – при низких давлениях благоприятнее условия для сильной диссоциации продуктов горения.

Так, при горении в кислороде углеводородных или других высококалорийных топлив температура горения высока и расчет адиабатической температуры приводит к большим ошибкам. Проиллюстрируем это примером. Предположим, что химическая реакция горения водорода в кислороде протекает полностью и продуктами реакции являются пары воды  $H_2O$  с теплоемкостью 33,6 Дж/моль·град. Для водородно-кислородной горючей смеси делением теплоты образования водяного пара 241,8 кДж/моль на теплоемкость 33,6 Дж/моль·град, прибавляя температуру  $T_1=298$  K, получим температуру горения 7498 K.

Учтем зависимость изобарной теплоемкости от температуры. Так, из экспериментальных данных следует, что при увеличении температуры на 500 K теплоемкость паров воды увеличивается в среднем на 2 Дж/моль·град. Принимая при высоких температурах среднюю теплоемкость паров воды 50 Дж/моль·град, получим расчетное значение адиабатической температуры горения 5134 K. Данное значение температуры также завышено, вследствие того, что не учитывается диссоциация продуктов реакции (неточно составлена формальная схема горения).

Для сгорания углерода в кислороде ( $C+O_2=CO_2$ ,  $\Delta H = -393,6$  кДж/моль; изобарная теплоемкость углекислого газа 37,11 Дж/моль·K) получим температуру горения ~10904 K. Температуры такого же порядка получаются и для других углеводородных топлив.

Если провести расчет адиабатической температуры горения метана в соответствии с формальной схемой  $CH_4+O_2=CO_2+2H_2O$  и учесть теплоемкость паров воды и углекислого газа при высоких температурах 42, 53 Дж/моль·град, теплоту сгорания метана 890300 Дж/моль, получим расчетную температуру горения 6797 K:

$$T = \frac{\Delta H_{сгор}^0}{C_p^{CO_2} + 2 \cdot C_p^{H_2O}} + 298 = \frac{890300}{53 + 2 \cdot 42} + 298 = 6797K.$$

Приведенные высокие температуры горения не осуществляются в действительности – это плазменное состояние вещества. Реальные температуры горения кислородных смесей лежат в пределах 3000 – 4000 К. Расчеты, в которых не учитывают температурные зависимости параметров горения и взрыва, диссоциацию веществ, называют «нулевым приближением».

Как указано, причина высоких погрешностей расчета заключается в том, что при температурах свыше 3000 К становится существенной диссоциация продуктов горения с затратой энергии. Наряду с обратимыми реакциями горения возможны реакции образования свободных атомов и радикалов ( $H_2 = 2H\cdot - 431$  Дж/моль;  $H_2O = H\cdot + \cdot OH - 498$  Дж/моль;  $O_2 = 2O\cdot - 494$  Дж/моль), которые идут с большими затратами энергии. Эти процессы необходимо учесть при составлении формальной схемы процесса.

В первом приближении учтем диссоциацию продуктов реакции горения водорода в кислороде, для которого зависимость константы равновесия от температуры представлена уравнением, табл. 1.1:

$$\lg K = \frac{A}{T} + B, \quad \lg K = \frac{12650}{T} - 2,32.$$

Константа равновесия реакции образования воды  $H_2 + 0,5O_2 = H_2O$  отображается уравнением:

$$K = \frac{1-x}{x^{1,5} \sqrt{0,5}}.$$

Здесь  $x$  – парциальное давление водорода, атм.;  $1-x$  – парциальное давление паров воды при условии полного смещения равновесия реакции в сторону ее образования, атм.

Сводка постоянных  $A$ ,  $B$  для реакций образования некоторых соединений из простых веществ представлена в табл. 1.1

В формальной схеме процесса, с учетом введенных обозначений, величина  $x$  указывает на число молей воды, распадающихся под воздействием высокой температуры на водород и кислород. Доля оставшихся молей воды равна  $1-x$ .

Температуру адиабатического процесса рассчитываем по уравнению:

$$T = \frac{241800 \cdot (1-x)}{33,6 \cdot (1-x) + 0,5 \cdot 29,4 \cdot x + 28,8 \cdot x}, \quad T = \frac{241800 \cdot (1-x)}{33,6 + 9,9 \cdot x}$$

Здесь в знаменателе указаны продукты реакции с учетом диссоциации воды, а теплоемкости водорода и кислорода равны соответственно 28,8; 29,4 Дж/моль К.

Составляем систему уравнений – три уравнения с тремя неизвестными  $x$ ,  $T$ ,  $K$ :

$$\left. \begin{aligned} \lg K &= \frac{12650}{T} - 2,32 \\ T &= \frac{241800 \cdot (1-x)}{33,6 + 9,9 \cdot x} \\ K &= \frac{1-x}{x^{1,5} \sqrt{0,5}} \end{aligned} \right\}$$

Решаем систему уравнений относительно величин  $x$ ,  $T$ :  $x = 0,348$ ;  $T = 4261$  К. Учитывая, что в стандартных условиях температура  $T_1$  равна 298 К, получим адиабатическую температуру горения 4559 К.

Таблица 1.1

Значения констант уравнения  $\lg K = A/T + B$  для реакций образования газообразных соединений из простых веществ

Соединение	$A$	$B$	Соединение	$A$	$B$
CO	5 794	+4,680	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	7 835	-24,02
CO <sub>2</sub>	20 600	+0,153	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	9050	-28,95
HC1	4796	+0,525	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	10 210	-33,89
H <sub>2</sub> O	12 650	-2,32	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	1170	-38,86
NH <sub>3</sub>	2410	-5,20	CH <sub>3</sub> OH	10560	-6,91
CH <sub>4</sub>	3 958	+4,24	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	12 370	-11,72
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-11850	+3,08	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	9 635	-12,10
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-2276	-2,82	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	12940	-22,46
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4505	-14,06	HCOH	6090	-1,05
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (пропен)	-979	+7,59	CH <sub>3</sub> COH	9206	-5,99
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	6685	-19,07	CH <sub>3</sub> Cl	4300	-4,70
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (бутен-1)	105	-12,66	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Cl	5560	-9,48

В действительности точный расчет адиабатической температуры критического процесса будет существенно отличаться от модели «нагрева продуктов реакции до температуры  $T_2$ ». Во-первых, не учтена

зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры, во-вторых, не учтена зависимость изобарной теплоемкости от температуры. В-третьих, для расчета необходимо составить формальную схему процесса так, чтобы учесть возможность образования атомов и радикалов при диссоциации исходных веществ и все фазовые переходы в процессе горения или взрыва.

### § 1.3. Реальная температура горения и взрыва

Выполняя расчеты термодинамических параметров, необходимо помнить, что проверить эти расчеты на практике невозможно. Адиабатический процесс – процесс изолированный, без теплообмена с окружающей средой осуществить на практике невозможно. Можно приблизиться к условиям адиабаты. Если процесс протекает достаточно быстро (взрывное разложение), то потери тепла происходят вследствие излучения нагретых веществ. Этот фактор является существенным, поэтому рассмотрим этот процесс подробно. В соответствии с уравнением Стефана-Больцмана потери тепла на излучение пропорциональны температуре нагретых веществ в четвертой степени:

$$W = \sigma T^4,$$

где  $\sigma$  – постоянная Стефана-Больцмана, равная  $5,67032 \cdot 10^{-8}$  Дж·с<sup>-1</sup>·м<sup>-2</sup>·К<sup>-4</sup>; ( $5,67032 \cdot 10^{-5}$  эрг/(с·см<sup>2</sup>·К<sup>4</sup>)).

Таким образом, от пламени горящего водорода в кислороде площадью 1 м<sup>2</sup>, при температуре 4261 К за 1 секунду происходят потери тепла, равные  $1,869 \cdot 10^7$  Дж. Предположим, мощность источника горения такова, что в секунду образуется 1 моль воды. Потери тепла в таком источнике будут превышать энтальпию химической реакции – физически такой процесс самопроизвольно протекать не может.

Для расчета реальной температуры процесса в систему уравнений вводят параметры тепловых потерь на излучение и теплообмен с окружающей средой. В реальных условиях тепловые потери, затраты энергии на излучение составляют 40-70 % от общей мощности источника. Следовательно, пренебрегая диссоциацией продуктов реакции ( $x = 0$ ), температура реального критического процесса зависит от условий его протекания и для реакции горения водорода лежит в пределах 2700-2500 К:

$$T = \frac{241800 \cdot 0,6}{33,6} + 298 = 2757K, \quad T = \frac{241800 \cdot 0,3}{33,6} + 298 = 2457K.$$

Оценим температуру процесса при тепловых потерях (излучение, диффузия, другие виды теплообмена). Предположим, оставшаяся теплота процесса составляет  $\alpha$  %. Система уравнений для расчета параметров  $x$ ,  $T$ ,  $K$  имеет следующий вид:

$$\left. \begin{aligned} \lg K &= \frac{12650}{T} - 2,32 \\ T &= \frac{241800 \cdot (1-x) \cdot \alpha \cdot 0,01}{33,6 + 9,9 \cdot x} \\ K &= \frac{1-x}{x^{1,5} \sqrt{0,5}} \end{aligned} \right\}$$

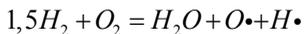
Результаты расчетов представлены в табл.1.2. Анализируя представленные данные, отметим – при увеличении тепловых потерь и снижении температуры критического процесса степень диссоциации продуктов снижается и увеличивается выход продуктов реакции. Второй вывод носит несколько неожиданный характер. Оказывается, основные потери тепла в критических процессах не всегда происходят вследствие диссоциации продуктов реакции. Значительная часть энергии теряется в виде электромагнитного излучения. Отметим, что тепловые потери в виде электромагнитных излучений в большинстве расчетов реальных температур горения, взрыва (учебные пособия, монографии, научные статьи) практически не рассматриваются.

Таблица 1.2

Параметры процесса горения водорода в кислороде

N	Потери тепла, %	Степень диссоциации воды (x)	Температура, K
1	0	0,3481	4559
2	10	0,3080	4407
3	20	0,2626	4238
4	40	0,1538	4407
5	60	0,0366	3042
6	70	0,0052	2141

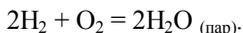
Запишем формальную схему горения водорода в атмосфере кислорода и по возможности учтем возможные продукты критического процесса:



Реальная температура горения водорода в кислороде не превышает 3000 К. При указанной температуре степень диссоциации воды на водород и кислород не превышает 0,01 – 0,03. Тепловые потери при степени диссоциации 0,01 – 0,03 не превышают 1 %. Тепловые потери процесса в соответствии с результатами моделирования, табл. 2, составляют 60 %. Следовательно, основные потери энергии происходят вследствие электромагнитного излучения от нагретой поверхности пламени (инфракрасная, видимая, ультрафиолетовая части спектра).

#### § 1.4. Максимальная работа реакций горения и взрыва

Рассмотрим реакцию горения водорода в кислороде и определим максимальную работу процесса. Для этого запишем формальную схему и проведем расчет работы в изотермических условиях.



Так как самопроизвольно текущие процессы сопровождаются убылью свободной энергии, а эта убыль равна работе, совершенной системой, то целесообразно за меру химического сродства принять при постоянной температуре максимальную работу, которую может дать реакция. Если хотят получить максимальную работу, нужно проводить процесс обратимо.

Реакция горения водорода может произвести работу, которую рассчитаем. Давления водорода, кислорода, паров воды обозначим соответственно  $p_{H_2}$ ,  $p_{O_2}$ ,  $p_{H_2O}$ . Давления, соответствующие состоянию равновесия, обозначим  $p_{H_2}^{равн}$ ,  $p_{O_2}^{равн}$ ,  $p_{H_2O}^{равн}$ . Сжимаем изотермически и обратимо 2 моль водорода и 1 моль кислорода, проведем расчет работы (положительной следует считать работу расширения):

$$A_1 = -[2RT \ln \frac{p_{H_2}^{равн}}{p_{H_2}} + RT \ln \frac{p_{O_2}^{равн}}{p_{O_2}}].$$

Расширяя обратимо, изотермически 2 моль паров воды получим работу:

$$A_2 = 2RT \ln \frac{p_{H_2O}^{равн}}{P_{H_2O}}$$

Суммарная работа  $A$  процесса равна:  $A=A_1+A_2$  (в результате мы провели реакцию  $2H_2 + O_2=2H_2O$ ):

$$A = RT \ln \frac{(p_{H_2O}^{равн})^2}{(p_{H_2}^{равн})^2 \cdot (p_{O_2}^{равн})} - RT \ln \frac{(P_{H_2O})^2}{(P_{H_2})^2 \cdot (P_{O_2})}$$

$$A = RT \ln K_p - RT \ln \frac{(P_{H_2O})^2}{(P_{H_2})^2 \cdot (P_{O_2})}, \quad K_p = \frac{(p_{H_2O}^{равн})^2}{(p_{H_2}^{равн})^2 \cdot (p_{O_2}^{равн})}$$

Это выражение определяет максимальную работу реакции и носит название уравнения изотермы реакции.

Если начальные давления равны единице, то стандартная работа  $A^0$  равна:

$$A^0 = RT \ln K_p.$$

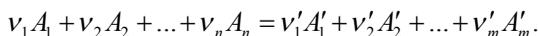
Для того, чтобы работа проявляла свойства полного дифференциала, процесс горения или взрыва необходимо проводить при постоянных давлении и температуре или при постоянных объеме и температуре. В указанных условиях:

$$\delta A_{p,T} = -dG; \quad \delta A_{p,V} = -dF.$$

Здесь  $G$ ,  $F$  - термодинамические потенциалы (изобарно-изотермический потенциал или свободная энергия Гиббса, изохорно-изотермический потенциал или свободная энергия Гельмгольца).

Более строгое рассуждение, ведущее к общей форме уравнения изотермы, можно провести, выразив термодинамические потенциалы с помощью летучести или активности.

В химической реакции горения, взрыва, представленной в общей форме:



изменение термодинамического потенциала  $\Delta Z$  равно разности алгебраических сумм продуктов реакции и исходных веществ:

$$\Delta Z = \sum_{i=1}^m v'_i \Delta Z'_i - \sum_{i=1}^n v_i \Delta Z_i.$$

В общем случае уравнение изотермы запишем следующим образом:

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{a_1^{v_1} \cdot a_2^{v_2} \cdot \dots \cdot a_m^{v_m}}{a_1^{v_1} \cdot a_2^{v_2} \cdot \dots \cdot a_n^{v_n}}.$$

Подобное уравнение можно получить и для изохорно-изотермического потенциала.

Значения потенциалов, отнесенные к стандартным условиям ( $p=1,013 \cdot 10^5$  Па,  $T=298$  К) равны:

$$\Delta G_{298}^0 = -RT \ln K_p; \quad \Delta F_{298}^0 = -RT \ln K_c.$$

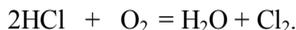
## § 1.5. Термодинамическое исследование реакций горения и взрыва

В большинстве случаев это исследование производят с целью выяснить, возможна ли вообще данная реакция, т. е. могут ли исходные вещества превращаться в конечные и, если это так, то какова величина константы равновесия. Термодинамика способна дать сведения только о принципиальной возможности или невозможности данной реакции, но она не позволяет предвидеть скорости превращения, так как в термодинамические уравнения время не входит. Поэтому вывод о том, что данная реакция возможна, еще не означает, что она обязательно будет протекать с практически измеримой скоростью. Очень часто приходится ускорять процесс с помощью катализаторов, а в некоторых случаях и тормозить его.

Принципиальная возможность реакции определяется знаком разности, соответствующей характеристической функции. Если реакция протекает при постоянных давлении и температуре (часто встречающийся случай), то необходимо определить знак  $\Delta G$ . Отрицательный знак показывает, что в результате реакции термодинамический потенциал уменьшился. Это значит, что данная реакция приближает систему к равновесию, реакция, следовательно, возможна.

При  $\Delta G = 0$  система находится в равновесии. Для случая, когда  $\Delta G$  имеет положительный знак, самопроизвольное течение реакции невозможно. В специальных таблицах представлены  $\Delta G$  для различных веществ. Их значения указывают изменение изобарного потенциала, соответствующее образованию данного соединения из простых веществ при  $25^\circ$  и 1 атм. Для простых веществ, например  $\text{H}_2$ ,  $\Delta G$  принимаются равными нулю.

Исследуем реакцию горения хлороводорода в кислороде:



По справочникам находим  $\Delta G_{298}^0$  для хлороводорода и паров воды; они равны  $-94,79$  и  $-237,24$  кДж/моль соответственно. Определяем, что в реакции изменение  $\Delta G_{298}^0$  составит:

$$\Delta G_{298}^0 = -237,24 + 2 \cdot 94,79 = -47,66 \text{ кДж/моль}.$$

Отрицательная величина изобарного потенциала указывает на возможность горения.

Обратим внимание – таблицы содержат  $\Delta G_{298}^0$ , отнесенные не только к стандартным температурам и давлениям, но и к давлениям веществ (точнее активностям), равным единице. Возникают следующие вопросы. Можно ли на основании знака  $\Delta G_{298}^0$  судить о направлении реакции горения вообще? Может ли второй член уравнения изотермы оказаться больше первого члена? Ответы на вопросы достаточно очевидны. В тех случаях, когда  $\Delta G_{298}^0$  отрицательно и велико, можно с уверенностью на основании значений предвидеть возможность реакции. Если  $\Delta G_{298}^0$  невелико (порядка 40 кДж/моль), возможно, изменяя условия реакции, изменить ее направление.

Так, для реакции горения магния в кислороде изменение равно:  $\Delta G_{298}^0 = -569,6$  кДж/моль. Поэтому реакция окисления магния практически необратима. Снижая давление кислорода до  $10^{-5}$  атм, окисление металла будет происходить.

Подсчет разности  $\Delta G_{298}^0$  облегчается тем обстоятельством, что  $d\Delta G$  есть полный дифференциал, а изменение термодинамического потенциала не зависит от пути реакции.

Иногда оказывается, что реакции, термодинамически вполне возможные, в действительности совершенно незаметны, так как высокая энергия активации тормозят процесс. Так, возможно образование разбавленной (0,1 М) азотной кислоты из воды и азота

воздуха, но на протяжении миллионов лет эта реакция не приводила к существенному изменению состава вод и атмосферы земного шара.

Если нет данных, нужных для исследования какой-либо реакции, можно скомбинировать другие реакции, подобно тому, как это делается при расчете констант равновесия. Непосредственный эксперимент, позволяющий оценить константу равновесия той или иной реакции, также дает возможность вычислить  $\Delta G^0_{298}$ . Если зависимость константы равновесия от температуры изучена плохо, то для расчета  $\Delta G^0_{298}$  пользуются уравнением, дающим возможность приблизительно оценить влияние температуры на величину:

$$\Delta G^0_{298} = a + bT.$$

Здесь  $a$  и  $b$  — константы.

Уравнение применяют при исследовании реакцией горения органических соединений.

Тепловая теорема Нернста, позволившая вычислить абсолютное значение энтропии вещества, открыла возможности для расчета равновесий по методу абсолютных энтропий. Так как изменение энтропии не зависит от пути реакции, то энтропию реакции можно рассчитать также, как и изменение изобарного или изохорного потенциала.

Особенно прост расчет  $\Delta G^0_{298}$ , когда имеются таблицы для  $S^\circ$  и  $\Delta H^0_{298}$ . В этом случае, найдя  $\Delta H^0_{298}$  и алгебраическую сумму энтропий, вычисляют  $\Delta G^0_{298}$  по уравнению:

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - T \Delta S^0_{298}.$$

Полученные значения констант равновесия, естественно, будут относиться к температуре  $25^\circ \text{C}$  (298 К). Если требуется рассчитать константу для другой температуры, то необходимо принять во внимание температурную зависимость тепловых эффектов (обычно измеренных при постоянном давлении) и энтропии по уравнениям Кирхгофа.

## § 1.6. Коэффициент полезного действия горения и взрыва

Наиболее распространенный в настоящее время способ использования химической энергии топлива состоит в сжигании его в топках паровых котлов или в цилиндрах двигателей внутреннего сгорания. Химическая энергия топлива превращается в тепловую энергию:

топливо + кислород = продукты реакции + тепловая энергия.

Конечной целью двигателя является совершение работы – за стадией превращения химической энергии следует стадия превращения тепловой энергии в механическую и затем, если требуется, механической энергии в электрическую. Таким образом, реализуется следующая цепочка превращений энергии: химическая энергия; тепловая энергия; механическая энергия; электрическая энергия. Все три стадии превращения энергии связаны с некоторыми потерями. Потери энергии первой и третьей стадиях могут быть сведены к малой величине – это техническое совершенствование соответствующих устройств.

Вторая стадия связана с потерями, устранить которые принципиально невозможно никакими техническими усовершенствованиями. Причина заключается в особом характере теплоты как формы энергии. Так как теплота представляет собой энергию хаотического движения молекул, то ее превращение в энергию направленного движения макроскопических тел (механическую энергию) или в энергию направленного потока заряженных частиц (электрическую энергию) возможно в том случае, если имеются два резервуара теплоты: один с более высокой температурой  $T_2$  и другой с более низкой температурой  $T_1$ . Степень превращения теплоты  $Q$  в работу  $A$  зависит от соотношения этих температур и при самых благоприятных условиях не может превышать величины, определяемой теоремой Карно:

$$\eta = 1 - T_2/T_1.$$

Коэффициент полезного действия  $\eta$  составляет для паровых машин 4–8 %, для мощных тепловых электростанций – 30 %, для мощных стационарных двигателей внутреннего сгорания до 40–50%. Таким образом, в современных тепловых машинах от 50 до 95% исходной химической энергии топлива теряется бесполезно, причем большая часть этих потерь принципиально неустранима. Получая тепловую энергию, мы попадаем в тепловую ловушку – следствие второго закона термодинамики:  $\Delta H - \Delta G = T\Delta S$ .

Разность между энтальпией и изобарно-изотермическим потенциалом представляет так называемую *связанную энергию*, которая не может превратиться в работу.

Существует возможность реализации реакции горения веществ в топливных элементах. В отличие от тепловых машин в топливных

элементах химическая энергия непосредственно, без промежуточной тепловой стадии, превращается в электрическую энергию. Топливный элемент – это своеобразное техническое устройство, в котором нет специфических признаков горения – выделения тепла и света, но формальная схема конечного процесса идентична формальной схеме классической реакции горения. В топливных элементах отпадают ограничения, налагаемые вторым законом термодинамики, и теоретически можно достигнуть коэффициента полезного действия, близкого к 100%.

Впервые четкая формулировка тех преимуществ, которые может дать электрохимическое сжигание топлива, по сравнению с обычным химическим была дана П. И. Яблочковым в восьмидесятых годах прошлого века. Тогда же ему был выдан и первый патент на топливный элемент. Позднее идея топливных элементов на основе угля развивалась Оствальдом. Однако попытки создания топливного элемента, пригодного для практического использования, натолкнулись с самого начала, на значительные трудности, связанные всего с электрохимической инертностью угля.

Характеристика некоторых реакций горения, которые могут быть использованы в топливных элементах, приведена в табл. 1.3.

Практический к.п.д. существующих в настоящее время топливных элементов значительно ниже теоретического (составляет 50 – 80%), но он значительно превышает к.п.д. тепловых машин.

Основной особенностью топливных элементов является возможность непосредственного преобразования химической энергии в электрическую энергию с высоким коэффициентом полезного действия. В табл. 3 представлен термодинамический коэффициент полезного действия, равный отношению изобарно-изотермического потенциала к энтальпии процесса горения.

Таблица 1.3

Характеристика некоторых реакций горения

Реакция	Z	$\Delta n$	Температура 300 K		Температура 900 K	
			ЭДС	$\eta$	ЭДС	$\eta$
$C+O_2=CO_2$	4	0	1,02	1,00	1,02	1,02
$2C+O_2=2CO$	4	+1	0,70	1,25	0,98	1,75
$2CO+O_2=2CO_2$	4	-1	1,33	0,91	1,06	0,72
$CH_4+2O_2=CO_2+H_2O$	8	0	1,04	1,00	1,04	1,00
$2H_2+O_2=2H_2O$	4	-1	1,18	0,94	1,03	0,80

Для реакций, в которых  $\Delta n$  отрицательно (разность числа молей газообразных продуктов и исходных веществ в формальной схеме процесса), коэффициент полезного действия  $\eta$  больше единицы (превышает 100 %). При работе таких систем топливный элемент охлаждается, а дополнительная часть окружающей теплоты преобразуется в работу.

Топливные элементы отличаются от обычных гальванических элементов и аккумуляторов тем, что в них компоненты реакции (топливо и окислитель) не заложены заранее в состав электродов, а непрерывно подаются к электродам в процессе работы. Поэтому они могут работать без перерыва и сколь угодно длительно, пока осуществляется подвод реагентов и отвод продуктов реакции.

Топливным элементам присущи также некоторые менее принципиальные особенности, благодаря которым они обладают определенными преимуществами в ряде специальных областей применения. К ним можно отнести отсутствие движущихся частей, постоянную готовность к работе, высокую эффективность в широком диапазоне нагрузок, бесшумность, отсутствие вредных отработанных продуктов.

Недостатки топливных элементов: при температуре порядка  $1000^\circ\text{C}$  скорость электрохимического окисления твердого топлива остается слишком низкой; элемент с твердым топливом быстро теряет работоспособность из-за накопления золы.

Несколько эффективнее оказались элементы с косвенным использованием твердого топлива в качестве восстановителя. В таких элементах электрохимическими активными веществами являются соответственно подобранные окислительно-восстановительные системы.

В настоящее время попытки непосредственного использования твердого топлива в топливных элементах оставлены, и основное внимание уделяется использованию газообразных и жидких топлив, обладающих большей химической активностью и более удобных в технологическом отношении. Среди жидких топлив перспективными являются метиловый и этиловый спирты, формальдегид, гидразин; среди газообразных – этилен, бутан, пропан и другие углеводородные газы, бензин в парообразном состоянии, окись углерода, водород. Окислителем в большинстве случаев служит кислород (свободный, или входящий в состав воздуха), но для некоторых специальных целей можно применять и другие окислители, например, хлор, азотную кислоту.

Создание работоспособных топливных элементов представляет собой сложную техническую задачу, успешное разрешение которой

стало возможным лишь за последние 10 – 15 лет благодаря новейшим достижениям электрохимии.

Перспективно развитие топливных элементов в комбинации с биохимическими агентами для рациональной утилизации органических отходов, а также водной флоры и фауны, выбрасываемой в колоссальных количествах на берега морей и океанов.

Оценим коэффициент полезного действия взрывных процессов. Как правило, дробление породы взрывом рассматривают как особый технологический процесс переработки сырья, поэтому он должен быть с экономической точки зрения возможно более эффективным.

При взрыве заряда выделяется определенное количество энергии. Энергия передается породе и частично затрачивается на ее дробление. Оценим коэффициент полезного действия процесса – какая часть всей энергии взрывчатого вещества переходит в полезную работу дробления. Расчет энергии, выделяемой при взрыве, рассчитывают по формуле:

$$E = mU.$$

Определим энергию дробления. Если образец породы подвергается растяжению на прессе для испытания прочности, затрачивается некоторая энергия на растяжение. Эта энергия равна произведению средней растягивающей силы на увеличение  $\delta$  образца длиной  $L$ . Сила при растяжении увеличивается по мере увеличения деформации. Обычно принимают, что горные породы подчиняются закону Гука:

$$F = \varepsilon \delta S / L,$$

где величина  $\varepsilon$  называется модулем упругости и означает силу, которая была бы необходима для растяжения тела вдвое по длине, если бы тело могло выдержать такое растяжение;  $S$  — площадь поперечного сечения образца.

При растяжении тела сила меняется от нуля до некоторого максимального значения  $F$ , среднее значение растягивающей силы равно  $0,5F$ . Учитывая, что работа растяжений равна  $A = 0,5F \delta$ , получим формулу для расчета работы растяжения:

$$A = 0,5 FL / (\varepsilon S).$$

Величина  $F$  прямо пропорциональна растягивающему напряжению  $\sigma$  и площади поперечного сечения  $S$  образца:  $F = \sigma E_n$ . На основании этого можно написать уравнение для работы растяжения:

$$A = 0,5 \sigma^2 SL / \varepsilon.$$

Произведение  $SL$  равно объему  $V$  деформируемого тела. В первом приближении можно считать, что энергия, необходимая для растяжения, пропорциональна его объему. Запишем выражение для работы взрыва:

$$A = 0,5 \sigma^2 V / \varepsilon.$$

Если растяжение стало таким, что тело разрушается, то напряжение становится равным временному сопротивлению на разрыв  $\sigma_p$ . Энергия, необходимая для разрушения, равна:

$$A = 0,5 \sigma_p^2 V / \varepsilon.$$

Коэффициент полезного действия взрыва на дробление породы равен отношению энергий  $A/E$ :

$$\eta = 0,5 \sigma_p^2 V / (m U \varepsilon).$$

Входящая в эту формулу величина  $V/m$  равна объему раздробленной породы, получаемый при взрыве 1 кг взрывчатого вещества. Обратная величина  $m/V$  называется удельным расходом взрывчатого вещества, расходуемого на дробление породы.

Удельный расход взрывного вещества средней мощности для дробления (рыхления) пород хорошо известен из практики. Он составляет для слабых скальных пород (известняк) 0,4 - 0,5 кг/м<sup>3</sup>, а для крепких пород (гранит, базальт) удельный расход равен 0,6 - 0,7 кг/м<sup>3</sup>.

Можно принять сопротивление разрыву для слабых скальных пород  $\sigma_p = 100$  кгс/см<sup>2</sup> и для крепких пород  $\sigma_p = 200$  кгс/см<sup>2</sup>. Модуль упругости для слабых пород  $\varepsilon = 50\,000$  кгс/см<sup>2</sup>, а для скальных пород  $\varepsilon = 100\,000$  кгс/см<sup>2</sup>. Предположим, внутренняя энергия взрыва равна 400 000 кг·м/кг (тринитротолуол). Переведем значения временного сопротивления разрыву в техническую систему единиц - отнесем их к квадратному метру.

Определим коэффициенты полезного действия взрыва при дроблении породы. Получаем для известняка  $\eta$  равно 0,0056, что

составляет 0,56 %; для гранита  $\eta=0,0019$  или 0,19 %. Расчет существенно не изменится при его уточнении – на дробление породы расходуется очень малая доля энергии, выделяемая взрывчатым веществом. Остальная энергия расходуется на нагревание породы, ее перемещения, совершается работа расширения взрывными газами, уносится взрывной волной в породу и ударной волной в воздух.

Освоенные в течение столетий способы дробления породы взрывом являются малоэффективным процессом с точки зрения энергетики – они имеют малый коэффициент полезного действия. Этот вывод важен, так как указывает на то, что в технологиях взрывных процессов имеются резервы для повышения эффективности дробящего действия взрыва. К сожалению, прогресс повышения коэффициента полезного действия взрыва очень незначителен, несмотря на большое количество работ, проводимых в этой области.

## Глава 2. Основы формальной кинетики горения и взрыва

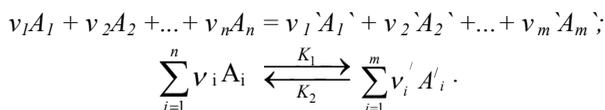
### § 2.1. Основные понятия формальной кинетики

Формальная кинетика – наука об общих закономерностях протекания процессов или химических реакций во времени. Закономерности формальной кинетики получены на основе систематизации большого количества явлений и отражают свойства материи, находящейся в определенных условиях.

Кинетические параметры вещества зависят от многих факторов, таких как температура, давление, агрегатное состояние.

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

Для определения скорости процесса необходимо записать его формальную схему:



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

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

$$-\frac{1}{v_1} \frac{dC_{A_2}}{dt} = -\frac{1}{v_2} \frac{dC_{A_1}}{dt} = \dots = -\frac{1}{v_n} \frac{dC_{A_n}}{dt} = \frac{1}{v_1'} \frac{dC_{A_1'}}{dt} = \dots = \frac{1}{v_m'} \frac{dC_{A_m'}}{dt}.$$

Экспериментально установлено: **скорость химических реакций пропорциональна концентрациям реагирующих веществ,**

**возведенным в некоторую степень.** Полученная общая закономерность о скоростях процессов получила название **основного постулата химической кинетики**. Математически основной постулат можно записать в следующем виде:

$$-\frac{dC_{A_1}}{dt} = k \cdot C_{A_1}^{v_1} \cdot C_{A_2}^{v_2} \dots C_{A_n}^{v_n},$$

где  $v_1, v_2, \dots, v_n$  – порядки химической реакции по каждому компоненту:  $n_0 = v_1 + v_2 + \dots + v_n$ ;  $n_0$  – общий порядок химической реакции.

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

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

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

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

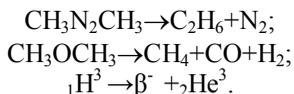
Основная задача химической кинетики состоит в нахождении константы скорости процесса. Зная константу скорости, можно найти скорость. Для этого нужно решить кинетическое уравнение. В сложных системах с параллельными или последовательными реакциями дополнительно к основному постулату химической кинетики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

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

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

Элементарный акт – это такое взаимодействие, при котором полностью потеряна индивидуальность вещества. Как правило, энергия взаимодействия в элементарном акте составляет более 10 – 16 кДж/моль.

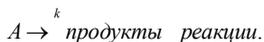
Формальная кинетика распада необратимых реакций первого порядка характерна для многих процессов. Разложение азотметана, диметилового эфира, радиоактивный распад – необратимые реакции первого порядка:



Для нахождения константы скорости химической реакции существует следующий алгоритм:

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

Найдем константу скорости необратимой реакции первого порядка, используя предложенный алгоритм. Составим формальную схему процесса превращения вещества  $A$ :



Здесь  $k$  – константа скорости химической реакции,  $\text{с}^{-1}$ .

Запишем кинетическое уравнение, используя основной постулат химической кинетики:

$$-1/V \cdot \frac{d(a-x)}{dt} = \frac{k}{V}(a-x); \quad -\frac{dc}{dt} = kc; \quad \frac{dx}{dt} = k(a-x);$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)} = \int_0^t k dt; \int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = - \int_0^t k dt.$$

Здесь  $a$  – количество молей вещества в начальный момент времени;  $(a - x)$  – количество вещества в произвольный момент времени реакции;  $V$  – объем системы, м<sup>3</sup>. Часто в реакциях объем не меняется, поэтому его можно ввести под знак константы скорости.

Решая дифференциальное уравнение, получим выражение для константы скорости химической реакции:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{(a-x)}; \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c},$$

где  $c, c_0$  – текущая и начальная концентрации реагирующего вещества, кмоль/м<sup>3</sup>. Размерность константы скорости химической реакции равна:

$$[k] = [t^{-1}]; \quad [k] = [c^{-1}].$$

В кинетике введено понятие периода полураспада, или периода полупревращения, – это время, за которое вступает в реакцию половина вещества – ( $t_{0,5}$ ). Для необратимой реакции первого порядка время полупревращения не зависит от начальной концентрации реагирующих веществ (количества взятого вещества):

$$t_{0,5} = \frac{\ln 2}{k}.$$

Количество вещества, вступившего в реакцию, определяют по уравнению:  $x = a(1 - e^{-kt})$ . Пример необратимой реакции второго порядка – гидролиз сложных эфиров. Формальная схема реакции:



Предположим, что в начальный момент времени количество вещества  $A_1$  равно  $a$  молей, вещества  $A_2$  равно  $b$  молей. К моменту времени  $t$  прореагировало  $x$  молей вещества  $A_1$ , осталось  $(a - x)$  молей вещества  $A_1$  и  $(b - x)$  вещества  $A_2$ . Если объем системы обозначить через  $V$ , то кинетическое уравнение можно записать следующим образом:

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{d(a-x)}{dt} = \frac{k'(a-x)}{V} \cdot \frac{(b-x)}{V};$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k'}{V} (a-x) \cdot (b-x);$$

$$k = \frac{k'}{V};$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \cdot (b-x);$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \int_0^t k dt.$$

Интегрируя уравнение, получим выражение для константы скорости необратимой реакции второго порядка:

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}.$$

Величины  $k$  и  $k'$  имеют следующие размерности:  $[k] = [\text{с}^{-1} \cdot \text{кмоль}^{-1}]$ ,  $[k'] = [\text{с}^{-1} \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot \text{м}^3]$ .

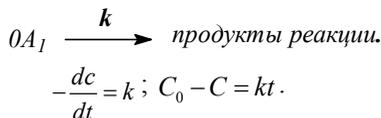
Рассмотрим частный случай необратимой реакции второго порядка, когда концентрации реагирующих веществ в начальный момент времени равны, то есть  $C_1 = C_2 = C_0$ . Для необратимой реакции второго порядка период полупревращения вещества равен:  $t_{0,5} = 1/kC$ .

Кинетическое уравнение и константа скорости имеют вид:

$$\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)^2;$$

$$-\frac{dc}{dx} = k'C^2; \quad k = \frac{a}{(a-x)t}; \quad k' = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right).$$

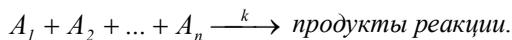
Формальная схема и кинетическое уравнение необратимой реакции нулевого порядка выглядит следующим образом:



Период полураспада необратимой реакции нулевого порядка прямо пропорционален начальной концентрации реагирующего вещества:

$$t_{0,5} = 0,5C/k.$$

Формальная схема кинетики необратимой реакции произвольного порядка  $n$  имеет следующий вид:



К формальной схеме химической реакции применяем закон действующих масс и составляем кинетическое уравнение. В кинетическом уравнении скорость определена по компоненту химической реакции  $A_1$ :

$$-\frac{d(a-x_1)}{v} = \frac{k'}{n}(a_1-x)(a_2-x)\dots(a_n-x);$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a_1-x)(a_2-x)\dots(a_n-x); \quad k = \frac{k'}{v^{n-1}}.$$

В общем виде решить кинетическое уравнение сложно, поэтому рассмотрим частный случай, когда начальные концентрации веществ равны между собой. Равенство начальных концентраций реагирующих веществ позволяет, не применяя сложных математических расчетов, получить выражение для константы скорости химической реакции, так как кинетическое уравнение имеет вид:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n.$$

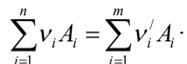
Уравнение интегрируется после разделения переменных:

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^n} = \int_0^t k dt; \quad k = \frac{1}{t(n-1)} \cdot \frac{a^{n-1} - (a-x)^{n-1}}{a^{n-1} \cdot (a-x)^{n-1}};$$

$$[k] = [c^{-1} \cdot \text{кмоль}^{(1-n)}]; \quad [k'] = [c^{-1} \cdot \text{кмоль}^{(1-n)} \cdot \text{м}^3].$$

В формальной кинетике обратимых реакций дополнительно к основному постулату химической кинетики используют важный принцип независимости протекания химических реакций. Согласно этому принципу, прямая и обратная реакции протекают независимо друг от друга. Этот принцип позволяет упростить составление кинетического уравнения.

Рассмотрим обратимую реакцию и запишем формальную схему процесса:



Используя основной постулат химической кинетики, принцип независимого протекания химических реакций, составим кинетическое уравнение в соответствии со схемой прямого и обратного процессов:

$$-\frac{dC_{A_1}}{dt} = k C_{A_1}^{\nu_1} C_{A_2}^{\nu_2} \dots C_{A_n}^{\nu_n} - k C_{A'_1}^{\nu'_1} C_{A'_2}^{\nu'_2} \dots C_{A'_m}^{\nu'_m};$$

$$-\frac{dC_{A_i}}{dt} = k_1 \prod C_{A_i}^{\nu_i} - k_2 \prod C_{A_i}^{\nu_i}$$

Кинетическое уравнение общего решения не имеет, поэтому рассматривают частные случаи.

## § 2.2. Гетерогенные реакции горения

Если реакция горения протекает на границе раздела фаз, то такую реакцию называют гетерогенной.

В гетерогенных реакциях, протекающих на границе раздела двух фаз, различают несколько стадий:

- 1) провод реагирующего вещества в зону реакции;
- 2) протекание химической реакции;
- 3) отвод продуктов из зоны реакции.

В определенных условиях в системе устанавливается равновесие – равенство диффузионных потоков реагирующих веществ и продуктов реакции.

Из законов диффузии известно, что поток вещества в зону реакции пропорционален разности концентраций реагирующего вещества в объеме и зоне реакции:

$$P = \beta(C_0 - C_x);$$

где  $P$  – поток вещества,  $\text{кмоль}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ;  $\beta$  – коэффициент диффузии вещества или коэффициент массопередачи,  $\text{с}^{-1} \cdot \text{м}$ .

Скорость химической реакции в зоне химической реакции определим из основного постулата химической кинетики. Предположим, что окисление горючего вещества протекает по

первому порядку. В момент установления равновесия достигается равенство диффузионного потока и скоростей химической реакции. Из равенства найдем концентрацию реагирующего вещества в зоне реакции:

$$u = k \cdot C_x; u = P; \beta C_0 - \beta C_x = k C_x;$$

$$C_x = \frac{\beta}{k + \beta} C_0; u = \frac{k}{k + \beta} C_0;$$

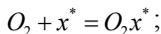
Рассмотрим несколько частных случаев кинетики гетерогенной реакции.

Реакция протекает в диффузионной области, тогда  $\beta \ll k$ ;  $u = \beta \cdot C_0$  – скорость реакции зависит от диффузии вещества.

Реакция протекает в кинетической области:  $k \ll \beta$ ;  $u = k \cdot C_0$

Из анализа уравнений кинетики при двух режимах следует, что скорость химической реакции определяется наиболее медленной стадией. Наиболее медленная стадия процесса называется лимитирующей. Здесь  $1/\beta$  – диффузионное сопротивление химической реакции;  $1/k$  – химическое сопротивление химической реакции. Отметим, что подобные уравнения можно вывести для реакции горения любого порядка.

Первый этап окисления вещества часто связан с кинетикой адсорбции кислорода на поверхности горючего, что можно рассматривать как гетерогенную реакцию. Рассмотрим поверхность, на которой имеются активные центры и на них происходит закрепление молекул кислорода. Введем обозначение:  $x^*$  – это максимальное количество активных центров. Запишем формальную схему гетерогенной реакции:



Из формальной схемы горения следует, что  $(x^* - x)$  – количество активных центров, способных поглощать кислород.

Если к моменту времени  $t$  на поверхности закрепилось  $x$  молей, то осталось  $(x^* - x)$  активных центров. Применим закон действия масс к данной формальной схеме, учитывая, что давление кислорода равно  $P$ :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 P (x^* - x) - k_2 x; \frac{dx}{dt} = k_1 P x^* - x(k_1 P + k_2);$$

$$\frac{dx}{dt} = (k_1P + k_2) \left( \frac{k_1Px^*}{k_1P + k_2} - x \right);$$

$$A = (k_1P + k_2); \quad B = \frac{k_1Px^*}{k_1P + k_2}.$$

Если при горении твердого топлива лимитирующая стадия – стадия адсорбции кислорода, то уравнение скорости горения имеет вид:

$$\frac{dx}{dt} = A(B - x); \quad \int_0^x \frac{dx}{B - x} = \int_0^t A dt; \quad A = \frac{1}{t} \ln \frac{B}{B - x}.$$

Найдем количество топлива, которое сгорело к времени  $t$ :

$$x = B(1 - e^{-At}).$$

### § 2.3. Цепные процессы

Химические цепные реакции протекают с участием активных частиц – радикалов. Радикалы участвуют в цепных процессах – химических реакциях, в которых осуществляется превращение исходных веществ к конечным продуктам с сохранением свободных валентностей. Особенность радикалов – наличие неспаренных электронов.

Распространенность цепных химических процессов в природе обусловлена относительно низкой энергией активации.

Изучая реакцию горения сероводорода  $H_2S$ , ученые показали, что продуктами реакции являются не только оксид серы (IV) и вода, но и оксид серы (II), который появляется в большом количестве, достигая 7 % от исходного вещества на начальных стадиях процесса окисления. В конце реакции окисления SO исчезает, переходя в  $SO_2$ . Все вещества в указанных исследованиях регистрировали по спектрам поглощения. Таким образом, SO является типичным промежуточным продуктом. Образование оксида серы (II) вызывает автоускорение реакции и способствует течению окисления по взрывному маршруту. Таким образом, горение сероводорода, как и многие другие процессы окисления веществ, протекает по цепному маршруту.

Цепные процессы характеризуют длиной цепи. Разветвленные цепные процессы характеризуют длиной ветви. Длина цепи – это число реакций или циклов, возникших после первичного вступления в реакцию одной молекулы промежуточного продукта. Так как

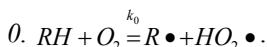
вступление одной молекулы промежуточного продукта в реакцию дает  $\omega$  радикалов, то длина цепи  $I$  будет равна:

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

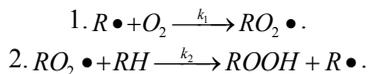
Вступление в реакцию одной активной частицы приводит к генерации одной частицы – процесс протекает стационарно, а длина цепи равна бесконечности.

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

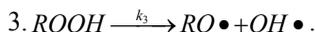
Рассмотрим формальную схему цепных процессов окисления вещества, обозначая неспаренный электрон точкой. Зарождение цепи – процесс, приводящий к возникновению свободных радикалов:



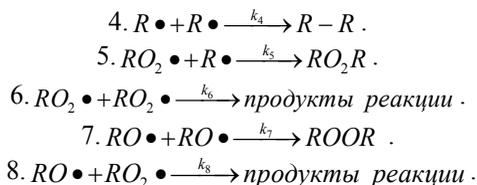
Продолжение цепи – элементарная стадия цепного процесса, идущая с сохранением свободных валентностей, приводящая к расходованию исходного вещества и образованию продуктов реакции:



Вырожденное разветвление цепи – образование свободных радикалов из продуктов реакции:



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



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

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

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

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

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

Здесь  $W_i$  – скорость иницирования цепного процесса.

Скорость окисления вещества будет равна:

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

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

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

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

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

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

$$W_i = k_4 [R \cdot]^2; W = \frac{k_1}{\sqrt{k_4}} [O_2] \sqrt{W_i}.$$

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

## § 2.4. Разветвленные цепные реакции

В цепных реакциях может происходить разветвление цепей и если число новых цепей больше числа обрывающихся цепей, то скорость реакции быстро увеличивается и может произойти взрыв, хотя температура и не повышается настолько, чтобы был возможен тепловой взрыв. Переход реакции во взрывной режим возможен только при вполне определенных давлениях (или концентрациях) и температурах реагирующей смеси. При данной температуре существуют пределы давлений, в области которых возможен взрыв или самовоспламенение.

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

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

инертного газа. Так, показано, что разбавление реакционной смеси инертным газом снижает критическое давление.

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

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

Если построить зависимость давления, при котором происходит взрыв, от температуры, то во многих случаях кривая выглядит так, как показано на рис. 2.1.

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

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

Важной характеристикой цепных процессов является *период индукции*  $t_0$ , который, характеризует время, в течение которого концентрация промежуточного продукта (активных центров реакции)

увеличивается в  $e$  раз. Вследствие лавинообразного нарастания скорости процесс вначале развивается медленно, а через определенный промежуток времени начинает идти с большой и все возрастающей скоростью – происходит взрыв.

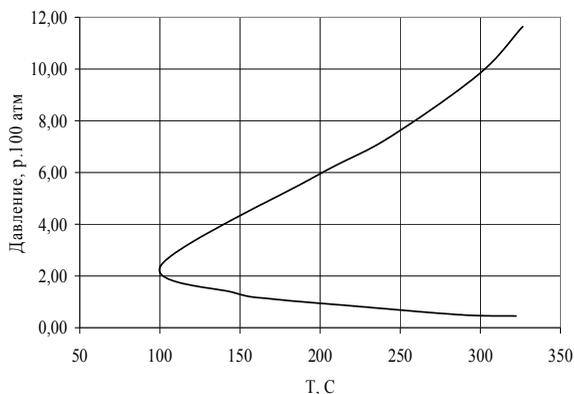


Рис. 2.1. Пределы воспламенения и взрыва смеси водорода и кислорода

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

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

Образование свободного радикала  $HO_2\cdot$  при тройном соударении рассматривается как реакция обрыва цепи, так как этот свободный радикал малоактивен и не может продолжать цепь. Обрывом цепей в результате гибели на стенке свободных радикалов  $\cdot OH$ ,  $\cdot O\cdot$  можно

пренебречь, так как их концентрация мала по сравнению с концентрацией радикалов  $\bullet H$ .

Система дифференциальных уравнений для концентраций свободных радикалов  $H\bullet$ ,  $\bullet OH$ ,  $\bullet O\bullet$  запишется в виде:

$$\begin{aligned}v_1 &= d[H\bullet] / dt = W_i - k_2[H\bullet][O_2] + k_3[\bullet O\bullet][H_2] + k_1[H_2][\bullet OH] - \\ &\quad k_4[H\bullet] - k_5[H\bullet][O_2]; \\v_2 &= d[HO\bullet] / dt = k_2[H\bullet][O_2] + k_3[\bullet O\bullet][H_2] - k_1[H_2][\bullet OH]; \\v_3 &= d[\bullet O\bullet] / dt = k_2[H\bullet][O_2] + k_3[\bullet O\bullet][H_2].\end{aligned}$$

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

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

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

После преобразования кинетическое уравнение запишем в компактной форме:

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

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

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

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

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

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

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

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

$$N = W_i (e^{g\tau} - 1)/\varphi.$$

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

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

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

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

Характерной особенностью разветвленных цепных реакций является наличие двух различающихся режимов протекания процесса. Если скорость обрыва больше скорости разветвления цепей, то имеет место стационарный режим процесса. Как правило, в большинстве

изученных случаев скорость процесса неизмеримо мала. Если скорость обрыва меньше скорости разветвления, то развивается нестационарный автоускоряющийся процесс, заканчивающийся цепным воспламенением смеси. Переход от условия  $g > f$  к условию  $f > g$  может произойти при незначительном изменении одного из параметров, определяющих скорости обрыва или разветвления цепей: давления, температуры, состава смеси, размера реакционного сосуда, состояния стенок сосуда. Таким образом, незначительное изменение одного из параметров может вызвать переход от неизмеримо медленной стационарной реакции к быстрому взрывному процессу или наоборот. Как было показано, подобные явления в химической кинетике получили название предельных, или критических, явлений. Значение параметра, при котором происходит переход от одного режима к другому, носит название предела воспламенения.

Условие воспламенения не включает скорость зарождения цепей. В рассмотренном приближении скорость зарождения цепей не должна влиять на положение области воспламенения. К такому выводу изложенная теория приводит в результате того, что процессы обрыва и разветвления цепей предполагаются линейными относительно концентрации свободных радикалов и не учитываются процессы квадратичные по концентрации свободных радикалов, т. е. процессы взаимодействия свободных радикалов друг с другом – процессы взаимодействия цепей.

Опыт показывает, что в ряде случаев имеет место расширение области воспламенения при увеличении скорости зарождения. Примером может служить расширение области воспламенения смеси водорода и кислорода под влиянием электрического разряда различной интенсивности. Разряд является мощным источником свободных атомов, радикалов и приводит к скорости зарождения цепей. Область воспламенения значительно расширяется. Таким образом, при очень высоких скоростях зарождения условие воспламенения перестает выполняться и при выводе условия воспламенения необходимо учитывать взаимодействие цепей. К выводу о существовании взаимодействия цепей приводят также данные по распространению холодного пламени в бедных сероуглеродом смесях сероуглерода с воздухом.

В большинстве случаев распространение пламени является тепловым процессом – горящий слой передает тепло близлежащим холодным слоям и нагревает их до температуры воспламенения. В смесях сероуглерода  $CS_2$  с воздухом воспламенение оказывается возможным при столь низких содержаниях  $CS_2$  (0,03 %), что даже полное сгорание

смеси в адиабатических условиях (при отсутствии отведения тепла) не может существенно повысить температуру смеси – тепловое распространение пламени в таких смесях невозможно.

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

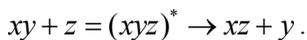
**Вывод: увеличение концентрации свободных радикалов и увеличение скорости зарождения в смеси, находящейся вне области самовоспламенения, не может привести к воспламенению, если не происходит взаимодействия цепей.**

## § 2.5. Теория переходного состояния

Образование промежуточных соединений при горении, взрывах позволяет выявить основные маршруты превращения веществ, определить константы скоростей химических реакций. Указанная проблема может быть решена в рамках теории переходного состояния.

В основе теории переходного состояния лежит представление о возникновении в процессе реакции промежуточного комплекса, который нельзя рассматривать как совокупность исходных веществ или продуктов реакции.

Переходный комплекс – это промежуточное индивидуальное соединение, образующееся при химической реакции:



Расчеты показывают, что при сближении атома  $z$  с молекулой  $xy$  изменяется энергия атомов и молекул. Чтобы проследить за изменением потенциальной энергии системы из трех атомов в процессе реакции, построим диаграмму процесса в декартовой системе координат, рис. 2.2. Обозначим по оси абсцисс расстояние ( $r_{x-y}$ ) между атомами  $x$  и  $y$ , а по оси ординат – расстояние ( $r_{y-z}$ ) между

атомами  $y$  и  $z$ , при условии, что валентный угол активного комплекса  $x - y - z$  фиксирован и равен  $180^\circ$ .

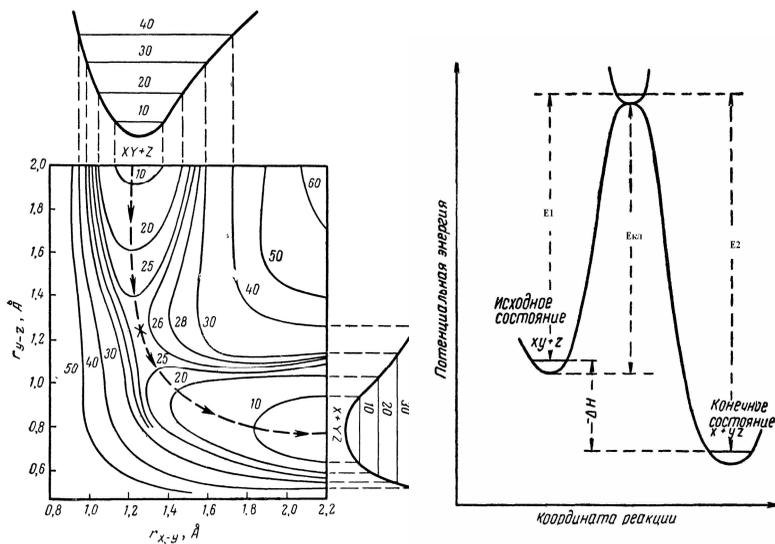


Рис. 2.2. Изменение потенциальной энергии системы и пути реакции  $XY+Z=X+YZ$

Когда атом  $z$  находится далеко от молекулы  $xu$ , потенциальная энергия системы из трех атомов зависит от межатомного расстояния  $r_{x-y}$ . Зависимость может быть представлена кривой потенциальной энергии двухатомной молекулы  $xu$ , показанной в верхней части диаграммы. По мере сближения атомов  $z$  и  $y$  начинает сказываться взаимодействие между ними, связь  $x - y$  ослабевает, увеличивается расстояние  $x - y$ , начинает возникать новая связь  $y - z$ . Потенциальная энергия системы возрастает и в некоторой точке достигает максимума. В состоянии, соответствующем этой точке, молекулы  $xu$  или  $yz$  отдельно не существуют. В момент прохождения максимума потенциальной энергии система из трех атомов представляет собой новое соединение, по своим свойствам похожее на нестойкую трехатомную молекулу. Это состояние получило название активного комплекса или переходного состояния. При дальнейшем сближении атомов  $z$  и  $y$  связь  $z - y$  усиливается, атом  $x$  отделяется от атома  $y$ , потенциальная энергия системы снижается. Система переходит в

конечное состояние – образуется устойчивая молекула  $uz$  и атом  $x$ . Если обозначить энергию активации прямого процесса  $E_1$ ;  $E_2$  – энергия активации обратного процесса, то тепловой эффект реакции будет равен:  $-\Delta H = E_2 - E_1$ .  $E_{\text{кл}}$  – классическая энергия активации в уравнении Аррениуса.

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



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

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

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

где  $K^*$  – константа равновесия образования промежуточного комплекса.

Определим концентрацию активного комплекса:

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

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

$$u = k_3K^* \cdot C_{A_1} \cdot C_{A_2} = k \cdot C_{A_1} \cdot C_{A_2}; \quad k_3K^*[A_1] \cdot [A_2] = k[A_1] \cdot [A_2].$$

Константа скорости химической реакции пропорциональна константе равновесия промежуточного комплекса:

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

где  $k_3$  – коэффициент пропорциональности:

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

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

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

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

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

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

Здесь  $k$  – константа скорости реакции,  $\text{с}^{-1}$ ;  $\chi$  – трансмиссионный коэффициент, равный  $0 \dots 1$ ;  $k$  – постоянная Больцмана,  $1,38 \cdot 10^{-21}$  Дж/град;  $T$  – температура, К;  $h$  – постоянная Планка, равная  $6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж/с.

Предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса по теории переходного состояния равен:

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

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

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

## § 2.6. Кинетика неравновесных процессов горения и взрыва

Закономерности горения и взрыва представляют в рамках неравновесной химической кинетики, которая изучает кинетические закономерности превращения вещества при нарушении термодинамического равновесия. Как правило, процесс превращения вещества нарушает термодинамическое равновесие в системе. Если это нарушение незначительно, то при кинетических расчетах неравновесным состоянием пренебрегают или учитывают их как второстепенный фактор, вводя малые поправки к константам скорости реакций. В таких случаях говорят о равновесной кинетике. Константы скорости в равновесной кинетике выражаются в виде функций от параметров среды – температуры, давления, концентрации реагирующих веществ.

В условиях термодинамического равновесия относительная заселенность энергетических уровней  $N_i/N$  ( $N$  – полное число молекул,  $N_i$  – число молекул на энергетическом уровне  $E_i$ ) представлено уравнением:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i \exp(-E_i / kt)}{\sum_i g_i \exp(-E_i / kt)},$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $g_i$ ,  $g_j$  – числа возможных квантовых состояний молекулы на уровнях с энергиями  $E_i$  и  $E_j$ .

Часто оператор энергии (гамильтониан) системы допускает разделение переменных. Энергию  $E_i$  выражают в виде суммы энергий независимых или систем. Так, в газах  $E_i$  представляют в виде суммы энергий поступательного и вращательного движений молекул, деформационных колебаний и энергии электронов. Каждый вид энергии может быть представлен определенной функцией распределения.

В критических процессах при отклонении от равновесия распределение Больцмана по энергиям не реализуются, что

обуславливает качественное и количественное изменение кинетики реакций.

Точных признаков, позволяющих разделить кинетику на неравновесную и равновесную не существует. Можно указать на условные границы в зависимости от точности решения задачи. Признаки неравновесных критических процессов установлены на основе общих сопоставлений характерных времен релаксационных процессов в газах и конденсированных средах по времени релаксации. Система, выведенная из состояния термодинамического равновесия, возвращается к нему (релаксирует) в результате обмена энергией при столкновениях частиц неравномерно, с перераспределением по типам движений (степеням свободы молекулы).

В газах термодинамическое равновесие достигается вследствие поступательного движения частиц. Колебательные движения, как правило, не обмениваются энергией с поступательным движением в процессе столкновения. Молекулы многократно сталкиваются, прежде чем приобретают или теряют кванты колебательных энергий. В системе устанавливается общее равновесие поступательных и вращательных движений. Колебательная релаксация, ведущая к равновесию колебаний молекул с поступательными и вращательными движениями, занимает относительно длительное время

Для газов с различной молекулярной массой время установления поступательного равновесия больше, чем для отдельных компонент состава (но не малых примесей). Так, в плазме вследствие различия масс электронов и атомов до завершения поступательной релаксации устанавливаются равновесия отдельно для атомов и ионов и электронов. Возникает парадокс – температура атомов и ионов отличается от температуры электронов. В процессе колебательной релаксации в зависимости от состава смеси и типа колебаний могут устанавливаться равновесия по отдельным группам колебательных степеней свободы. Подобным соотношением времени релаксации характеризуются жидкости и кристаллы. Отличие заключается в том, что в жидкостях поступательное и вращательное движения молекул составляют единое целое (энергии этих видов движения можно разделить лишь в грубом приближении). В твердых телах все движения атомов и молекул колебательные.

Равновесие по химическому составу достигаются за времена большие по сравнению со временем колебательной релаксации. При высоких температурах константы скорости сильно возрастают и в сравнении с временами других релаксационных процессов в системе создаются условия, при которых возмущения, вызываемые

превращением вещества, релаксировать не успевают. Скорость процесса становится зависящей от времен колебательной релаксации, а иногда, в предельных случаях, от времен вращательных и поступательных релаксаций. Устанавливается отрицательная обратная связь между скоростью критического процесса и теми возмущениями, он вызывает. Это одно из проявлений принципа Ле-Шателье. Так, в сильных ударных волнах константа диссоциации, обычно выражается соотношением:

$$k_{\text{дисс}}(T_{\text{носм}}) = \frac{A}{T_{\text{носм}}^n} \exp(-D/kT_{\text{носм}}),$$

где  $D$  – энергия диссоциации,  $n$  – показатель степени  $n$  принимает значения от 1 до 4,  $A$  – эмпирическая постоянная.

Кинетические уравнения для критических процессов в рамках неравновесной термодинамики значительно сложнее, чем равновесной. Кроме формальных схем и кинетических уравнений необходимо составить уравнения, выражающие временные зависимости для заселенностей возбужденных состояний частиц. Необходимо иметь данные о константах скоростей элементарных процессов переноса энергии – колебательно-вращательного, колебательно-поступательного (колебательно-трансляционного) и вращательно-трансляционного. Кроме того, нужно определить наиболее быстрые параллельные и наиболее медленные последовательные переходы и вычислить (или измерить) их константы скорости – величины, обратные временам жизни молекул в соответствующих возбужденных состояниях.

Вычисление констант скорости упрощается, если в неравновесной системе можно выделить равновесные подсистемы. Константы скорости выражаются как функции температур подсистем. Заселенности  $X_i$  таких уровней определяются выражением

$$X_i = \frac{1}{Z} \exp[(\mu_i - E)/kT_{\text{носм}}],$$

$$Z = \sum_{m=0}^i \exp[(\mu_m - E_m)/kT_{\text{носм}}]$$

Константа скорости диссоциации выражается уравнением:

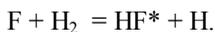
$$K_{\text{дисс}}^{AB} = K_{\text{дисс}}^{AB}(T_{\text{носм}}) \exp(\mu_i^*/kT_{\text{носм}}),$$

Система уравнений для критического процесса упрощается, заселенности  $X_i$  не являются независимыми переменными и выражаются через небольшое число параметров – температуру, концентрацию, частоту колебаний веществ.

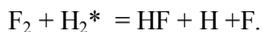
В бинарной газовой смеси двухатомных молекул  $AB$  и  $CD$  с близкими частотами колебаний происходит быстрый обмен колебательными квантами при столкновениях как одинаковых, так и разных молекул. При этом устанавливается соотношение между колебательными температурами веществ  $AB$  и  $CD$ :

$$\left( \frac{\omega_0^{AB}}{T_{кол}^{AB}} - \frac{\omega_0^{CD}}{T_{кол}^{CD}} \right) = \frac{(\omega_0^{AB} - \omega_0^{CD})}{T_{посм}}$$

Выделившаяся энергия распределена по квантовым состояниям продуктов не статистически. В случае статистического распределения оно неравновесно относительно окружающей среды. Если в последующие реакции вступают промежуточные частицы, которые не успели релаксировать, то процесс должен быть представлен в рамках неравновесной химической кинетики. К объектам неравновесных критических процессов относятся цепные разветвленные реакции, если активными центрами, ведущими, являются неравновесно возбужденные частицы. Энергетическое разветвление цепей было экспериментально обнаружено в смесях  $H_2$  с  $F_2$  и  $CH_3I$  с  $F_2$ . В смеси  $H_2$  с  $F_2$  разветвление обусловлено генерированием колебательно возбужденной молекулы  $HF^*$  по схеме:



Происходит передача возбуждения на молекулу  $H_2$  и реакция:



Неравновесные критические процессы часто возникают в тех случаях, когда на систему действуют физические поля - дуговой разряд, высокочастотное и СВЧ поле, электромагнитное излучение в ИК, УФ, рентгеновского диапазонов частот, ионизирующее излучение, жесткая радиация. Электромагнитное излучение взаимодействует с электронной подсистемой, приводя к электронному возбуждению атомов и молекул, ионизации частиц, увеличению энергии электронов и, как следствие, к увеличению энергии колебаний. Поэтому,

например, излучение в инфракрасном диапазоне может возбуждать оптически разрешенные излучательные переходы.

Неравновесные состояния, протекающие в критическом режиме, играют большую роль в первичных актах горения, взрывов, атмосферных процессах, и биологических процессах. Так, на больших высотах в атмосфере в дневное время суток под действием солнечной радиации происходит диссоциация кислорода и азота. В ночное время преобладают обратные реакции с выделением солнечной энергии в виде спонтанного критического процесса. На высотах 25-35 км формируется озоновый слой.

Во всех процессах, от которых зависит состав верхних слоев атмосферы, тепловой режим Земли, климат и погода, спектральный состав излучения у земной поверхности важную роль играют возбужденные состояния молекул и атомов. Во многом, благодаря неравновесному характеру химических процессов в атмосфере, возникают разнообразные природные явления.

Неравновесные состояния молекул играют большую решающую роль в первичных актах фотосинтеза. Кванты света поглощаются молекулами хлорофилла, затем энергия возбуждения передается комплексу хлорофилла с последующим фотохимическим превращением. Атомы, молекулы, сложные молекулярные комплексы обуславливают высокую избирательность биохимических реакций.

## Глава 3. Расчеты параметров реакций горения

### § 3.1. Расчет компонентов горючей среды

Для практических расчетов принимают, что воздух состоит из 21 % кислорода и 79 % азота. Объемное и мольное соотношение азота и кислорода в воздухе составит  $79/21=1:3,76$ . Следовательно, на 1 м<sup>3</sup> (кмоль) кислорода в воздухе приходится 3,76 м<sup>3</sup> (кмоль) азота.

Массовое соотношение азота и кислорода в воздухе составляет 23,3 % O<sub>2</sub> и 76,7 % N<sub>2</sub>. Его можно определить, исходя из выражения:  $79 \cdot 28 / 21 \cdot 32 = 1 : 3,29$ , где 28; 32 – молекулярные массы соответственно азота и кислорода. Соответственно, для простых и сложных веществ, смеси газов количество кислорода или воздуха, необходимого для горения, определяют по уравнениям:

$$V_B^O = \frac{n_{O_2} + n_{N_2}}{n_z}, \quad V_B^O = \frac{(n_{O_2} + n_{N_2})V_o}{n_z M_z}, \quad V_B^O = 0,267 \left( \frac{C}{3} + H + \frac{S-O}{8} \right),$$

$$V_B^O = \frac{\sum \varphi_{\Gamma_i} n_{O_{2i}} - \varphi_{O_2}}{21}.$$

Здесь  $V_B^O$  – теоретическое количество воздуха;  $n_z, n_{O_2}, n_{N_2}$  – количество горючего, кислорода и азота, получаемого из уравнения химической реакции горения, кмоль;  $M_z$  – молекулярная масса горючего;  $V_o$  – объем 1 кмоль газа при нормальных условиях (22,4 м<sup>3</sup>);  $C, H, S, O$  – массовое содержание соответствующих элементов в составе горючего, %;  $\varphi_z$  – концентрация  $i$ -го горючего компонента, (% об.);  $\varphi_O$  – концентрация кислорода в составе горючего газа, (% об.);  $n_o$  – количество кислорода, необходимое для окисления одного кмоль  $i$ -го горючего компонента, кмоль.

Для определения объема воздуха при горении в условиях, отличных от нормальных, пользуются уравнением состояния идеальных газов:

$$PV = \frac{m}{M_z} RT,$$

где  $P$  – давление, Па;  $T$  – температура, К;  $V$  – объем, м<sup>3</sup>.

Практическое количество воздуха  $V_B$  – объем воздуха, фактически поступивший в зону горения. Отношение практического к теоретическому объему воздуха называется **коэффициентом избытка воздуха  $\alpha$** :

$$\alpha = \frac{V'_e}{V_e^0}.$$

Разность между практическим и теоретическим объемами воздуха называется *избытком воздуха*  $\Delta V'_e$ :

$$\Delta V'_e = V'_e - V_e^0; \quad \Delta V'_e = V_e^0 (\alpha - 1).$$

Если известно содержание кислорода в продуктах горения, то коэффициент избытка воздуха определяют по формуле:

$$\alpha = 1 + \frac{\varphi_{O_2} V'_{n.z}}{V_e^0 (21 - \varphi_{O_2})},$$

где  $\varphi_{O_2}$  – концентрация кислорода в продуктах горения, % (об.);  $V'_{n.z}$  – теоретический объем продуктов горения.

Для веществ, у которых объем продуктов горения равен объему израсходованного воздуха (например, углерод), формула расчета  $\alpha$  упрощается:

$$\alpha = \frac{21}{21 - \varphi_{O_2}}.$$

В случае образования продуктов неполного сгорания ( $CO$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ) формула приобретает вид:

$$\alpha = \frac{21}{21 - \varphi_{O_2} + 0,5\varphi_{CO} + 0,5\varphi_{H_2} + 2\varphi_{CH_4}},$$

где  $\varphi_{O_2}$ ,  $\varphi_{CO}$ ,  $\varphi_{H_2}$ ,  $\varphi_{CH_4}$  – содержание соответствующих веществ в продуктах горения, % (об.).

Если содержание кислорода в окислительной среде отличается от содержания его в воздухе, то формулу можно записать в виде:

$$\alpha = 1 + \frac{\varphi_{O_2} V'_{п.г}}{V_e^0 (\varphi_{O_2}^0 - \varphi_{O_2})}, \quad \alpha = 1 + \frac{\varphi_{O_2}^0}{\varphi_{O_2}^0 - \varphi_{O_2}},$$

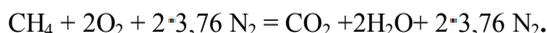
где  $\varphi_{O_2}^0$  – исходное содержание кислорода в окислительной среде, % (об.);  $V'_{п.г}$  – объем окислительной среды.

В расчетах требуется определить массу воздуха, пошедшего на горение:

$$m_e = V_e \rho_e, \quad \rho_e = \frac{\varphi_{N_2} M_{N_2} + \varphi_{O_2} M_{O_2}}{V_0} \frac{P T_0}{P_0 T_1}, \quad \rho_e = 3,47 \cdot 10^{-3} \frac{P}{T},$$

где  $P$  – атмосферное давление, Па;  $T$  – температура воздуха,  $\rho_e$  – плотность воздуха, кг/м<sup>3</sup>.

Рассмотрим пример реакции горения. Если горючее вещество является индивидуальным химическим соединением, для расчета объема воздуха запишем формальную схему реакции горения в воздухе (горение метана):



Из уравнения находим:

$$n_{\text{O}_2} = 2, \quad n_{\text{N}_2} = 2 \cdot 3,76 = 7,52, \quad n_{\text{CH}_4} = 1.$$

Определяем объем воздуха:

$$V_e^0 = \frac{2 + 7,52}{1} = 9,52 \text{ м}^3/\text{м}^3, \text{ (кмоль/кмоль)}.$$

Рассчитываем массу воздуха, необходимую для горения:

$$m_e = 9,52 \frac{0,79 \cdot 28 + 0,21 \cdot 32}{22,4} = 9,52 \cdot 1,28 = 12,2 \text{ кг/м}^3.$$

Для определения объема и массы воздуха, необходимого для горения 1 кг горючего вещества состава: С – 60 %, Н – 5 %, О – 25 %, N – 5 %, W – 5 % (влажность) с коэффициентом избытка воздуха  $\alpha = 2,5$  при температуре 305 К и давлении 99 500 Па, расчет проводим по уравнению:

$$V_e^0 = 0,267 \left( \frac{60}{3} + 5 - \frac{25}{8} \right) = 5,84 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Количество воздуха при нормальных условиях:

$$V_e = \alpha V_e^0 = 2,5 \cdot 5,84 = 14,6 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Находим количество воздуха, пошедшего на горение вещества при заданных условиях горения:

$$V_{e(pm)} = \frac{14,6 \cdot 101325 \cdot 305}{99500 \cdot 273} = 16,5 \text{ м}^3/\text{кг},$$

$$m_{e(pm)} = V_e \rho_e = 16,5 \cdot 1,28 \frac{99500 \cdot 273}{305 \cdot 101325} = 18,7 \text{ кг/кг}.$$

### § 3.2. Концентрационные пределы распространения пламени

Концентрационным пределом распространения пламени или концентрационным пределом воспламенения (КПРП, КПВ) называют такую концентрацию горючего вещества в смеси с окислителем, в которой при воспламенении происходит распространение горения по всей смеси. Различают верхний и нижний КПРП. Концентрационные пределы являются важными показателями пожарной опасности веществ.

Таблица 3.1

Пожаровзрывоопасные парогазовоздушные смеси

№ п/п	Горючее	Значения КПР, % (об.)	
		Нижний	Верхний
1	Метан	5,3	14,1
2	Пропан	2,3	9,4
3	Гексан	1,2	7,5
4	Декан	0,7	5,1
5	Додекан	0,6	4,8

Значения пределов определяются как видом горючего и окислителя, так и условиями, в которых происходит воспламенение. В табл. 3.1 представлены значения концентрационных пределов распространения пламени для смесей нескольких представителей гомологического ряда предельных углеводородов с воздухом.

С увеличением длины углеродной цепи молекулы горючего вещества концентрационные пределы распространения пламени снижаются. Данная закономерность изменения пределов позволила вывести формулу для оценки концентрационных пределов различных веществ – нижний и верхний пределы распространения пламени определяют по формулам интерполяции:

$$\varphi_{n(e)} = \frac{100}{an + b},$$

где  $n$  – стехиометрический коэффициент при кислороде в уравнении химической реакции горения ( $n = m_c + m_s + 0,25(m_H - m_X) - 0,5m_o + 2,5m_p$ );  $m_i$  – количество атомов углерода, серы, водорода, галогена, кислорода,

фосфора в молекуле горючего вещества;  $a$ ,  $b$  – эмпирические константы, значения которых приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Параметры  $a$ ,  $b$  для расчета концентрационных пределов распространения пламени

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

Концентрационные пределы воспламенения паров жидких и твердых веществ могут быть рассчитаны, если известны температурные пределы воспламенения:

$$\varphi_{n(e)} = \frac{P_{n(e)} \cdot 100}{P_0},$$

где  $P_{n(e)}$  – давление насыщенного пара вещества при температуре, соответствующей нижнему (верхнему) пределу воспламенения, Па;  $P_0$  – давление окружающей среды, Па.

Давление насыщенного пара может быть определено по уравнению Антуана, или по уравнению изобары Вант-Гоффа:

$$\lg P = A - \frac{B}{C + t}, \quad \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}.$$

где  $A$ ,  $B$ ,  $C$  – константы Антуана;  $t$  – температура, °С;  $\Delta H$  – теплота испарения жидкости, Дж/моль.

Для расчета концентрационных пределов воспламенения смесей горючих газов используют правило Ле-Шателье:

$$\varphi_{n(e)}^{см} = \frac{1}{\sum \frac{\mu_i}{\varphi_{n(e)_i}}},$$

где  $\varphi_{n(e)}$  – нижний (верхний) предел воспламенения горючего газа, % (об.);  $\mu$  – мольная доля горючего газа в смеси.

Если известны концентрационные пределы воспламенения при температуре  $T_1$ , то при температуре  $T_2$  они вычисляются по формулам:

$$\varphi_{не2} = \varphi_{не1} \left( 1 - \frac{T_2 - T_1}{T_2 - T_1} \right); \quad \varphi_{в2} = \varphi_{в1} \left( 1 - \frac{T_2 - T_1}{T_2 - T_1} \right),$$

где  $\varphi_{не1}$ ,  $\varphi_{не2}$  – нижний концентрационный предел воспламенения (НКПВ) соответственно при температурах  $T_1, T_2$ ;  $\varphi_{в1}$ ,  $\varphi_{в2}$  – верхний концентрационный предел воспламенения (ВКПВ) соответственно.

В оценочных расчетах НКПВ температуру принимают 1550 К, при определении ВКПВ – 1100 К.

В табл. 3.3 приведены данные, показывающие влияние различных окислителей на концентрационные пределы бутана ( $C_4H_{10}$ ).

Таблица 3.3

Влияние окислителей на концентрационные пределы бутана

№ п/п	Окислитель	Значения КПП, % (об.)	
		нижний	верхний
1	Воздух	1,8	9,1
2	Кислород	1,8	49,0
3	Оксид азота (I)	1,8	21,0
4	Оксид азота (II)	7,0	13,0

Нижний предел для смесей бутана с воздухом, кислородом и оксидом азота (I) одинаков и составляет примерно 1,8 % (об.). Концентрационная область распространения пламени у кислородных смесей значительно шире, чем у воздушных за счет верхнего предела. Область воспламенения у  $N_2O$ , как более активного окислителя, заметно шире, чем у оксида азота (NO).

Роль источника зажигания (искра, пламя, нагретое тело и пр.) заключается в возбуждении молекул горючего и окислителя за счет передачи избыточной энергии. Для возникновения горения необходимо возбуждение такого количества молекул горючего и окислителя, чтобы скорость их взаимодействия была выше критической. Поэтому, чем больше система отличается от стехиометрического состава в сторону «бедных» и «богатых» смесей, тем больше должна быть энергия источника зажигания, обеспечивающего возбуждение достаточного количества молекул горючего и окислителя

Выделяют на следующие характеристики энергии зажигания: предельную и насыщенную. *Предельная энергия* — энергия зажигания, при которой верхний и нижний пределы смыкаются.

Источник зажигания с энергией ниже предельной не способен воспалить парогазовоздушную смесь любого состава, в том числе стехиометрическую. Для парогазовоздушных смесей она составляет примерно  $2 \cdot 10^{-4}$  Дж.

*Насыщенная энергия зажигания* — такая минимальная энергия, выше которой концентрационные пределы практически не меняются.

Рассмотрим влияние различных факторов на КПП.

С повышением начальной температуры парогазовоздушной смеси область распространения пламени расширяется: нижний предел снижается, верхний — возрастает. Как правило, на нижнем пределе она составляет 1500 – 1600 К. Изменение пределов распространения пламени с увеличением или уменьшением начальной температуры смеси можно оценить по соотношениям. При расчете НКПР принимают:  $T_m = 1500$  К, при расчете ВКПР:  $T_m = 1100$  К. Для парогазовых смесей изменение давления равнозначно изменению концентраций реагирующих веществ: с ростом давления возрастает их концентрация и, следовательно, скорость реакции

При давлении выше атмосферного концентрационные пределы изменяются слабее, чем при разрежении. При достижении некоторого давления, называемого *критическим* или *предельным*, КПВ смыкаются и система переходит в пожаровзрывобезопасное состояние при любом соотношении реагирующих компонентов, в том числе и стехиометрическом.

Как правило, для возникновения и распространения пламени различных смесей горючих веществ в кислороде необходимо выделить количество тепла –  $1830 \text{ кДж/м}^3$ , называемое предельной теплотой горения. Следовательно, нижний концентрационный предел распространения можно определить по низшей теплоте сгорания. Таким образом, если принять среднее значение энергии распространения пламени, равное  $1830 \text{ кДж/м}^3$ , то нижний концентрационный предел равен:

$$\varphi_n = \frac{1830 \cdot 100}{Q_n}, \quad \varphi_n = \frac{Q_{np} \cdot 100}{Q_n}.$$

где  $Q_n$  – низшая теплота сгорания горючего вещества,  $\text{кДж/м}^3$ .

При разбавлении газовой смеси инертными газами ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , пары  $\text{H}_2\text{O}$ ) область воспаления снижается. Концентрация инертного газа (*флегматизатора*), при которой нижний и верхний пределы воспаления смыкаются, называется минимальной флегматизирующей концентрацией (МФК) и обозначается  $\varphi_f$ .

Таблица 3.4

Значение параметров для расчета МФК

Константы, моль/Дж	Значения констант при разбавлении смеси		
	Азот	Пары воды	Диоксид углерода
$h'_f$	$0,864 \cdot 10^{-5}$	$0,800 \cdot 10^{-5}$	$0,735 \cdot 10^{-5}$
$h'_\phi$	1,256	0,780	0,579
$h'_c$	2,5277	1,651	1,251
$h'_n$	0,7592	0,527	0,418
$h'_o$	0,197	1,446	0,542
$h'_N$	-0,151	-0,147	-0,135
$h'_{c=c}$	1,500	1,500	1,500
$h''_\phi$	2,800	2,236	2,020
$h''_c$	5,946	5,000	4,642
$h''_n$	1,486	1,250	1,160
$h''_o$	-2,973	-2,500	-2,321
$h''_{c=c}$	0	0	0
$h''_N$	0	0	0

Содержание кислорода в такой системе называют минимальным взрывоопасным содержанием кислорода (МВСК). Содержание кислорода ниже МВСК называют безопасным.

По механизму действия на горючую смесь флегматизаторы можно разбить на две группы: нейтральные газы и ингибиторы. К нейтральным газам, наиболее часто используемым в практической деятельности, относятся азот ( $N_2$ ), диоксид углерода ( $CO_2$ ), пары воды ( $H_2O$ ). Они непосредственно не участвуют в реакциях и с точки зрения химической кинетики являются балластом. Ингибиторы, которыми являются галоидосодержащие углеводороды ( $C_2F_4Br_2$ ,  $CHCl_3$  и др.), вступают в химическое взаимодействие в реакциях горения. По современным представлениям, они тормозят реакции окисления, подавляя активные промежуточные соединения – радикалы, приводя к обрыву цепных реакций. Эффективность ингибиторов значительно выше, чем нейтральных газов. МФК для парогазовоздушных смесей в случае применения ингибиторов составляет 2 – 8 %, а для

нейтральных газов указанная область равна 25 – 50 %. Эффективность нейтрального газа тем выше, чем больше его теплоемкость ( $c_p$ ) и ниже коэффициент теплопроводности.

Расчет параметров флегматизации проводят по формулам, используя табл. 3.4:

$$\varphi_\phi = \frac{h_f' \Delta H_f^0 + h_\phi' + \sum h_i' m_i}{h_\phi'' - 1 + \sum h_i'' m_i} 100; \quad \varphi_{O_2} = \frac{100 - \varphi_\phi}{4,844}; \quad \varphi_{O_2, \text{без}} = 1,2 \varphi_{O_2} - 4,2,$$

где  $\Delta H_f^0$  – стандартная теплота образования горючего, Дж/моль; константы, зависящие от вида химического элемента в молекуле горючего и вида флегматизатора, табл. 3.4.;  $m_i$  – количество атомов  $i$ -го элемента в молекуле горючего.

Расчет МФК, МВСК может проводиться по другой методике – решением уравнения теплового баланса при условиях:

- в точке флегматизации горючая смесь имеет предельную температуру горения 1500 К;

- смесь является стехиометрической при окислении углерода до CO, водорода – до H<sub>2</sub>O.

Уравнение теплового баланса в случае разбавления нейтральным газом представляем в виде:

$$Q_u = (T_z - T_0) \left[ \sum C_{Pi} n_{n_i} + C_{P\phi} n_\phi \right],$$

где  $T_z$  – предельная температура горения примерно 1500 К;  $C_{Pi}$ ,  $C_{P\phi}$  – соответственно теплоемкость  $i$ -го продукта горения и нейтрального газа (флегматизатора), кДж/(моль К);  $n_{n_i}$  – количество молей  $i$ -го продукта горения стехиометрической смеси, моль/моль;  $n_\phi$  – количество молей нейтрального газа в точке флегматизации, моль/моль.

$$n_\phi = \frac{Q_u - (T_z^* - T_0) \sum C_{Pi} n_{n_i}}{C_{P\phi} (T_z^* - T_0)},$$

Приняв объем всех компонентов смеси за 100 %, определяем концентрацию, каждого из них (% об.):

$$\varphi_i = \frac{n_i}{n_c + n_{O_2} + n_{N_2} + n_\phi} 100.$$

В качестве примера определим нижний концентрационный предел воспламенения бутана в воздухе. Для расчета по формуле находим низшую теплоту сгорания вещества  $2882,3 \text{ кДж/моль}$ . Эту величину надо перевести в другую размерность –  $\text{кДж/м}^3$ ; проводим расчет НКПВ:

$$Q_u = \frac{2882,3 \cdot 1000}{22,4} = 128,7 \cdot 10^3 \text{ кДж/м}^3. \quad \varphi_u = \frac{1830 \cdot 100}{128,7 \cdot 10^3} = 1,42\%.$$

Экспериментальное значение КПРП бутана равно  $1,9\%$  (об.).

Для расчета концентрационных пределов воспламенения (КПВ) смеси, состоящей из  $40\%$  пропана,  $50\%$  бутана и  $10\%$  пропилена по правилу Ле-Шателье необходимо определить КПВ индивидуальных горючих веществ:  $\text{C}_3\text{H}_8 - 2,1-9,5\%$ ;  $\text{C}_3\text{H}_6 - 2,2-10,3\%$ ;  $\text{C}_4\text{H}_{10} - 1,9-9,1\%$ ;

$$\varphi_u^{см} = \frac{1}{\frac{0,4}{2,1} + \frac{0,1}{2,2} + \frac{0,5}{1,9}} = 2,0\%, \quad \varphi_g^{см} = \frac{1}{\frac{0,4}{9,5} + \frac{0,1}{10,1} + \frac{0,5}{9,1}} = 9,38\%.$$

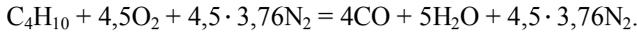
Для расчета безопасной концентрации кислорода при разбавлении углекислым газом смеси паров ацетона в воздухе находим теплоту образования ацетона  $248,1 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$ . Из химической формулы ацетона ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) следует, что  $m_c = 3, m_u = 6, m_o = 1$ . Значения остальных параметров, необходимых для расчета, выбираем из таблиц приложения:

$$\varphi_\phi = \frac{0,735 \cdot 10^{-5} \cdot 248 \cdot 10^3 + 0,579 + 1,251 \cdot 3 + 0,418 \cdot 6 + 0,542 \cdot 1}{2,020 - 1 + 4,642 \cdot 3 + 1,160 \cdot 6 - 2,321 \cdot 1} 100 = 48,1\%;$$

$$\varphi_{O_2} = \frac{100 - 48,1}{4,844} = 10,7\%; \quad \varphi_{O_{2,век}} = 1,2 \cdot 10,7 - 4,2 = 8,6\%.$$

Следовательно, при снижении концентрации кислорода в системе, состоящей из паров ацетона, двуокиси углерода, азота и кислорода, до  $8,6\%$  смесь становится взрывобезопасной. При содержании же кислорода, равном  $10,7\%$ , эта смесь будет предельной по взрываемости.

Для расчета параметров точки флегматизации (МФК, МВС, концентрацию горючего вещества) при разбавлении смеси бутана и воздуха диоксидом углерода запишем формальную схему химической реакции окисления бутана до  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  кислородом воздуха:



Рассчитаем низшую теплоту этой реакции 1529,4 кДж/моль, используя данные по теплоемкости продуктов горения и нейтрального газа при температуре 1500 К, рассчитываем количество молей диоксида углерода в точке флегматизации:

$$n_{\phi} = \frac{1529,4 - (1500 - 295)(33,73 \cdot 4 + 39,85 \cdot 5 + 31,81 \cdot 4,5 \cdot 3,76)10^{-3}}{50,85 \cdot 10^{-3}(1500 - 295)} = 7,8 \frac{\text{моль}}{\text{моль}}.$$

Определяем МФК диоксида углерода:

$$\varphi_{\phi} = \frac{7,8 \cdot 100}{1 + 4,5 + 4,5 \cdot 3,76 + 7,8} = 26\%.$$

Проведем расчет МВСК и концентрации горючего в точке флегматизации:

$$\varphi_{\text{O}_2} = \frac{4,5 \cdot 100}{1 + 4,5 + 4,5 \cdot 3,76 + 7,8} = 14,9\%; \quad \varphi_z = \frac{1 \cdot 100}{1 + 4,5 + 4,5 \cdot 3,76 + 7,8} = 3,3\%.$$

### § 3.3. Температурные пределы распространения пламени

Нижний (верхний) температурный предел воспламенения – температура жидкости, при которой концентрация насыщенных паров равна нижнему (верхнему) концентрационному пределу распространения пламени.

Существует несколько полуэмпирических методов расчета температурных пределов распространения пламени, но они мало отличаются друг от друга по точности. Температурные пределы воспламенения (ТПВ) жидкостей рассчитывают по температуре кипения:

$$t_{n(\phi)} = \kappa t_{\text{кип}} - l,$$

где  $t_{n(\phi)}$  – нижний (верхний) температурный предел воспламенения;  $t_{\text{кип}}$  – температура кипения, °С;  $\kappa$ ,  $l$  – константы для групп гомологических рядов жидкостей, табл. 3.5.

Таблица 3.5

Величины параметров  $k$  и  $l$  для вычисления температурных пределов воспламенения некоторых жидкостей

Гомологический ряд	Параметры (н / в)	
	$k$	$l$
Нормальные алканы	0,6957 / 0,7874	73,8 / 50,3
2-метилалканы	0,6885 / 0,7900	74,9 / 52,2
Нормальные 1-алканы	0,6867 / 0,7876	74,5 / 49,5
Нормальные жирные спирты	0,5746 / 0,6928	73,8 / 50,3
2-метилкарбинолы	0,6582 / 0,7278	44,1 / 21,5
$n$ -Алкилформиаты	0,5359 / 0,6050	47,6 / 25,0
$n$ -Алкилацетаты	0,5940 / 0,7761	50,9 / 40,8

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

$$P_{n(e)} = \frac{\varphi_{n(e)} P_0}{100},$$

где  $P_{n(e)}$  – давление насыщенного пара, соответствующее нижнему (верхнему) концентрационному пределу воспламенения;  $\varphi_{n(e)}$  – нижний (верхний) концентрационный предел воспламенения;  $P_0$  – атмосферное давление.

Из уравнения Антуана (приложение 4) определяем температуру вещества, при которой достигается данное давление. Эта температура будет являться соответственно нижним (верхним) пределом воспламенения.

Например, для нахождения ТПВ метилового спирта (температура его кипения равна 65 °С) определяем для нормальных жирных спиртов:

$$t_u = 0,5746 \cdot 65 - 33,7 = 3,6^\circ\text{C} = 276,6\text{K}; \quad t_e = 0,6928 \cdot 65 - 15,0 = 30^\circ\text{C} = 303\text{K};$$

Экспериментальные значения ТПВ метилового спирта составляют 280, 312 К.

### § 3.4. Температура вспышки

Температура вспышки – минимальная температура жидкости, при которой в условиях специальных испытаний происходит воспламенение паров жидкости при кратковременном воздействии высокоэнергетического источника без последующего перехода горения в стационарный диффузионный режим.

Температура воспламенения – минимальная температура жидкости, при которой в условиях специальных испытаний происходит воспламенение паров при кратковременном воздействии высокоэнергетического источника с последующим переходом горения в стационарный диффузионный режим.

Наиболее распространенным и достаточно точным является расчет температур вспышки и воспламенения по формуле В.И. Блинова:

$$T_{всп} = \frac{A}{P \cdot D \cdot n},$$

где  $T_{всп}$  – температура вспышки (воспламенения);  $A$  – эмпирическая константа метода определения, табл. 3.6;  $P$  – давление насыщенного пара при температуре вспышки (воспламенения);  $D$  – коэффициент диффузии паров горючего в воздухе;  $n$  – стехиометрический коэффициент при кислороде – количество молей кислорода, необходимое для полного окисления (до  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ) одного моля горючего вещества.

Коэффициенты диффузии некоторых газов и паров в воздухе при нормальных условиях  $D$  приведены в специальных таблицах (приложение 4). При отсутствии в справочных данных коэффициенты диффузии определяют по формуле:

$$D = \frac{10^{-4}}{\sqrt{\sum \Delta M_i m_i}}.$$

$D$  – коэффициент диффузии,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $m_i$  – количество  $i$ -го элемента в молекуле горючего вещества;  $\Delta M_i$  – атомные (элементные) составляющие, табл. 3.7.

Таблица 3.6

Параметры для определения температуры вспышки

Определяемый параметр	$A, \text{м}^2 \cdot \text{К} \cdot \text{Па} \cdot \text{с}^{-1}$
Температура, К,	
вспышки в закрытом тигле	28,0
вспышки в открытом тигле	45,3
воспламенения	53,3

При температуре, отличающейся от 273 К, коэффициент диффузии  $D$  может быть рассчитан по соотношению:

$$D_T = D \left( \frac{T}{273} \right)^n,$$

Значение  $\Delta M$  зависит от числа атомов углерода и их положения в молекуле горючего.

$\Delta M = 25$  – для атомов углерода, входящих в ароматический цикл;

$\Delta M = 25 + 3C$  – для атомов углерода в открытой цепи, если их количество меньше или равно восьми ( $C \leq 8$ );

$\Delta M = 50$  – для атомов углерода в открытой цепи при  $C > 8$ ;

$\Delta M = 25 + 2C$  – для атомов углерода, входящих в неароматический цикл при  $C < 8$ ;

$\Delta M = 42$  – для атомов углерода, входящих в неароматический цикл, если  $C > 8$ .

Таблица 3.7

Структурные составляющие для расчета коэффициента диффузии

Название $i$ -го элемента	Значение $\Delta M$
Углерод (C)	25-50
Водород (H)	1
Кислород (O)	17
Азот (N)	16
Сера(S)	48
Хлор (CL)	37
Бром (Br)	79
Йод (J)	104
Фтор (F)	16

Менее точным является расчет температур вспышки в закрытом тигле по формуле Эля:

$$t_{oc} = t_{кин} - 18\sqrt{k},$$

$t_{кин}$  – температура кипения, °C;  $k$  – коэффициент, определяемый по формуле:

$$k = 4m_C + m_H + 4m_S + m_N - 2m_O - 2m_{Cl} - 3m_F - 3m_{Br},$$

где  $4m_C + m_H + 4m_S + m_N - 2m_O - 2m_{Cl} - 3m_F - 3m_{Br}$  количество углерода, водорода, серы, азота, кислорода, хлора, фтора, брома в молекуле горючего вещества.

Температура вспышки в закрытом тигле может быть определена по нижнему температурному пределу воспламенения:

$$t_{вс} = \frac{t_n + 2}{0,875},$$

Формула применима, если  $0 < t_{вс} < 160$ .

### § 3.5. Температура самовоспламенения

Температура самовоспламенения – минимальная температура смеси, при которой происходит ее воспламенение без влияния высокоэнергетического источника зажигания.

Расчет температуры самовоспламенения проводят в следующей последовательности.

Определяют количество углеродных цепей:

$$m_{ц} = \frac{M_p (M_p - 1)}{2},$$

где  $m_{ц}$  - общее число цепей;  $M_p$  – количество функциональных групп в молекуле горючего вещества –CH<sub>3</sub>, –ОН, фенил.

Фенильная группа может быть как концевой, так и в середине цепи. Определяют длину каждой цепи (количество атомов углерода) и среднюю длину цепи:

$$l = \frac{\sum m_i C_i}{m_{ц}},$$

где  $C_i$  – количество атомов углерода в  $i$ -й цепи.

При определении надо иметь в виду, что группа –ОН удлинит цепь, а фенильная группа уменьшает ее на один атом углерода.

По табл. (приложения 5 – 7) по средней длине цепи определяют температуру самовоспламенения.

Температуру самовоспламенения можно также рассчитать по формулам:



## Глава 4. Расчеты параметров взрывных процессов

### § 4.1. Виды взрывов и основные условия их течения

Взрывчатые вещества – индивидуальные вещества или смеси, способны под влиянием внешнего воздействия (нагревание, трение, удар, электромагнитное излучение) к химической реакции, протекающей в предельных, критических условиях.

Один из основных параметров взрывной реакции – скорость взрыва. Расстояние, на которое перемещается фронт реакции в единицу времени, называют скоростью взрывчатого превращения. Характерны три основных режима превращения взрывчатых веществ:

1. Горение.
2. Взрывное горение.
3. Взрыв-детонация.

Процесс горения ВВ характеризуется большим количеством выделяемого тепла и газообразных продуктов горения, а также высокой скоростью процесса. При горении распространение процесса химического превращения обусловлено передачей тепла от одного горящего слоя ВВ к другому за счет теплопроводности диффузией и теплового излучения газообразных продуктов горения. Процесс горения имеет скорость от миллиметров до десятков сантиметров в секунду. Некоторые вещества могут сгореть на воздухе со скоростями до десятков метров в секунду, но высокая скорость горения еще не является показателем способности к распространению полноценного взрывчатого превращения.

Взрывное горение по своему механизму не отличается в значительной мере от процесса горения ВВ. Слой вещества под воздействием тепла продуктов горения прогревается до температуры его испарения, затем пары испарившегося вещества прогреваются до температуры их воспламенения, при которой и воспламеняются. Во время процесса температура в зоне горения (химической реакции) повышается до тех пор, пока не произойдет полное химическое превращение паров вещества в продукты горения.

Как правило, детонация, это процесс, при котором химическое превращение возбуждается ударной волной, движущейся по массе ВВ со сверхзвуковой скоростью в данном веществе. Так, было показано, что детонационные процессы сложны, а их свойства не всегда соответствуют общим принятым теоретическим представлениям.

При детонации реакция распространяется очень быстро (в газовых смесях 1,0 – 3,5 км/с, в твердых и жидких до 10 км/с), в зависимости от природы ВВ, свойств и размеров заряда.

Для возбуждения процесса детонации во взрывчатом веществе, необходимо внешнее воздействие некоторой интенсивности называемое начальным импульсом. Воздействие начального импульса и возбуждение во взрывчатом веществе взрывчатого превращения называется иницированием. Для иницирования используются различные виды энергии:

- тепловая (искра, пламя, нагрев);
- механическая (удар, трение, вибрация);
- электрическая (искровой разряд в газе, облучение электронным пучком);
- химическая (реакция с химическими веществами с выделением тепла или продуктов реакции.)

Каждое взрывчатое вещество имеет скорость распространения детонации, которая зависит от химической структуры, физического состояния взрывчатого вещества, степени измельчения его частиц, плотности. Постоянная скорость детонации устанавливается не мгновенно, а в течение очень короткого промежутка времени – периода разгона детонации. Длительность этого периода зависит от свойств ВВ и мощности начального импульса. Период разгона детонации зависит от количества энергии переданного ВВ начальным импульсом. Чем больше энергия, переданная начальным импульсом, тем больше частиц одновременно вовлечено в химическое превращение и, следовательно, тем больше выделено тепла. Если мощность начального импульса мала, недостаточна для развития оптимальной скорости детонации, взрыв происходит с меньшей скоростью. Как правило, скорость будет постепенно уменьшаться, детонация затухнет (произойдет неполная детонация ВВ) или же взрывчатое превращение может перейти в обычное горение (произойдет выгорание ВВ – дефлаграция). При достаточной энергии начального импульса детонация при достижении оптимальной и постоянной скорости самопроизвольно распространяется по ВВ с постоянной скоростью.

#### **§ 4.2. Критический и предельный диаметры детонации. Скорость детонации**

При изучении детонации различных взрывчатых веществ было обнаружено, что скорость детонации в известных пределах размеров

(по диаметру) заряда изменяется. Если диаметр становится меньше некоторого, называемого критическим  $d_{кр}$ , то детонация не всегда возможна. Диаметр заряда, по достижении которого скорость детонации не увеличивается, называют предельным диаметром детонации  $d_{пр}$ , рис. 4.2.

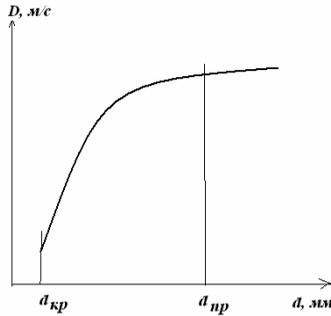


Рис 4.2. Зависимость скорости детонации от диаметра заряда

Объяснение явления было дано советским ученым Ю. Б. Харитоном, который связал условия устойчивого распространения детонации со временем завершения реакции в волне и условиями разброса вещества в радиальном направлении. Рассмотрим детонационную волну, фронт которой лежит на прямой  $CD$ , рис. 4.3, а участок  $BD$  — зона превращения вещества. Прямая  $AB$  характеризует границу завершения превращения вещества в продукты детонации. Количество времени, необходимого для завершения реакции, зависит от свойств вещества в заряде.

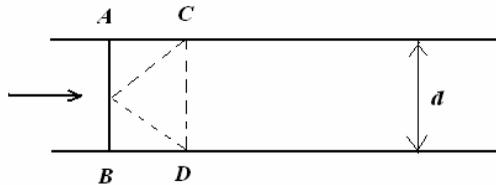


Рис. 4.3. Схема, поясняющая критический диаметр детонации

Нормальному завершению реакции мешает разлет в окружающую среду периферийной части заряда из не прореагировавшего или не полностью прореагировавшего ВВ, находящегося под большим

давлением. Образующаяся при этом волна разрежения, двигаясь с местной скоростью звука к центру заряда (ее положение на рис. 4.3 дано пунктирной линией), уменьшает давление, а следовательно, температуру и скорость реакции в веществе. Если время, в течение которого завершается химическое превращение в детонационной волне, будет больше времени прихода волны разгрузки до центра заряда, то детонационная волна не получит достаточной энергии для поддержания давления во фронте и затухнет. Детонации будет распространяться лишь в том случае, если хотя бы часть вещества успеет полностью прореагировать и тем самым поддержать процесс.

Обозначим  $\tau_1$ , время химической реакции в сжатом детонационной волной взрывчатом веществе и  $\tau$  – время пробега волны разгрузки до центра. Для цилиндрического заряда ее минимальный путь составит  $d_{кр}/2$ . При средней скорости распространения волны разрежения с время пробега  $\tau$  равно  $\tau = d_{кр}/2c$ .

Следовательно, условие устойчивости запишется  $\tau \leq d_{кр}/2c$ . Из теории детонации известно, что  $c = D - u$  и  $u = 1/4D$ , откуда  $c = 3/4D$ . Получим условие устойчивой детонации:  $\tau \leq 2d_{кр}/3D$ .

Разные вещества при однотипных условиях взрыва характеризуются почти одинаковым временем разлета, но различным временем химической реакции. Последнее связано с разными механизмами превращения вещества в детонационной волне.

Критические диаметры детонации отдельных ВВ (заряды без оболочек или в бумажных оболочках) даны в табл. 4.1.

Таблица 4.1

## Критические диаметры детонации взрывчатых веществ

Наименование ВВ	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Критический диаметр, мм
Стехиометрическая смесь <i>тетранитрометана</i> и нитробензола	1,52	0,05
Тротил литой	1,64	32
Тротил насыпной	1,05	8—10
Тротил прессованный	1,55	2
Тротил, расплавленный при 81 °С	1,47	62
Тротил, расплавленный при 200 °С	-	6
Гексоген прессованный	1,65	2
Гексоген насыпной	1,0	2-2,5
Аммиачная селитра мелкокристаллическая	1,0	100

Исследования показали, что толщину слоя  $\delta$ , разлетающегося и не участвующего в реакции в детонационной волне, можно оценить по

формуле:  $\delta = ad_{кр}$ . Величина  $a$  для насыпных и прессованных ВВ составляет примерно 0,4, для литых - 0,055 мм.

В процессе разлета часть ВВ может реагировать в продуктах взрыва, способствуя повышению общей энергии взрыва. Оболочка заряда, препятствуя разлету, уменьшает критический диаметр детонации. Основное значение имеет прочность оболочки. Так, аммиачная селитра, помещенная в бумажную оболочку, детонирует при диаметре заряда 100 мм, в стальной оболочке — при диаметре 7 мм. Критический диаметр заряда, взрываемого в скважине со стенками из непрочных пластичных пород (глины и т.п.), будет больше, чем в скважине, стенки которой сложены скальными породами.

Критический диаметр детонации определяется временем, необходимым для завершения реакции во взрывчатом веществе, а этот процесс зависит от химических и физических свойств ВВ, естественно, что и критический диаметр детонации должен зависеть от изменении свойств вещества. Так, прессованный тротил имеет критический диаметр детонации от 2 до 4 мм. Литой тротил (при равной плотности с прессованным он обладает закрытой пористостью) имеет критический диаметр детонации 32 мм. Тротил, расплавленный при температуре 81 °С – 62 мм. С повышением температуры критический диаметр жидкою ВВ уменьшается: у тротила расплавленного, при температуре 200 °С, он составляет 6 мм. При высоком гидростатическом давлении также увеличивается критический диаметр детонации жидких ВВ. У смесевых ВВ повышение плотности вызывает уменьшение пор и газопроницаемости заряда и увеличение критического диаметра. Наоборот, повышение плотности у мощных индивидуальных ВВ снижает их критический диаметр, так как давление в детонационной волне  $p \sim \rho^3$ , а с увеличением степени сжатия растет температура вещества и, следовательно, скорость реакции.

Следует остановиться на понятии «критическая толщина» детонации  $\Delta_{кр}$  – детонации плоских слоев ВВ, например слоя ВВ, задавленного в трещину породы. Критическая толщина связана с критическим диаметром детонации соотношением  $\Delta_{кр} = 0,7d_{кр}$ . При работе с жидкими смесями, обладающими малыми критическими диаметрами детонации, бывают случаи, когда поверхность, смоченная таким ВВ, «высушивается» взрывом, т.е. ВВ детонирует и в таком тонком слое.

Некоторые ВВ в зависимости от условий (в частности, от характера инициирующего импульса) детонируют с разными скоростями. Различают большую и малую скорости детонации. Для жидкого нитроглицерина большая скорость детонации равна 7800 м/с. Малая скорость детонации равна 2000 м/с. Продукты взрыва в обоих случаях

различны, следовательно, различны и химические процессы, протекающие в детонационной волне.

В процессе превращения ВВ возможен переход малой скорости детонации в большую.

### § 4.3. Расчет избыточного давления и скорости детонации в веществе

В 1944 г. советские ученые Л. Д. Ландау и К.П. Станюкович предложили формулу для уравнения состояния, связывающего объем и давление взрывных газов:

$$P_1/P_2 = (V_2/V_1)^k.$$

Здесь  $P_1, P_2$  – давления, соответствующие объемам  $V_1, V_2$ .

Для многих взрывчатых веществ  $k$  равно 3. Скорость детонационной волны  $D$  равна:

$$D = [2(k^2 - 1)Ug]^{0.5}, \quad D = 12,6(U)^{0.5}$$

где  $U, g$  – удельная энергия взрыва, кгм/кг; ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>.

Для тротила удельная энергия взрыва равна 400000 кгм/кг. Скорость детонационной волны составит около 8000 м/с:

$$D = 12,6(400000)^{0.5} = 8000 \text{ м/с.}$$

В системе СИ уравнение для оценки скорости детонационной волны по веществу имеет вид:

$$D = 4U^{0.5},$$

Здесь  $U$  – удельная энергия взрыва, Дж/кг.

Давление взрывных газов  $P$  за фронтом волны детонации, так же как и скорость детонации, тем больше, чем значительнее величины  $k$  и  $U$ . Давление должно быть прямо пропорционально плотности взрывчатого вещества  $p$ , выраженной в единицах массы, отнесенных к 1 м<sup>3</sup>.

Формула для расчета давления на фронте детонационной волны имеет вид:

$$P = 2(k - 1)pUg = 4pUg.$$

Для тротила можно принять  $p = 1600 \text{ кг/м}^3$ , поэтому давление равно:

$$P = 4 \cdot 1600 \cdot 400000 = 2,56 \cdot 10^9 \text{ кг/м}^2.$$

Расчеты показывают, что давления при взрыве вещества оказываются чрезвычайно большими и во много раз превосходят значения сопротивления на раздавливание всех известных материалов и сред. Именно этим и обусловлено разрушающее действие взрыва.

Очень высокое давление за фронтом волны детонации приводит к тому, что взрывные газы устремляются в сторону движения волны детонации.

Чтобы определить скорость взрывных газов  $u$ , рассмотрим удлиннный заряд, поперечное сечение которого равно единице. Допустим, что этот заряд имеет достаточно большую длину. Тогда за единицу времени (1 с) волна детонации пройдет вдоль заряда путь, равный  $D$ . Скорость, сообщаемая взрывному газу, будет равна  $u$ . Масса газа будет равна массе разложившегося за 1 с взрывчатого вещества. Эта масса составляет величину  $Dp$ . Произведение массы на скорость называется количеством движения. Оно равно в рассматриваемых условиях  $Dpu$ .

В соответствии с основными законами механики количество движения равно импульсу силы, т.е. произведению силы, вызывающей движение, на время ее действия. Время действия в рассматриваемой задаче равно единице, а сила равна  $P$ . Следовательно, импульс равен величине  $P$ :

$$P = Dpu, \quad u = P/Dp, \quad u = [2Ug(k-1)/(k+1)]^{0,5}, \quad u = D/(k+1), \\ u = 3,16 (U)^{0,5}.$$

#### § 4.4. Основные характеристики взрывчатых веществ

Основные параметры, характеризующие взрывчатые вещества – мощность, бризантность, фугасность, теплота взрыва, кислородный баланс, чувствительность, гигроскопичность.

Мощность – это количество энергии  $U$ , выделяемой при взрыве определенной массы ВВ в единицу времени  $t$ :

$$N = 1/m (dU / dt).$$

Мощность измеряют в кДж/(кг·с). О мощности ВВ можно судить, по выделяемой тепловой энергии (общая энергия взрыва), а также по

скорости детонации (скорости распространения взрывной волны внутри ВВ), которая составляет обычно несколько километров в секунду. Тепловая энергия взрыва характеризует общую потенциальную работу, которую может совершить взрыв. Для порохов критерием мощности является теплота сгорания за единицу времени. Порох должен гореть быстро и с большим тепловыделением, но не слишком быстро, чтобы горение не перешло во взрыв.

Бризантность – это дробление среды, окружающей заряд. Бризантное действие проявляется на расстоянии примерно двух радиусов заряда. Во время взрыва импульс будет максимальным, в эпицентре и перепад давления большой амплитуды дробит (крошит) находящиеся элементы окружающей среды. По этой самой причине бризантные ВВ не используют вместо пороха, так как заряд разорвет казенную часть ствола. Численной мерой бризантности является длина смятия свинцового цилиндра с радиусом 1 см взрывом 10 грамм взрывчатого вещества расположенного у конца цилиндра (бризантность по Касту); и отклонение баллистического маятника взрывом заряда ВВ массой 1 грамм.

Распространен метод измерения бризантности по обжатию свинцового цилиндра (бризантность Гессу) табл. 4.2. Установка состоит из толстой стальной пластины, на которой в вертикальном положении находится свинцовый цилиндр длиной 60 мм, диаметром 40 мм, рис. 4.1. На цилиндр через более тонкую стальную пластинку установлен (40 мм) заряд ВВ со стандартным детонатором № 8 (используемый в испытаниях детонатор №8 содержит 0,5 г гремучей ртути и 1,0 г тетрила).

Таблица 4.2

## Бризантность взрывчатых веществ

Взрывчатые вещества	Бризантность, мм
ТЭН	24
Гексоген	24
Тетрил	18 – 20
Пикриновая кислота	18
Тротил	16
Динамит (62 % нитроглицерина)	16
Аммонит 80/20 (80 % нитрата аммония 20 % тротила)	10 – 12
Аммонал	16
Динамон	12 – 14
Игданит	10 – 12
Хлоратит	10

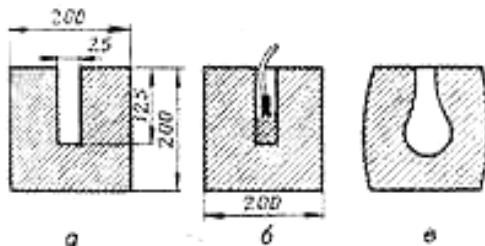


Рис. 4.3. Схема определения работы ВВ:

*a* – разрез свинцовой бомбы; *b* – разрез заряженной бомбы; *в* – разрез бомбы после взрыва

Для измерения бризантности ВВ нормальной мощности (тротил, тринитробензол) применяют заряд массой 50 г, для высоко бризантных ВВ (ТЭН, гексоген) – 25 г (при больших зарядах происходит разрушение цилиндра). Разница между начальной и конечной высотой цилиндра характеризует бризантность вещества. В некоторых случаях (при испытании мощных высокоплотных ВВ) вместо свинцового цилиндра употребляют цилиндр из красной меди, имеющий большую прочность. В этих случаях показатель бризантности определяют, применяя медный цилиндр.

Если взрыв происходит в стенах здания, то фугасное действие может быть значительным, работа взрыва через взрывную волну может привести к разрушению стен и обрушению здания или его части. Максимальную опасность взрыв имеет в условиях, когда происходит разрушение окружающей среды. Именно поэтому заряды гранат облачают в корпус, причем, чем он будет массивней (до некоторого предела), тем фугасное действие будет сильнее (такие ВВ называют осколочно-фугасными).

Для определения работоспособности немецкий исследователь Трауцль изобрел следующий способ. Он взял цилиндр из свинца (высотой и диаметром двадцать сантиметров) и высверлил в нем углубление, в которое поместил десять граммов взрывчатки. Плотно забив заряд песком, он произвел взрыв. Внутри цилиндра образовалась полость. Налив из мензурки воды, Трауцль определил ее объем.

Чем мощнее вещество, тем больше, естественно, получался объем полости, который Трауцль и предложил считать мерой работоспособности взрывчатого вещества. Несмотря на примитивность метода, он был рекомендован в качестве стандартного на 5 Международном съезде по прикладной химии в Берлине в 1903 г.

и применяется в настоящее время. Метод Трауцля не позволяет получить абсолютных значений работоспособности взрывчатых веществ без применения специальных стандартов. Следует отметить, что метод определения работоспособности, предложенный русским царем Петром 1, основанным на определении высоты выброса груза, позволяет получить абсолютные значения работоспособности ВВ.

Работоспособность часто определяют по объему выброса воронки взрыва. Для определения работоспособности необходимо достижение идеальных режимов детонации. Подбирают диаметр ВВ так, чтобы прирост скорости детонации при увеличении диаметра практически прекращается. Это указывает на достижение близких к идеальному взрыву режимов детонации. Для выхода на нормальный режим детонации необходимо, чтобы длина заряда при мощном инициаторе составляла не менее 3-х его диаметров.

Чувствительность к механическим воздействиям определяют на основе анализа опытов по падению груза определенной массы на вещество. Так, груз массой 2 кг, опущенный с высоты 4 см, вызывает взрыв более чем в 50 % случаев. В табл. 4.3. представлены результаты чувствительности вещества к взрыву, которая определена по высоте падения груза. Падая с определенной высоты, груз массой 2 кг вызовет взрыв в 50 % опытов.

*Таблица 4.3*

Чувствительность, бризантность и работоспособность некоторых ВВ

Взрывчатое вещество	Чувствительность к удару, см	Фугасность, мл	Бризантность, мм
Гремучая ртуть	2	25	–
Азид свинца	3	20	–
Нитроглицерин	4	590	22
Нитроглицоль	–	620	22
Пироксилин	20	–	–
ТЭН	25	–	–
Гексоген	35	470	24
Тетрил	40	340	19
Тринитробензол	45	330	-
Тринитрофенол	–	350	16
Тротил	80	285	16
Аммонит №6	80	400	13
Аммонит №8	90	240	11
Дымный порох	90 – 110	–	–
Бездымный порох	60 – 90	–	–

При необходимости инициирования заряда механическим ударом, или пламенем используют такие вещества как ТЭН, азид свинца,

гексоген, тенерес. Указанные вещества вызывают детонацию вещества, но на детонационные свойства влияют очень многие факторы, такие как плотность заряда и его форма, химический состав, наличие посторонних веществ и т.д.

Чувствительные к механическим воздействиям ВВ, так же не переносят огня. Горение не происходит стабильно и переходит во взрыв или детонацию. Для того чтобы получить заряд с приемлемыми характеристиками, подобные ВВ используются в виде смеси (гексоген с тротилом обладает меньшей чувствительностью к удару, чем гексоген, и большей мощностью, чем у тротила). В заряды из ВВ вводятся «легирующие добавки», которые называют флегматизаторами. Флегматизаторы снижают чувствительность вещества к взрыву. При добавлении флегматизатора, простреленный пулей боеприпас или ВВ, находящееся в снаряде при выстреле из орудия, не детонируют.

Термостойкость является также очень важным фактором при выборе ВВ. Тротил, приготовленный с нарушениями технологического режима, при некоторой температуре может «потечь» так называемым «тротильным маслом», которое может служить причиной преждевременного взрыва. У некоторых веществ с увеличением температуры увеличивается чувствительность к механическому воздействию (гексоген не заливают, а заполняют полости под небольшим давлением – прессуют).

Химическая стойкость – предполагает устойчивость соединения во времени – взрывчатка не должна со временем разложиться, и, естественно, самопроизвольно взорваться. Так что найти вещество, отвечающее всем требованиям не просто. Боеприпасы, оставшиеся со времен войны и не потерявшие своих взрывных качеств – пример ВВ хорошего качества, отвечающего всем этим требованиям.

Гигроскопичность – способность вбирать в себя воду (свойственна, например аммонитам) вследствие чего качество такого ВВ ухудшается, вещество теряет способность к детонации.

## § 4.5. Кислородный баланс

Важнейшими характеристиками взрывчатых веществ и реакций их взрывчатого превращения являются величина кислородного баланса (*КБ*), а также величина теплового эффекта реакции взрыва. Только на основе умения оценить эти и другие характеристики (химический состав, масса и плотность заряда, геометрия его закладки) возможно оптимальное использование энергии взрыва в промышленных целях.

Кислородным балансом называется выраженное в процентах отношение массы свободного кислорода, остающегося после окисления всего углерода, содержащегося в ВВ, в углекислый газ  $\text{CO}_2$ , всего водорода в  $\text{H}_2\text{O}$ , всех металлов в высшие оксиды к массе взятого ВВ. Азот должен выделяться в виде  $\text{N}_2$ .

Функциональной зависимости между кислородным балансом и взрывчатыми свойствами нет, табл. 4.4 но расчет кислородного баланса важен для правильной компоновки ВВ.

Вещества с положительным кислородным балансом (селитра, нитроглицерин, окислители) необходимо смешивать с соединениями, имеющими отрицательный кислородный баланс. В качестве таких веществ используют химические соединения, в которых не содержится кислорода. При отрицательном кислородном балансе в результате взрыва могут образоваться ядовитые газы ( $\text{CO}$ ), сажа ( $\text{C}$ ), а при положительном – оксиды азота. Поэтому в промышленности стремятся использовать ВВ такого состава, чтобы их кислородный баланс приближался к нулю. Кислород ВВ расходуется таким образом, что в первую очередь он идёт на окисление металлов, водорода, серы в диоксид, углерода первоначально в оксид, далее в диоксид. Кислородный баланс индивидуальных взрывчатых веществ можно вычислить по их химическим формулам.

Таблица 4.4

Характеристики взрывчатых веществ. Удельный вес заряда  $1600 \text{ кг/м}^3$

Взрывчатые вещества	КБ, %	$\Delta H$ мДж/кг (ккал/кг)	V, $\text{м}^3/\text{кг}$ , (л/кг)	Скорость детонации, м/сек
Тротил	-74,0	4,2 (1000)	0,75 (750)	7000
Тетрил	-47,4	4,6 (1100)	0,74 (740)	7600
Гексоген	-21,6	5,4 (1300)	0,89 (890)	8100
ГЭН	-10,1	5,9 (1400)	0,79 (790)	7800
Нитроглицерин	+3,5	6,3 (1500)	0,69 (690)	7700
Амонит № 6	0	4,2 (1000)	0,89 (890)	5000
Нитрат аммония	+20,0	1,6 (380)	0,98 (980)	~1500
Азид свинца	-	1,7 (400)	0,23 (230)	5300
Баллистный порох <sup>4</sup>	-45	3,56 (860)	0,97 (970)	7000

Если ВВ содержит атомы кислорода, водорода и азота и его химический состав изображается формулой  $\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_c\text{O}_d$ , то его кислородный баланс вычисляют по формуле:

$$KB = \frac{[d - (2a + 0,5b)]}{(12a + b + 14c + 16d)} 16 \cdot 100\%,$$

здесь  $a$  – число атомов углерода,  $b$  – число атомов водорода,  $d$  – число атомов кислорода в молекуле ВВ, знаменатель – это масса моля ВВ, г/моль.

Для смесевых ВВ вычисление  $KB$  производится по процентному содержанию компонентов смеси и по ее условной химической формуле, или по величине кислородного баланса каждого компонента, приводимого в справочниках. В том случае, если кроме атомов водорода, кислорода, углерода и азота в состав ВВ входит алюминий и его химический состав выражается условной формулой  $C_aH_bN_cO_dAl_l$ , кислородный баланс ВВ вычисляют по формуле:

$$KB = \frac{[d - (2a + 0,5b + 1,5l)]}{(12a + b + 14c + 16d + 27l)} 16 \cdot 100\%.$$

Здесь  $l$  – число атомов алюминия в условной формуле ВВ. Кислородный баланс смесевых ВВ на практике чаще вычисляют, относя к одному килограмму смеси. В этом случае расчетная формула имеет вид:

$$KB = \frac{[d - (2a + 0,5b + 1,5l)]}{1000} 16 \cdot 100\%$$

Пример 1. Вычислить кислородный баланс нитроглицерина  $C_3H_5(ONO_2)_3$ .

Решение. В молекуле нитроглицерина число атомов: кислорода  $d = 9$ , углерода  $a = 3$ , азота  $c = 3$  и водорода  $b = 5$ . Подставляя в формулу эти данные, проведем расчет кислородного баланса нитроглицерина:

$$KB = \frac{[d - (2a + 0,5b)]}{(12a + b + 14c + 16d)} 16 \cdot 100\%, \quad KB = \frac{[9 - (2 \cdot 3 + 0,5 \cdot 5)]}{(12 \cdot 3 + 5 + 14 \cdot 3 + 16 \cdot 9)} 16 \cdot 100 = 3,52\%.$$

Нитроглицерин обладает положительным кислородным балансом, поэтому его применяют с компонентами, имеющими отрицательный кислородный баланс.

Пример 2. Вычислить кислородный баланс тринитротолуола (тротила)  $C_7H_5(NO_2)_3$ .

Решение. В молекуле тринитротолуола число атомов: кислорода  $d = 6$ , углерода  $a = 7$ , азота  $c = 3$  и водорода  $b = 5$ . Подставляя эти данные в формулу, проведем расчет кислородного баланса:

$$KB = \frac{[d - (2a + 0,5b)]}{(12a + b + 14c + 16d)} \cdot 16 \cdot 100\%, \quad KB = \frac{[6 - (2 \cdot 7 + 0,5 \cdot 5)]}{(12 \cdot 7 + 5 + 14 \cdot 3 + 16 \cdot 6)} \cdot 16 \cdot 100 = -74\%.$$

Как следует из этого расчета, тринитротолуол имеет отрицательный кислородный баланс.

Пример 3. Вычислить кислородный баланс нитрата аммония (аммиачной селитры)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Решение. В молекуле  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  число атомов: кислорода  $d = 3$ , углерода  $a = 0$ , азота  $c = 2$  и водорода  $b = 4$ . Используя формулу для расчета, получим:

$$KB = \frac{[d - (2a + 0,5b)]}{(12a + b + 14c + 16d)} \cdot 16 \cdot 100\%, \quad KB = \frac{[3 - (0 + 0,5 \cdot 4)]}{(4 + 14 \cdot 2 + 16 \cdot 3)} \cdot 16 \cdot 100 = 20\%.$$

Аммиачная селитра имеет положительный кислородный баланс.

Пример 4. Вычислить кислородный баланс аммонала. Аммонал состоит из аммиачной селитры (80 %), тротила  $\text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)_3$  (15 %) и алюминия (5 %). Расчет выполнить для массы ВВ, равной 1 кг.

Решение. Первый способ – по условной химической формуле смеси. В 1000 г ВВ заданного состава содержится 800 г  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (масса одного моля  $M = 80$ ), 150 г тротила ( $M = 227$ ) и 50 г алюминия. Число молей этих компонентов в 1 кг их смеси заданного состава составляет: аммиачной селитры  $800 / 80 = 10$  моль, тротила  $150 / 227 = 0,66$  моль, алюминия  $50 / 27 = 1,85$  моль, или в ней содержится  $10\text{NH}_4\text{NO}_3 + 0,66\text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)_3 + 1,85\text{Al}$ .

Для вывода условной химической формулы, которая должна иметь общий вид  $\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_c\text{O}_d\text{Al}_l$ , вычисляем число молей:

$$\text{атомов углерода } a = 0,66 \times 7 = 4,62;$$

$$\text{атомов водорода } b = 10 \times 4 + 0,66 \times 5 = 43,3;$$

$$\text{атомов азота } c = 10 \times 2 + 0,66 \times 3 = 21,98;$$

$$\text{атомов кислорода } d = 10 \times 3 + 0,66 \times 6 = 33,96;$$

$$\text{атомов алюминия } l = 1,85.$$

Условная химическая формула вещества имеет вид  $\text{C}_{4,62}\text{H}_{43,3}\text{N}_{21,28}\text{O}_{33,96}\text{Al}_{1,85}$ , а кислородный баланс ВВ равен:

$$KB = \frac{[33,96 - (2 \cdot 4,62 + 0,5 \cdot 43,3 + 1,5 \cdot 1,85)]}{1000} \cdot 16 \cdot 100 = 0,47\%.$$

Второй способ решения этой задачи – по величине кислородного баланса и доле массы ( $w_i$ ) каждого компонента смесового ВВ. Формула для расчета кислородного баланса в этом случае имеет вид:

$$KB = KB_1 \times w_1 + KB_2 \times w_2 + \dots + KB_n \times w_n.$$

Кислородный баланс  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  равен +20 %, для тротила  $KB = -74$  %, для алюминия  $KB = - (3 \times 16) / (2 \times 27) = -88,9$  %. Для смеси заданного состава  $KB = 0,8 \times 20 + 0,15 \times (-74) + 0,05 \times (-88,9) = 0,47$  %.

Пример 5. Какое количество тротила ( $KB = -74$  %) следует добавить к 1 кг нитрата аммония ( $KB = 20$  %), чтобы кислородный баланс смеси был равен нулю?

Решение. Обозначив искомую массу тротила за  $x$ , используя уравнение для баланса, получим расчетную формулу при условии равенства  $KB = 0$ :

$$\frac{-74x}{1000+x} + 20 \frac{1000}{1000+x} = 0.$$

Решая уравнение, определим  $x = 270,3$  г.

#### § 4.6. Теплоты взрывных химических реакций

Расчет теплового эффекта реакций взрыва производят на основе первого начала (закона) термодинамики и закона Гесса. Согласно первому началу термодинамики вся теплота, сообщенная системе, расходуется на изменение внутренней энергии системы, а также на совершение работы системой:  $\delta Q = dU + \delta A$ , где  $U$  – внутренняя энергия;  $A$  – работа.

Для случая изобарного процесса (при постоянстве давления  $P = \text{const}$ ) это уравнение, определяющее тепловой эффект реакции взрыва  $Q_p$ , примет вид:  $dQ_p = dU + PdV = d(U + PV)$  или  $dQ_p = dH$ , где величина  $H = U + PV$  называется энтальпией. В случае изохорного процесса (при постоянстве объема  $V = \text{const}$ ) тепловой эффект реакции взрыва равен:

$$Q = \Delta U - \sum_i^n \Delta n RT,$$

где  $\Delta n$  – разность стехиометрических коэффициентов в газовых компонентах в уравнении реакции взрыва;  $R = 8,31$  Дж / (моль·К) – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура, К.

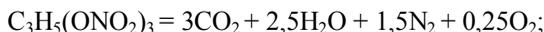
Для реакций, протекающих в изотермических условиях (при постоянстве температуры  $T = \text{const}$ ), тепловой эффект вычисляют в соответствии с законом Гесса:

$$\Delta H = \sum_i n_i \Delta H_i - \sum_j n_j \Delta H_j,$$

где  $\Delta H$  – стандартные энтальпии образования продуктов реакции и исходных веществ ( $i, j$ ). Эти величины берут из справочников физико-химических величин;  $n$  – стехиометрические коэффициенты в реакции.

Пример 1. Рассчитать тепловой эффект реакции взрывчатого превращения 1 кг нитроглицерина.

Решение. Запишем формальную схему процесса и воспользуемся следствием из закона Гесса. Предположим, что распад нитроглицерина происходит с образованием азота, кислорода, углекислого газа и воды:



$$\Delta H = \sum_i n_i \Delta H_i - \sum_j n_j \Delta H_j.$$

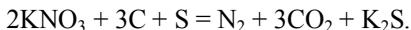
$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= -393,5 \cdot 3 - 241,8 \cdot 2,5 + 0 \cdot 1,5 + 0 \cdot 0,25 - (-364,8 \cdot 1) = \\ &= -1420,2 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Здесь  $-393,5$ ;  $-241,8$ ;  $-364,8$  соответственно теплоты образования  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$ , кДж/моль. В 1 кг ВВ состава  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$  содержится следующее количество моль вещества – 4,41. Теплота взрыва равна:

$$Q = -(-1420,2) \text{ кДж/моль} \cdot 4,41 \text{ моль/кг} = 6263,1 \text{ кДж/кг}.$$

Пример 2. Рассчитать теплоту, выделяемую при сгорании 1 кг черного пороха в стандартных условиях.

Решение. Взрывное разложение классического черного пороха происходит в соответствии с формальной схемой:



Проведем расчет энтальпии процесса, воспользовавшись следствием из закона Гесса:

$$\Delta H_{298}^0 = -393,5 \cdot 3 - 428,4 + 493,2 \cdot 2 = -622,5 \text{ кДж}.$$

Здесь  $-393,5$ ;  $-428,4$ ;  $-493,2$  энтальпии образования соответственно  $\text{CO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{KNO}_3$ , кДж/моль.

Условная молярная масса пороха равна  $270,2$  г/моль, поэтому в  $1$  кг содержится  $1000/270,2 = 3,7$  моль пороха. При сгорании  $1$  кг черного пороха выделяется теплоты  $Q = -\Delta H_{298}^0 = 622,5 \cdot 3,7 = 2303,25$  кДж.

## § 4.7. Кумулятивные взрывы

В 30 – 40-х годах 20 века ученые стали изучать особую форму направленного взрыва, возникающую под действием кумуляции. До Великой Отечественной войны это явление рассматривали как необычное и его практическое значение недооценивали. Во время Великой Отечественной войны ученые обратились к этому явлению, когда стали создавать особые кумулятивные снаряды, бомбы для борьбы с танками. Эти средства с легкостью пронизывали самую прочную броню танка кумулятивной струей, возникающей при взрыве. Эффективность применения кумулятивного заряда необычно велика: энергия взрывных газов концентрируется в тонкой кумулятивной струе, которая может иметь скорость, превышающую не только первую космическую скорость, равную  $8$  км/с, но и вторую –  $11,2$  км/с.

Явление кумуляции можно усилить и сделать более устойчивым, если осуществить кумулятивную струю не из взрывных газов, а из металла. Это осуществляется лучше всего при наличии в заряде конической кумулятивной выемки. Выемка снабжается металлической облицовкой, плотно прилегающей к поверхности взрывчатого вещества. Если облицовка изготовлена из стали, то ее толщина должна составлять примерно  $1/30$ – $1/60$  часть диаметра отверстия кумулятивной выемки

При взрыве металл облицовки с такой силой сжимается под действием взрывных газов, что внутри металла возникают давления, измеряемые миллионами атмосфер. Металл при таких условиях начинает течь подобно жидкости, потому что давление существенно превосходит временное сопротивление любого самого прочного металла. В результате этого из сжимающейся массы металла выплескивается по оси выемки тонкая струя металла, движущаяся необычайно быстро.

Расчеты, выполненные на основе гидродинамической теории кумуляции, приводят к следующим формулам. Скорость кумулятивной струи  $u$  равна:

$$u = u_0 (1/\sin\alpha - 1/\operatorname{tg}\alpha),$$

где  $\alpha$  – угол между образующими конической кумулятивной выемки и ее осью;  $u_0$  – скорость, сообщаемая взрывными газами металлу облицовки кумулятивной выемки. Величину  $u_0$  можно определить следующим способом. Обозначим толщину облицовки  $d$  и плотность металла облицовки  $\rho$ . Примыкающее к облицовке взрывчатое вещество имеет среднюю толщину  $d_1$  и плотность  $\rho_1$ . Снаружи кумулятивный заряд имеет оболочку из того же материала и той же толщины, что и кумулятивная выемка. При таких условиях на основании расчета можно принять, что скорость оболочки кумулятивной выемки равна:

$$u_0 = 2 (Ug)^{0,5} \cdot 1 / (1 + 2pd / d_1 \rho_1)^{0,5}.$$

Предположим, заряд взрывчатого вещества – тротил, а облицовка стальная, то  $2 (Ug)^{0,5} = 4000$  м/с. Допустим, что отношение плотностей веществ равно 5, отношение толщины облицовки к толщине ВВ равно 0,1. Проведем расчет скорости:  $u_0 = 2300$  м/с.

Если считать, что угол кумулятивной выемки составляет  $15^\circ$ ,  $\sin\alpha = 0,26$ ;  $\operatorname{tg}\alpha = 0,27$ . Тогда, согласно формуле, приведенной выше, скорость кумулятивной струи  $u = 17\,600$  м/с = 17,6 км/с.

Делая выемки с очень малыми углами, выпуская кумулятивную струю в стеклянную трубку, в которой нет воздуха, можно достигнуть скорости струи до 100 км/с.

Если кумулятивная струя движется в воздухе сравнительно недолго, то она интенсивно разрушается и сгорает в воздухе подобно тому, как это происходит с метеоритами. Устойчивые струи в воздухе наблюдают при скорости газов в пределах 5 – 10 км/с.

Кумулятивная струя, ударяясь о преграду, производит на нее чрезвычайно большое давление  $P$ :

$$P = 0,25\rho u^2$$

Формула получена на основе гидродинамической теории, при которой кумулятивная струя уподобляется струе жидкости, а преграда – слою жидкости.

Предположим, что преграда стальная. Тогда  $\rho = 780$  кг/м<sup>3</sup>. Здесь 780 – техническая масса (единица технической массы равна 9,8 кг). При скорости 10000 м/с давление составит около 2000000 кг/см<sup>2</sup>.

При давлении в миллион килограммов на квадратный сантиметр металл становится подвижным, как жидкость, и кумулятивная струя пробивает в нем отверстие, диаметр которого примерно в 10 раз больше диаметра кумулятивной струи.

Толщина пробиваемого слоя в соответствии с гидродинамической теорией (формула Лаврентьева-Тейлора) равна:

$$B = L(p_1 / p_2),$$

где  $p_1 / p_2$  отношение плотности материала струи к плотности преграды.

Длина кумулятивной струи  $L$  должна теоретически равняться длине образующей кумулятивной выемки. Фактически она оказывается значительно больше. Это обусловлено тем обстоятельством, что при полете кумулятивной струи ее головная часть имеет более значительную скорость, чем ее хвостовая. Поэтому струя в полете растягивается и ее пробивная способность растет.

#### **§ 4.8. Расчет избыточного давления при взрыве в воздушной среде**

Каким бы мощным не был взрыв в той или иной среде (воздух, вода, горная порода), взрывные газы в целом не могут распространиться от места взрыва дальше определенной границы. В атмосферном воздухе нормальной плотности взрывные газы проходят путь, в среднем только в 12 раз превышающий радиус заряда. Отдельные газовые струи прорываются в 3 – 4 раза дальше, но и их путь сильно ограничен. Разрушающее действие взрыва, а тем более сильный звук взрыва передаются на большее расстояние. Еще дальше передается повышение давления воздуха и так плавно, что его не слышит ухо человека, но отлично воспринимают простейшие приборы.

Если взрывные газы содержат в себе достаточное количество таких веществ, которое не окислились (т.е. не соединились с кислородом) в процессе детонации, то перемешивание с воздухом вызывает интенсивное догорание взрывных газов. Появляется яркое пламя, энергия взрывных газов возрастает. Подобное явление характерно для взрыва тротильных зарядов в воздухе. Оно дает увеличение энергии взрыва до 10-20 %. Удельная энергия тротила при взрыве в атмосфере больше энергии, выделяемой тротилом при взрыве в грунте. Однако энергия, получаемая дополнительно, не успевает передаться передней части ударной волны и идет главным образом на дополнительное

нагревание взрывных газов. В некоторых случаях при взрыве в воде возможны также и сложные химические реакции.

Допустим, что взрывчатое вещество представлено в виде шара. Радиус шара  $R$  для тротила и многих других взрывчатых веществ средней мощности можно приближенно рассчитать по уравнению:

$$R = 0,05 \cdot (m)^{1/3},$$

где  $R$  выражено в метрах,  $m$  – масса заряда в килограммах.

Величина  $R$  – радиус заряда, приведенного к сферической форме, является очень распространенной мерой длины при описании действий взрыва в самых разнообразных средах. Удобство применения этой формулы состоит в возможности свести к единой картине взрывы зарядов всех размеров.

При расширении взрывных газов они отесняют воздух, окружающий заряд. Если воздух имеет давление, близкое к нормальному атмосферному давлению, т.е. если не рассматриваются взрывы, происходящие на больших высотах, где воздух менее плотен, то можно считать, что плотность воздуха примерно в 1200 – 1500 раз меньше плотности обычных взрывчатых веществ.

Масса воздуха, равная массе заряда, должна содержаться в объеме, равном 1200-1500 объемам заряда, или в шаре, имеющем радиус, равный  $R_1$ :

$$R_1 = [(1200)^{1/3} - (1500)^{1/3}] R \text{ или } R_1 = (11 - 12) R$$

Расчетный радиус  $R_1$  имеет существенное значение при рассмотрении действий взрыва в воздухе. Пройдя расстояние, равное  $R_1$ , масса взрывных газов вытесняет во все стороны равную себе массу воздуха. Этого достаточно, чтобы затормозить расширение взрывных газов и расстроить их направленные струи. На расстоянии, близком к  $R_1$ , взрывные газы формируются в сферическое облако, дальнейшее расширение которого протекает медленно. Все описанные ранее действия взрывных газов проявляются в полной мере только на расстояниях, не превосходящих  $R_1$ .

В силу закона механики «действие равно противодействию» взрывные газы при торможении воздухом сжимают этот воздух и сообщают ему некоторую скорость по направлению радиусов, идущих от центра взрыва. Масса взрывных газов, расширяясь, вытесняет окружающий ее воздух и образует вокруг себя зону сжатого, уплотненного и разогретого воздуха.

Теория и опыт показывают, что в воздухе вслед за волной сжатия также следует волна разрежения. В волне сжатия давление, плотность и температура воздуха превышают эти величины для воздуха, еще не захваченного волной. В волне разрежения, наоборот, давление, плотность и температура воздуха ниже своих значений, чем в невозмущенной атмосфере.

Совокупность волн сжатия и разрежения передает действие взрыва через воздух на значительные расстояния, существенно превосходящие величину  $R_1$ .

Волны сжатия распространяются в воздухе несколько быстрее, чем звук. Чем значительнее повышение давления, тем быстрее движется волна. Закономерность изменения давления приводит к тому, что волна сжатия имеет в своей передней части наиболее высокое давление. Далее давление постепенно снижается, зона сжатия переходит плавно в зону разрежения. На переднем фронте волны сжатия давление скачкообразно возрастает до некоторого максимального значения. Волны такого рода называются ударными волнами. Воздушные ударные волны являются основными носителями энергии, переданной окружающему воздуху взрывом взрывчатого вещества.

Основной характеристикой воздушной ударной волны является избыточное давление воздуха за фронтом ударной волны. Избыточное давление является скачком  $\Delta P$  который происходит при подходе волны к месту регистрации давления.

Воздушные ударные волны напоминают детонационные волны, но между ними есть принципиальное различие: детонационная волна освобождает энергию, скрытую во взрывчатом веществе и сама себя движет. Поэтому в каждом взрывчатом веществе скорость волны детонации вполне определенная и постоянная (если детонация осуществляется полностью).

Ударная волна движется за счет энергии, полученной от взрывных газов, и постепенно теряет ее. Это происходит потому, что энергия расходуется на нагревание воздуха, через который она проходит, а объем воздуха, захватываемого волной, все время растет и в результате уменьшается количество энергии в единице объема. По мере ее удаления от места возникновения давление на фронте ударной волны непрерывно падает. Падение давления ударной волны в зависимости от расстояния представляет собой сложный процесс, который нельзя полностью отобразить при помощи простых формул.

Основной особенностью ударных волн взрыва, как это было впервые установлено в СССР М.А. Садовским, Л.И. Седовым и в Англии

Тейлором, является то, что избыточное давление на фронте волны подчиняется закону подобия. Это значит, что эта величина не зависит от абсолютных размеров и массы заряда, а полностью определяется, если известны: отношение расстояния от места взрыва  $r$  к радиусу заряда  $R$ , удельная энергия взрыва  $U$  для данного взрывчатого вещества и давление окружающего воздуха  $P_0$ .

Основой теории расчета избыточного давления является допущение, что отношение дополнительной энергии, имеющейся в воздухе вследствие сжатия его избыточным давлением, к первоначальной энергии воздуха находится в зависимости от отношения энергии, содержащейся до взрыва в объеме, который в данный момент захвачен ударной волной. Энергия, полученная единицей объема воздуха от избыточного давления ударной волны, пропорциональная давлению  $\Delta P$ . Энергия, содержащаяся первоначально в единице объема воздуха, пропорциональна давлению невозмущенного воздуха  $P_0$ . Общая энергия, выделенная при взрыве, равна  $mU$ . Общая энергия, содержащаяся в воздухе, захваченном ударной волной, распространившейся на расстояние  $R$  от места взрыва сосредоточенного заряда (свободно расположенного в воздухе), пропорциональна  $r^3 \cdot P_0$ . Следовательно, можно написать, что  $\Delta P/P$  функционально зависит от отношения  $mU/r^3 \cdot P_0$ .

Путем подбора коэффициентов, разлагая функцию  $\Delta P/P$  в ряд, можно установить:

$$\Delta P / P = A_1 (mU / r^3 \cdot P_0) + A_2 (mU / r^3 \cdot P_0)^{2/3} + A^3 (mU / r^3 \cdot P_0)^{1/3}.$$

Для тротила и других взрывчатых веществ средней мощности получим формулу расчета избыточного давления:

$$\Delta P = 7m / r^3 + 2,7m^{2/3} / r^2 + 0,84m^{1/3} / r.$$

Учитывая, что  $R = 0,05 \cdot (m)^{1/3}$ , получим уравнение М.А Садовского в другой форме:

$$\Delta P = 56\,000 (R / r)^3 + 1080(R / r)^2 + 16,8 (R / r).$$

При необходимости определения избытка давления для взрывчатого вещества, отличающегося удельной энергией от тротила, уравнение имеет вид:

$$\Delta P = 56000 (U_1 / U \cdot (R / r)^3 + 1080 (U_1 / U)^{2/3} (R / r)^2 + 16,8 (U_1 / U)^{1/3} \cdot (R / r)).$$

Здесь  $U_1$ ,  $U$  – энергия взрыва соответственно вещества и тротила.

Для расчета ударной волны возникающей при взрыве заряда, лежащего на земле (или находящегося вблизи земной поверхности), необходимо в формулы расчета избытка давления подставить вместо величины  $m$  удвоенную величину массы  $2m$ :

$$\Delta P = 14 m / r^3 + 4,3 m^{2/3} / r^2 + 1,1 m^{1/3} / r.$$

Предложенный способ расчета избыточного давления на фронте ударной волны может быть применен не только тогда, когда заряд взрывается в воздухе или на поверхности земли, но и в других условиях.

В системе СИ расчет зоны поражения при взрыве производится в следующей последовательности.

1. Избыточное давление при взрыве заряда ВВ на поверхности земли определяют по формуле М. А. Садовского при условии, если расстояние от центра взрыва  $R \ll r$ :

$$\Delta P_\phi = 95 \frac{\sqrt[3]{G}}{R} + 390 \frac{\sqrt[3]{G^2}}{R^2} + 1300 \frac{G}{R^3},$$

где  $\Delta P_\phi$  – избыточное давление, кПа;  $G$  – масса тротилового заряда, кг;  $R$  – расстояние от центра взрыва до объекта, м;  $r$  – радиус взрывного устройства, м.

Если взрыв происходит в воздухе на расстоянии от земли, равном  $H$ , ( $H \gg R$ ) то формула М.А. Садовского имеет вид:

$$\Delta P_\phi = 47,5 \frac{\sqrt[3]{G}}{R} + 195 \frac{\sqrt[3]{G^2}}{R^2} + 650 \frac{G}{R^3}.$$

Тротильный эквивалент  $G$  определяют по формуле:  $G = \alpha M_{\text{вв}}$ ,  $\alpha$  – удельный тротильный эквивалент;  $M_{\text{вв}}$  – масса взрывчатого вещества. Зона при взрывах ограничивается избыточным давлением  $\Delta P_\phi < 10$  кПа.

Решая уравнение М.А. Садовского относительно  $R$ , представляя ее в виде  $R = f(\Delta P_\phi, G)$ , получим соотношение:

$$R \approx x \cdot \sqrt[3]{G},$$

где  $x$  – параметр уровня поражения (без учета влияния подстилающей поверхности):  $x=4,7$  ( $\Delta P_\phi = 50$  кПа) – полные разрушения;  $x=6,4$  ( $\Delta P_\phi = 30$  кПа) – сильные разрушения;  $x=8,2$  ( $\Delta P_\phi = 20$  кПа) – средние разрушения;  $x=13,5$  ( $\Delta P_\phi = 10$  кПа) – слабые разрушения.

2. По табл. 4.5 определяют степень поражения ударной волной незащищенных людей.

Таблица 4.5

**Степень поражения людей в зависимости от давления  $\Delta P_\phi$**

$\Delta P_\phi$ , кПа	Степень поражения
>100	Смертельные (безвозвратные)
60-100	Тяжелые поражения (контузии)
40-60	Средние поражения (кровотечения, вывихи,
10-40	Легкие поражения (ушибы, потеря слуха)
<10	Безопасное расстояние

3. Для расчетов радиусов зон полных, сильных, средних, слабых разрушений с учетом влияния подстилающей поверхности можно использовать оценочные формулы:

- радиус зоны полных разрушений  $R_{n.p}$ , м:

$$R_{n.p} = 3,1 \cdot \sqrt[3]{G};$$

- радиус зоны сильных разрушений  $R_{c.p}$ , м:

$$R_{c.p} = 4,2 \cdot \sqrt[3]{G};$$

- радиус зоны средних разрушений  $R_{cp.p}$ , м:

$$R_{cp.p} = 5,5 \cdot \sqrt[3]{G};$$

– радиус зоны слабых разрушений  $R_{сл.р}$ , м:

$$R_{сл.р} = 8,3 \cdot \sqrt[3]{G}. \quad G = 2 \cdot k \cdot \alpha \cdot M_{вв},$$

где  $k$  – коэффициент, учитывающий свойства подстилающей поверхности в районе взрыва (ж/б плита – 0,95, бетон – 0,85, плотный грунт – 0,7; средний грунт – 0,65);  $\alpha$  – удельный тротиловый эквивалент (табл. 1);  $M_{вв}$  – масса взрывчатого вещества, кг.

Безопасные расстояния при взрывах рассчитывают по формуле:

$$R_{н.р} = 15 \cdot \sqrt[3]{G}.$$

Следует отметить, что приведенная формула позволяет оценить безопасные расстояния по действию ударной волны. Вероятность поражения осколками рассчитывают методами моделирования распространения осколков.

#### **§ 4.9. Расчет зоны поражения при взрыве пылевоздушной смеси в открытом пространстве, помещении**

Взрыв пыли возможен при концентрации пыли выше нижнего концентрационного предела (НКП). Взрывы пыли происходят при разгрузке железнодорожных платформ с каменным углем, лигнином торфом, загрузке элеваторов мукой, накоплении пыли при деревообработке. Возможность взрыва определяется размером частиц ( $d < 100$  мкм) и наличием нижнего концентрационного предела воспламенения:

$$НКП = \frac{800}{Q_m},$$

где  $Q_m$  – удельная теплота сгорания пыли, кДж/кг, табл. 4.6.

Взрыв пыли в открытом пространстве (в воздухе) оценивается в следующем порядке:

1. Определяют тротиловый эквивалент взрыва пыли по формуле:

$$G = \frac{M \cdot Q_m}{Q_{THT}},$$

где  $M$  – масса пыли, кг;  $z$  – коэффициент участия пыли во взрыве ( $z = 0,02 - 0,1$ );  $Q_m$  – удельная теплота сгорания пыли, кДж/кг;  $Q_{THT}$  – удельная теплота сгорания тротила, кДж/кг.

2. Вычисляют избыточное давление во фронте ударной волны при взрыве пыли (по формуле М.А.Садовского). Наиболее мощный взрыв наблюдают при значениях НКП 3-4 %.

Таблица 4.6

## Характеристики пылевоздушных смесей

Наименование пыли	$P_{\max}$ , кПа	$Q_m$ , кДж/кг $\times 10^{-3}$	НКП, кг/м <sup>3</sup>
Антрацитовая	620	32 – 36	0,023
Торфяная	500	10,5	0,08
Печная сажа	480	15,7 – 28,4	0,04
Мучная	710	16,8	0,047
Древесная сосновая	620	15,4	0,053
Древесная еловая	620	20,4	0,038
Сера	540	111	0,007
Сахар	640	80	0,01

Взрыв пыли в замкнутом пространстве (в помещении) оценивают в следующем порядке:

1. Определяют критическую массу пыли, при которой возможен взрыв:

$$M_{кр} = НКП \cdot V_{св},$$

где НКП – нижний концентрационный предел взрываемости, кг/м<sup>3</sup>;  $V_{св}$  – свободный объем помещения, м<sup>3</sup>.

2. Вычисляют время накопления взрывоопасного, количества пыли:

$$t_{взо} = \frac{M_{кр}}{m_0},$$

где  $t_{взо}$  – время накопления взрывоопасного количества пыли, сут;  $m_0$  – масса пыли, выделяемая за сутки, кг.

3. Рассчитывают избыточное давление  $\Delta P_\phi$  в помещении цеха при взрыве:

$$\Delta P_\phi = \frac{zMQ_m P_0}{\rho V_{св} T_0 C_p},$$

где  $z$  – коэффициент участия пыли во взрыве (в помещении  $z = 0,5$ );  $M$  – масса пыли, кг;  $Q_m$  – удельная теплота взрыва пыли, кДж/кг;  $P_0$  – атмосферное давление, кПа;  $\rho$  – плотность воздуха до взрыва при  $T_0$ ,  $\rho = 1,22 \div 1,25$  кг/м<sup>3</sup>;  $V_{св}$  – свободный объем помещения, м<sup>3</sup>;  $T_0$  – температура воздуха в помещении до взрыва, К;  $C_p$  – теплоемкость воздуха,  $C_p = 1,01$  кДж/кг.

#### § 4.10. Расчет зоны поражения при взрыве топливных смесей в открытом пространстве и помещении

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

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

При взрывах химических веществ выделяют пять зон поражения.

1. Бризантная зона (детонационная).
2. Зона действия продуктов взрыва (огненного шара).
3. Зона действия ударной волны.
4. Зона теплового поражения и токсического задымления.

Зона бризантного действия (I зона):

Для веществ, близких по мощности к тротилу, радиус зоны бризантного действия взрыва  $R_1$ , м:

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

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

Зона огненного шара (II зона):

Радиус зоны действия продуктов взрыва – радиус огненного шара объемного взрыва  $R_{ов}$ :

$$R_{ов} = R_2 = 1,7 \cdot R_1.$$

Избыточное давление в зоне разлета продуктов взрыва (на границе огненного шара) определяют по формуле:

$$\Delta P_\phi = 1300 \left( \frac{R_1}{R_2} \right)^3 + 50.$$

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

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

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

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

Интенсивность теплового излучения взрыва ГВС, ТВС на расстоянии  $R_3$  рассчитываем по формуле:

$$J = Q_0 \cdot F \cdot T, \quad T = 1 - 0,058 \cdot \ln R_3, \quad F = \frac{R_2^2 R_3}{\sqrt{(R_2^2 + R_3^2)^3}}.$$

где  $J$  – интенсивность излучения, кДж/м<sup>2</sup>с;  $Q_0$  – удельная теплота пожара, кДж/м<sup>2</sup>с;  $T$  – прозрачность воздуха;  $F$  – угловой коэффициент, характеризующий взаимное расположение источника и объекта.

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

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

где  $M$  - масса ГВС (ТВС), кг.

В помещениях взрывоопасных объектов (цеха деревообработки, краски, складах топлива, котельных, элеваторах, печных трубах) возможны взрывы и взрывное дефлаграционное горение – это типичные критические процессы. Расчеты параметров этих процессов для обеспечения безопасной технологии основаны на исследованиях физико-химических свойств химических и физических реакций.

Характеристики воздушных и топливных смесей представлены в табл. 4.7. Эти данные получены на основе специальных исследований пожарных и взрывных характеристик веществ.

Таблица 476

Экспериментальные характеристики воздушных и топливных смесей

Вещество	Формула	$Q_m$ , кДж/кг $10^{-3}$	Пределы взрываемости	
			НКП/ВКП, %	НКП/ВКП, кг/м
Аммиак	NH <sub>3</sub>	16,6	15,0/18,0	0,11/0,28
Ацетон	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	28,6	2,2/13,0	0,052/0,31
Ацетилен	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	48,3	2,0/81,0	0,021/0,86
Бензол	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	40,6	1,4/7,1	0,045/0,23
Бензин	Смесь паров	46,2	1,2/7,0	0,04/0,22
Водород	H <sub>2</sub>	120	4,0/75,0	0,0033/0,062
Метан	CH <sub>4</sub>	50	5,0/15,0	0,033/0,1
Метанол	CH <sub>3</sub> OH	20,9	5,0/34,7	0,092/0,47
Оксид углерода	CO	13	12,05/74,0	0,14/0,85
Пропан	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	46,4	2,1/9,5	0,038/0,18
Этилен	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	47,2	3,0/32,0	0,034/0,37
Этанол	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	33,8	3,6/19,0	0,068/0,34

1. Избыточное давление взрыва для индивидуальных горючих веществ, состоящих из атомов С, Н, N, Cl, Br, I,  $p$  определяют по формуле:

$$\Delta P_{\max} = (P_{\max} - P_0) \frac{100M \cdot z}{c_{\text{смх}} \cdot V_{\text{св}} \cdot \rho_{n(z)} \cdot \varphi},$$

где  $P_{\max}$  – максимальное давление взрыва в замкнутом объеме, определяется по формуле или по справочникам. Если данные отсутствуют, то  $P_{\max} \approx 900$  кПа;  $P_0$  – начальное давление в помещении, кПа ( $P_0 = 101$  кПа);  $M$  – масса ГВС, выделившаяся в помещении в результате аварии, кг;  $z$  – коэффициент участия горючего вещества во взрыве в помещении, равный: 0,5 – для горючих газов, промышленной пыли; 0,3 – для ЛВЖ и горючих жидкостей, нагретых до температуры вспышки;  $V_{\text{св}}$  – объем помещения, м<sup>3</sup>;  $\rho_{n(z)}$  – плотность пара (газа) при  $P_0$ , кг/м<sup>3</sup>, определяемая по формуле:

$$\rho_{n(z)} = \frac{12,15 \cdot M_B}{t_B + 273}, \quad c_{\text{смх}} = \frac{100}{1 + 4,84 \cdot \beta}, \quad \beta = n_c + \frac{n_H - n_G}{4} - \frac{n_O}{2}$$

где  $M_B$  – молярная масса вещества;  $t_B$  – температура воздуха в помещении, °С;  $\varphi$  – коэффициент негерметичности помещения и неадиабатичности процесса горения, равный 3;  $c_{\text{смх}}$  – стехиометрическая концентрация газов или паров;  $\beta$  – стехиометрический коэффициент кислорода в уравнении реакции горения;  $n_c, n_H, n_G, n_O$  – число атомов С, Н, О и галогенов в молекуле горючего, соответственно.

Расчет избыточного давления можно провести по формуле:

$$\Delta P_{\max} = \frac{z \cdot M \cdot Q_m \cdot P_0}{\varphi \cdot \rho \cdot V_{\text{св}} \cdot T_0 \cdot C_p},$$

где  $T_0$  – температура воздуха в помещении до взрыва, К;  $Q_m$  – удельная теплота взрыва ТВС, ПГВС, кДж/кг;  $C_p$  – теплоемкость воздуха,  $C_p = 1,01$  кДж/кг·К;  $\rho$  – плотность воздуха до взрыва при  $T_0$ , кг/м<sup>3</sup> ( $\rho = 1,20 \div 1,25$  кг/м<sup>3</sup>);  $\varphi$  – коэффициент негерметичности помещения и неадиабатичности процесса горения, равный 2 – 3.

### § 4.11. Основные характеристики ударных волн

Ударная воздушная волна распространяется со скоростью, которая превосходит скорость звука тем больше, чем значительнее избыточное давление на ее фронте. Расчеты, основанные на гидродинамической теории, дают формулу для определения ее скорости  $v$ :

$$v = c(1 + 0,83 \Delta P / P)^{0,5}, \quad c = 20,1(T)^{0,5}.$$

Здесь  $c$  – скорость звука в воздухе, м/с. Она зависит от температуры воздуха  $T$ , К.

При распространении ударной волны от заряда к тому или иному месту скорость фронта волны непрерывно уменьшается и постепенно приближается к скорости звука.

Воздушная ударная волна, встречая преграду, отражается от нее. Давление при отражении ударной волны примерно удваивается. Теоретический расчет позволяет получить формулу для избытка давления  $\Delta P_{\text{отр}}$  в отраженной ударной волне:

$$\Delta P_{\text{отр}} = \Delta P(2 + 6 / (1 + 7 \Delta P / P)).$$

Если начальное давление велико, то избыточное давление в отраженной волне может увеличиться в 6 – 8 раз.

За избыточным давлением ударной волны следует волна разряжения. Это наглядно видно, например, когда ударная волна взрыва выбивает стекла. Очень часто выбитые стекла падают не внутрь помещения, а вылетают наружу, навстречу ударной волне. Воздух, через который проходит ударная волна, движется в зоне сжатия в ту же сторону, куда идет волна, а в зоне подсоса – в противоположную сторону. Скорость движения воздуха  $v_1$  наибольшая непосредственно за фронтом волны:

$$v_1 = \Delta P / (vd), \quad v_1 = 80\,000 \Delta P / v,$$

где  $v$ ,  $d$  – скорость ударной волны и плотность воздуха, равная 0,125 технических единиц массы/м<sup>3</sup>.

Для приближенных расчетов можно принять, что скорость движения ударной волны равна 400 м/с. С учетом указанных условий получим формулу скорости перемещения воздуха:

$$v_1 = 200 \Delta P.$$

Так, при избыточном давлении  $0,3 - 4 \text{ кг/см}^2$  скорость воздуха за фронтом ударной волны составит  $60 - 80 \text{ м/с}$ , что равно скорости ветра при сильном урагане. При таком давлении и скорости воздуха за фронтом волны ударные волны очень мощных взрывов могут разрушать капитальные здания и тяжело травмировать людей. При взрывах зарядов меньшей массы те же давления и скорости воздуха не причиняют сильных разрушений. Это объясняется тем, что при взрывах малых зарядов действие волны длится очень недолго – важно знать время действия  $t$  и импульс  $I$  (удельный импульс избыточного давления) ударной волны. Время действия положительного избыточного давления представляет собой важную практическую характеристику ударной волны, потому что именно это давление вызывает основные разрушения. На основе опытов и расчетов для взрыва тротила эта зависимость имеет вид:

$$t = 0,0015(r)^{1/2}(m)^{1/6},$$

где  $r$  выражено в метрах,  $m$  – в килограммах,  $t$  – в секундах.

Анализируя формулу, можно получить, что приближенно время действия избыточного давления вдвое меньше времени движения волны от места взрыва до данной точки.

При сравнительно небольших значениях времени  $t$  разрушения, производимые воздушной ударной волной, определяются удельным импульсом избыточного давления  $I$ .

Наблюдения и расчеты для тротила и других взрывчатых веществ нормальной мощности позволили установить зависимость:

$$I = 40 m^{2/3} / r, I = 40(U_1 / U)^{1/2}(m^{2/3} / r).$$

где  $I$  выражается в  $\text{кгс} \cdot \text{с/м}^2$ ,  $m$  – в килограммах,  $r$  – в метрах.  $U_1$  – удельная энергия взрывчатого вещества, взрыв которого произвел удельный импульс;  $U$  – удельная энергия тротила, равная  $400000 \text{ кг} \cdot \text{м/кг}$ .

Удельный импульс пропорционален скорости разлета взрывных газов, образующих воздушную ударную волну. Эта скорость, как было рассмотрено выше, пропорциональна квадратному корню из удельной энергии взрыва.

Приведенные формулы для расчета относятся к взрыву заряда в воздухе. Если заряд взрывается в иных условиях, то необходимо ввести поправки, исходя из тех же соображений, какие были учтены при расчетах избыточного давления.

Например, если заряд расположен на поверхности земли, то расчетное значение массы заряда должно быть удвоено. Поэтому для взрывчатых веществ нормальной мощности формула имеет вид:

$$I = 63 m^{2/3} / r.$$

Осколки взорвавшегося заряда, который заключен в металлическую оболочку или оболочку из другого достаточно прочного материала, получают значительные скорости и разлетаются на большие расстояния.

Начальная скорость разлета осколков зависит от соотношения массы заряда и оболочки и от удельной энергии взрывчатого вещества. Для взрывчатых веществ нормальной мощности (тротил) можно на основании данных опыта и теоретического расчета написать формулу:

$$v_2 = 2500[(I / (1 + m_1 / m) - a)^{0.5},$$

где  $v_2$  – начальная скорость разлета осколков, выраженная в метрах в секунду;  $m_1$  – масса оболочки,  $m$  – масса заряда взрывчатого вещества. Величина  $a$  зависит от прочности материала оболочки. Для стали  $a = 0,05$ , для менее прочных материалов можно считать  $a = 0,02$ .

Сопроотивление воздуха уменьшает скорость разлета осколков. Наибольшая дальность разлета для железной оболочки может быть принята равной  $10000d$ , где  $d$  – толщина оболочки заряда, которая при взрыве дробится и образует отдельные осколки. Это значит, что при толщине оболочки в 1 см дальность разлета будет около 100 м.

Разлетающиеся осколки оболочки заряда, а также осколки предметов, разрушенных действием взрыва, опасны как для человека, так и для различных предметов, окружающих место взрыва.

#### § 4.12. Взрывные процессы в воде

Взрыв в воде используют для штамповки изделий из металла. Но взрыв в воде имеет и совсем иное, гораздо более существенное значение. Действие взрыва на воду является примером действия силы на любую несжимаемую среду. Движение воды после взрыва позволяет изучить физические основы, необходимые для понимания особенностей взрыва в грунтах и горных породах. Кроме того, взрывник может столкнуться со взрывными работами, проводимыми под водой в грунте, скале, при разрушении бетона, металла и других материалов

Вследствие этого взрывные газы интенсивно оттесняют воду во все стороны от места взрыва и расширяются с большой скоростью. Это расширение похоже на начальные стадии расширения взрывных газов при взрыве в воздухе. Вода, окружающая место взрыва, оказывает значительно большее сопротивление газам, чем воздух. Это приводит к очень быстрому исчезновению направленного действия взрывных газов и торможению движения осколков оболочки, если заряд находится в оболочке.

Ударная волна в воде может рассматриваться исходя из тех же предпосылок, которые положены в основу изучения воздушных ударных волн. Можно считать, что вода представляет собой газ, чрезвычайно сильно сжатый молекулярными силами, т.е. с очень сильным притяжением молекул воды друг к другу. Это притяжение настолько уплотняет воду, как если бы она была сжата внешним давлением, примерно в 10000 раз превосходящим нормальное давление атмосферного воздуха. Так как различные внешние нагрузки почти не могут изменить плотность воды, то обычно она считается несжимаемой. Но при взрыве некоторое сжатие ее все же возникает и это сопровождается появлением в воде весьма высоких давлений за фронтом водяной ударной волны.

Обобщенную формулу Садовского для воды, учитывая, что давление  $P_0$  больше в 10000 раз, можно написать в виде:

$$\Delta P = 7(U_1/U) \cdot (m/r)^3 + 58(U_1/U)^{2/3} \cdot (1/r)^2 m^{2/3} + 391(U_1/U)^{1/3} \cdot (1/r) m^{1/3}.$$

Расчеты, производимые таким путем, сложны; на практике оказывается вполне достаточным применять и более простые способы, хотя они и не вполне точные при очень больших или очень малых давлениях, не имеющих практического значения.

Учитывая сказанное, на практике обычно применяют для расчета давления на фронте ударной волны в воде формулу американского ученого Коула:

$$\Delta P = 533(m^{1/3}/r)^{1,13}.$$

Оба способа расчета дают совпадающие практически результаты при значениях в интервале давлений 10 – 1000 кгс/см<sup>2</sup>.

Для заряда тротила массой 1 кг, взорванного в воде, расчеты  $\Delta P$  представлены в табл. 4.8. При рассмотрении действия взрыва в воде чрезвычайно большое значение имеет свободная поверхность. Когда

фронт водяной ударной волны доходит до свободной поверхности, дальнейшее распространение волны сжатия становится невозможным. Вода, находящаяся под действием огромного давления за фронтом ударной волны, получает возможность свободно двигаться в сторону слабо сопротивляющегося воздуха.

Таблица 4.8

Расчеты избыточного давления по формулам  
Садовского и Коула

Формула	Расстояние, м; избыточное давление, атм						
	0,53	1,06	2,12	4,24	8,5	17	39
Садовского	995	428	200	96	43	23	12
Коула	1095	502	229	105	48	22	11

При этом происходит следующее. Сначала наблюдается небольшой всплеск за счет быстрого расширения сильно сжатого поверхностного слоя воды. Далее начинается общий подъем всей массы воды, находящейся между ее поверхностью и газовым пузырем. В результате этого возникает столб воды (султан), поднимающийся на значительную высоту над местом взрыва.

### § 4.13. Взрывные процессы в твердых телах

Взрыв для дробления, рыхления и выброса пород применяют на основе практического опыта, и теоретических представлений. Взрывчатые вещества используются в горном и строительном деле для двух основных целей – для дробления и разрыхления крепких пород и для выброса или перемещения масс породы для образования определенных полостей (выемок) или дамб, плотин, перемычек, искусственных островов. В обоих случаях необходимо обеспечить передачу максимальной энергии взрыва окружающей среде. С этой целью взрывчатое вещество должно быть расположено, как правило, внутри массива той породы, на которую взрыв должен действовать. Для этой цели перед взрывом в породе необходимо пробурить шпур (скважину) определенного размера.

Подготовка скважины для размещения взрывчатого вещества является очень важным звеном во взрывных работах, на что затрачивается много сил и средств. Время для этой подготовки является основным временем, затрачиваемым на взрывные работы в горных породах. Форма и расположение скважин для размещения заряда ВВ должны удовлетворять не только требованиям,

вытекающим из физики взрыва, но также требованиям по обеспечению наиболее экономичного и удобного производства работ при подготовке взрыва.

При производстве взрывов малого масштаба в твердых породах почти единственным видом емкости, предназначенной для размещения взрывчатого вещества, является цилиндрический шпур (или скважина), выбуриваемый в породе. Объем шпура используется для размещения заряда, как правило, не полностью. Некоторая часть шпура, более близкая к выходу (к устью), после заряжания заполняется пробкой из грунта, называемой забойкой. Иногда оказывается целесообразным оставлять в шпуре пустые места, заполненные воздухом, так как такие полости способствуют эффективности действия взрыва, потому что создают возможность дополнительного перемещения породы. Более того, для усиления смещений породы и соответствующего увеличения разрушений породы бурят шпуры, которые оставляют при взрыве пустыми.

Существует также способ усиления действия взрыва при помощи устройства камер для размещения заряда большего объема по сравнению с объемом заряда. При этом взрывные газы передают энергию взрыва значительно большей поверхности породы, окружающей взрыв; давление существенно снижается, но масса породы, смещаемая взрывными газами, увеличивается. Снижается местное чрезмерное разрушение, дробление и нагревание породы, а также меньше энергии теряется вблизи заряда и за счет этого порода равномернее дробится и перемещается на более значительные расстояния от места взрыва. Эффективность действия взрыва на породу в целом увеличивается и это может оправдать затраты на устройство дополнительного объема в камере, где размещается заряд. Заряды могут располагаться в скважинах, пробуренных в породе на значительную глубину.

Взрыв, не вызывающий выброса породы, называют камуфлетом или камуфлетным взрывом. Образующуюся при таком взрыве полость называют камуфлетной полостью. Объем этой полости пропорционален энергии, выделяемой при взрыве. Так как эта энергия, в свою очередь, пропорциональна массе заряда, то объем полости должен быть пропорционален массе заряда и удельной энергии взрывчатого вещества.

Если обозначить радиус камуфлетной полости для одного килограмма тротила через  $R$ , то радиус полости при взрыве произвольного заряда  $BB$  равен:

$$R = km^{1/3}(U_1 / U),$$

где  $U_1$  – удельная энергия примененного при взрыве взрывчатого вещества;  $U$  – удельная энергия тротила;  $k$  – коэффициент равный 0,1 – 0,4 м/(кг)<sup>1/3</sup>.

Так как удельная энергия сравнительно мало изменяется при переходе от одних взрывчатых веществ к другим (в формуле эти величины стоят под знаком кубического корня, что еще более снижает влияние удельной энергии), то в большинстве случаев можно считать, что радиус камуфлетной полости зависит от массы заряда:

$$R = km^{1/3}.$$

Величина  $k$  зависит от прочности породы, в которой происходит взрыв.

Величина  $R$  может использоваться для оценки энергии, выделяемой при взрыве, но крупные камуфлетные полости трудно сохранить. Их верхняя часть не выдерживает горного давления и обрушивается под весом вышележащей породы, прочность которой нарушена при взрыве.

Волны, в которых при взрыве постепенно нарастает давление, называют обычно взрывными волнами. Величиной, определяющей действие взрывной волны в породе, является максимальное давление, создаваемое этой волной. Это давление проявляется в породе. Оно действует на площадку, которую можно мысленно выделить в породе, располагая эту площадку перпендикулярно к направлению распространения взрывной волны. Если такую площадку расположить иначе, тс давление окажется несколько меньшим. Давление в твердом теле называют напряжением (напряжением сжатия).

## Глава 5. Моделирование процессов горения и взрыва

### § 5.1. Классическая теория детонации

Попытки объяснить процесс взрыва предпринимались достаточно давно. Достаточно удачно это сделал известный ученый Берглю, предложивший физическую теорию взрывной волны, основные положения которой применяют для создания моделей взрывных процессов в настоящее время.

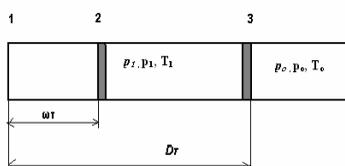


Рис. 5.1. Схема, используемая для вывода уравнений теории детонации

При взрыве газообразные продукты реакции до расширения имеют более высокую температуру, чем исходная сжатая смесь. Волна давления начинает распространяться по соседнему слою смеси, проходя по всему объему заряда, рис. 5.1. Скорость распространения такого превращения, называемого детонацией, значительно выше скорости горения, так как сообщение энергии новым, вступающим в реакцию слоям вещества, посредством ударного сжатия происходит намного быстрее, чем теплопередачей (при горении).

Современная теория детонационной волны (гидродинамическая теория детонации) рассматривает детонацию как движение скачка давления (ударной волны) по заряду, сопровождающееся химической реакцией, энергия которой поддерживает стационарное распространение ударной волны, компенсируя потери.

Предположим, что в трубе сечением  $S$ , заполненной газом плотностью  $\rho_0$  давлением  $p_0$  и температурой  $T_0$ , в момент времени  $\tau=0$  начал двигаться поршень со скоростью  $\omega$ , рис. 5.1. За время  $\tau$  поршень переместится на расстояние  $\omega\tau$ . Возникшая перед поршнем ударная волна распространяется по невозмущенному газу со скоростью  $D$  и к моменту  $\tau$  будет находиться в точке 3. Граница 3 отделяет сжатый газ с параметрами  $p_1$ ,  $\rho_1$ , и  $T_1$ , находящийся между поршнем и передним

фронтом ударной волны (на участке 2—3 трубы), от невозмущенного газа.

Определим, как будут изменяться параметры газа при прохождении ударной волны. Для этого воспользуемся законами сохранения массы, количества движения и энергии.

Применяя закон сохранения массы, отметим, что масса газа до и после сжатия ударной волной не изменяется. Масса несжатого газа равна  $\rho_0 D S \tau$ , после сжатия будет равна  $\rho_1 (D - \omega) S \tau$ , поэтому  $\rho_0 D S \tau = \rho_1 (D - \omega) S \tau$ ,  $\rho_0 D = \rho_1 (D - \omega)$ .

Из этого соотношения определим скорость поршня:

$$\omega = D \frac{\rho_1 - \rho_0}{\rho_1}.$$

Так как  $\rho = 1/V$ , где  $V$  — удельный объем (объем единицы массы), то, подставив в формулу соответствующие значения  $\rho_0$  и  $\rho_1$ , получим:

$$D/V_0 = (D - \omega)/V_1; \text{ или } \omega = D(V_0 - V_1)/V_0, D = \omega V_0/(V_0 - V_1).$$

Применим к исследуемой системе закон сохранения количества движения. По второму закону Ньютона импульс силы равен изменению количества движения. Начальная скорость движения газа равна нулю, следовательно, изменение количества движения равно  $\rho_0 D \omega S \tau$ . Приравнявая его к импульсу действующей силы  $(p_1 - p_0) S \tau$ , получим:

$$p_1 - p_0 = \rho_0 D \omega, \quad p_1 - p_0 = D \omega / V_0.$$

Проведем преобразования формул:

$$p_1 - p_0 = \frac{D^2}{V_0^2} (V_0 - V_1); \quad (\omega^2 = (p_1 - p_0)(V_0 - V_1)); \quad D^2 = V_0^2 \frac{p_1 - p_0}{V_0 - V_1}.$$

При рассмотрении детонационных волн значением  $p_0$ , которое мало по сравнению с  $p_1$ , можно пренебречь. Формула для скорости детонационной волны  $D$  позволяет рассчитывать давление на фронте детонационной волны, так как величины  $\rho_0$ ,  $D$  и  $\omega$  могут быть определены экспериментально.

Предположим, что система изолирована, так как процесс взрыва истекает за очень короткое время. В адиабатическом процессе работа,

произведенная над газом, должна быть равна изменению его полной энергии. Полная энергия равна сумме внутренней и кинетической. Обозначим через  $E_0$  и  $E_1$  начальную и конечную внутренние энергии единицы массы. Кинетическая энергия единицы массы будет  $\omega^2/2$ . Полное изменение энергии сжатого газа равно изменению внутренней и кинетической энергий  $\rho_0 D(E_1 - E_0 + \omega^2/2) S \tau$ , так как в начальный момент скорость движения газа  $\omega=0$ . Это изменение вызвано действием силы  $p_1 S$  на участке  $\omega t$ :

$$p_1 \omega S \tau = \rho_1 D(E_1 - E_0 + \omega^2/2) S \tau;$$

$$p_1 \omega = \rho_1 D(E_1 - E_0 + \omega^2/2).$$

Законы сохранения массы и количества движения одинаковы для ударной и детонационной волны, но при детонационном процессе выделяется дополнительная энергии  $q$ , равная удельной энергии взрыва. Для идеального газа к тепловой части внутренней энергии единицы массы  $E_0 = c_v T_0$  (где  $c_v$  — удельная теплоемкость при постоянном объеме) следует в случае детонационной волны добавлять  $q$ :  $E_0 = c_v T_0 + q$ . Для идеального газа внутренняя энергия единицы массы равна  $E = pV/(K-1)$ , а внутренняя энергия единицы объема —  $E_v = p/(K-1)$ .

Определим значения  $p$  в детонационной волне и, пренебрегая  $p_0$ , определить внутреннюю энергию единицы объема в детонационной волне  $E_{v_d}$ :  $E_{v_d} = \rho_0 D \omega / (K-1)$ .

Воспользовавшись приведенными выше уравнениями, можно получить уравнение:

$$E_1 - E_0 = \frac{p_1 + p_0}{2} (V_0 - V_1).$$

Для вещества со свойствами идеального газа удельная энергия может быть выражена функцией от  $p$  и  $V$ . Получим уравнение кривой, связывающей величины  $p$  и  $V$ , проходящей через точку  $p_0, V_0$ . Эта кривая называется ударной адиабатой или адиабатой Гюгоньо.

Для идеального газа выполняются соотношения:

$$E_0 = \frac{p_0 V_0}{K-1} \text{ и } E_1 = \frac{p_1 V_1}{K-1}.$$

Уравнение адиабаты Гюгоньо имеет вид:

$$\frac{V_0}{V_1} = \frac{p_1}{p_0} = \frac{(K+1)p_1 + (K-1)p_0}{(K-1)p_1 + (K+1)p_0}; \quad \frac{p_1}{p_0} = \frac{(K+1)p_1 - (K-1)p_0}{(K+1)p_0 - (K-1)p_1}$$

Адиабата Гюгоньо представляет собой геометрическое место точек, которые получаются из исходного состояния  $p_0$ ,  $V_0$  путем однократного сжатия среды ударными волнами разной интенсивности. При сжатии имеют место необратимые потери: чем оно сильнее, тем больше возрастает энтропия газа.

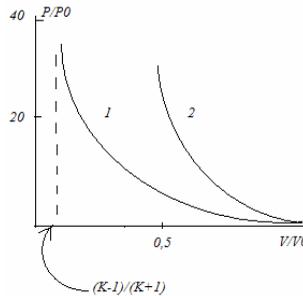


Рис. 5.2. Адиабаты Пуассона (1) и Гюгоньо (2)

В отличие от ударной адиабаты Гюгоньо при изменении состояния по адиабате Пуассона ( $pV^K = const$ ) процесс протекает при постоянной энтропии. Считая, что  $p_0$  мало по сравнению с  $p_1$ , можно получить следующие соотношения:

$$p_1 = \frac{2}{K+1} p_0 D^2; \quad \omega = \frac{2}{K+1} D.$$

Продольное увеличение плотности газа в сильной ударной волне определится соотношением:

$$p_1 / p_0 = (K+1)/(K-1)$$

На рис. 5.2 изображена ударная адиабата (2) и адиабата Пуассона (1) для двухатомных газов. Пунктирная прямая показывает предельное изменение плотности в сильных ударных волнах, достижимое при ударном сжатии.

Детонационная волна отличается от ударной тем, что в ней осуществляется химическая реакция, в ходе которой внутренняя энергия газов возрастает. В некоторых случаях можно принять, что скорость реакции обеспечивает практически мгновенное превращение вещества из одного состояния в другое. Допустим, что состояние вещества за счет сжатия ударной волной быстро изменится от  $p_0, V_0$  до  $p_1, V_1$ , рис. 5.3. Проведем прямую 3, соединяющую точки  $p_0, V_0$ ;  $p_1, V_1$ , рис. 5а. Чем круче прямая 3, тем больше скорость детонации, распространяющейся по веществу.

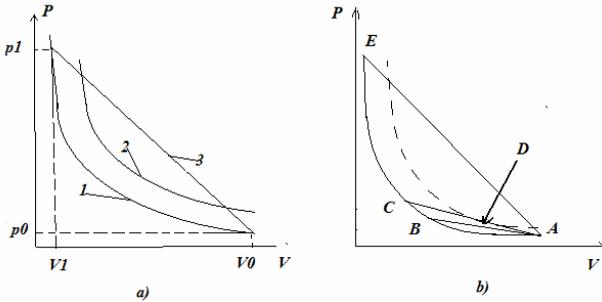


Рис. 5.3. Схемы, поясняющие детонационное превращение в веществе

В результате реакции, начавшейся в сжатых газах, выделится тепло и изменится их состав, а состояние вещества стянет описываться уже другой адиабатой (кривая 2).

Давления, удельные объемы и скорость детонации связаны между собой следующим соотношением:

$$D^2 = V_0^2 \frac{p_1 - p_0}{V_0 - V_1},$$

где  $(p_1 - p_0)/(V_0 - V_1)$  — тангенс угла наклона прямой 3.

В случае установившегося процесса детонации можно утверждать, что и другие промежуточные процессы, протекающие в веществе и сопровождающиеся выделением энергии, осуществляются со скоростью детонации, в противном случае процесс был бы неустойчив. В связи с этим все изменения состояния вещества в ходе химической реакции при стационарной детонации могут протекать только по прямой 3, по которой осуществляется переход с одной адиабаты на

другую. Эта прямая называется линией Михельсона. Ее формула имеет вид:

$$p_1 = p_0 + \frac{D^2}{V_0^2}(V_0 - V_1)$$

Чем круче прямая 3, тем больше скорость детонации, распространяющейся по веществу. В случае установившегося процесса детонации можно утверждать, что и другие промежуточные процессы, протекающие в веществе и сопровождающиеся выделением энергии, осуществляются со скоростью детонации, иначе процесс неустойчив. В связи с этим все изменения состояния вещества в ходе химической реакции при стационарной детонации могут протекать только по прямой 3, по которой осуществляется переход с одной адиабаты на другую. Эта прямая называется линией Михельсона. Ее формула имеет вид:

$$p_1 = p_0 + \frac{D^2}{V_0^2}(V_0 - V_1)$$

Устойчивой детонации будет отвечать линия Михельсона, являющаяся касательной (точку касания называют точкой Жуге) к ударной адиабате продуктов взрыва. Любая лежащая ниже прямой  $BDA$ , не попадает на ударную адиабату конечных продуктов взрыва. Относительно прямых, расположенных выше и являющихся секущими для адиабаты продуктов взрыва, прямая  $BDA$  отвечает минимальной скорости детонации. Экспериментально найдено и показано теоретически академиком Я. Б. Зельдович, что из возможных скоростей детонации осуществляется наименьшая, отвечающая переходу к адиабате продуктов взрыва по линии Михельсона в касательной к ней. Точка  $D$ , в которой завершается химическая реакция в детонационной волне, отвечает полному выделению тепла. Точки на участке прямой  $BD$  соответствуют промежуточным адиабатам, описывающим состояние продуктов взрыва с еще не завершившимися реакциями. Несмотря на значительное выделение тепла в ходе превращения  $BB$ , давление во фронте детонационной волны будет больше, чем в точке Жуге, так как за время реакции продукты взрыва расширятся.

Энтропия, достигающая в точке касания максимума, на бесконечно малых участках касательной, примыкающей к точке касания,

изменяется на бесконечно малую величину второго порядка. На этом участке ударная адиабата Гюгоньо совпадает с адиабатой Пуассона. Воспользовавшись указанным условием, можно показать, что скорость детонации  $D$  равна сумме скоростей движения продуктов взрыва  $\omega$  и местной скорости звука  $c$  в продуктах взрыва. В связи с этим на любых участках секущих, расположенных выше касательной, местная скорость звука будет больше величины  $D - \omega$  и волна разрежения, следующая за ударной волной, догонит и снизит давление во фронте детонационной волны. Этим объясняется факт снижения скорости детонации в заряде по мере удаления от точки инициирования в том случае, если взрыв вызывался инициатором, обладающим более высокой скоростью детонации, чем вещество основного заряда.

Законы сохранения массы, количества движения и энергии, уравнение состояния и уравнение, которое может быть составлено для точки касания адиабат Гюгоньо и Пуассона, дают необходимые уравнения для расчета параметров детонации при условии, что известны печальные параметры газа и теплота взрыва. Из этих уравнений получаем уравнение для скорости детонационной волны:

$$D = \sqrt{2(K^2 - 1)q},$$

где  $q$  — удельная теплота взрыва (на моль). Значение  $K$  ( $K$  - отношение теплоемкостей  $c_p/c_v$ ) для трехатомных газов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  составляет 1,28, двухатомных  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  — 1,4, одноатомных  $\text{Ar}$ ,  $\text{He}$  — 1,6.

Состав продуктов взрыва в детонационной волне сильно отличается от конечных, в том числе и в силу того, что они находятся в условиях больших температур и давлений. Это создает трудности при расчетах, поскольку значение  $K$  оказывается неизвестным. В качестве примера приведены несколько найденных экспериментально значений  $K$  для продуктов взрыва: тротила большой плотности - 1,23, насыпного тротила - 1,24, прессованного ТЭНа - 1,21, нитроглицерина - 1,19.

Из теории детонационной волны следует, что давление на фронте в два раза выше давления в веществе в момент завершения реакции (точка Жуге) и в четыре раза больше давления, которое возникло бы в веществе, если бы оно мгновенно превратилось в газы. Участок от момента ударного сжатия (фронта) до завершения реакции, характеризуемый высокими давлениями, называется химическим ликом. Его существование в настоящее время подтверждено экспериментально.

## § 5.2. Моделирование взрывных и детонационных процессов по теории переходного состояния

Одной из важных задач повышения безопасности технологии взрывов является снижение токсичных и вредных веществ, поступающих в окружающую природную среду, расчет параметров взрыва – скорости, давления на фронте детонационной волны. Так, регулирование кислородного баланса взрывчатых веществ позволяет снизить негативное воздействие вредных веществ на биосферу, но проблема безопасности взрывных технологий остается актуальной. Считают, что классическая теория детонации позволяет выполнить так называемый «чистый расчет» и рассчитать скорость и другие кинетические параметры детонационной волны с использованием только термодинамических характеристик исходного вещества и продуктов реакции на основе законов сохранения массы, импульса и энергии. Это положение можно считать дискуссионным по следующей причине. В уравнения термодинамики не входят важные параметры детонационных процессов – время, скорость. Поэтому модели, полученные в классической теории детонации, являются феноменологическими, так как в них входят экспериментальные характеристики процесса.

Моделируя процесс распада вещества в виде распространения фронта детонационной волны по веществу, проведем расчет константы скорости процесса по теории переходного состояния:

$$\kappa = \chi \frac{kT}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}}. \quad (1)$$

Отметим, что моделирование взрыва, детонации можно провести и для химических реакций, развитие которых происходит в небольших локальных объемах, которые получили название «горячих» точек.

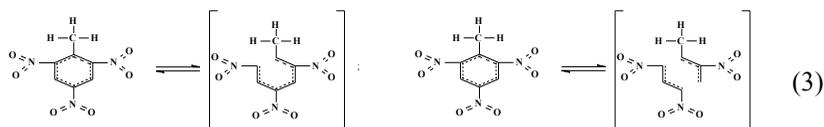
Основная проблема теории переходного состояния – определение структуры переходного комплекса, распад которого приводит к образованию продуктов реакции. Указанная задача решается путем определения времени жизни молекулы на фронте детонационной волны.

Выделяя фрагмент детонационной волны или «горячую точку» с линейными размерами  $a$  (ребро куба), получим скорость распространения детонационной волны по веществу:

$$v = \frac{1}{10\tau \sqrt[3]{d \frac{N_A}{M}}} \quad \tau = \frac{1}{N_0} \int_0^\infty t dN; \quad dN = \kappa N dt; \quad dN = \kappa N_0 e^{-\kappa t}; \quad \tau = \frac{1}{\kappa}. \quad (2)$$

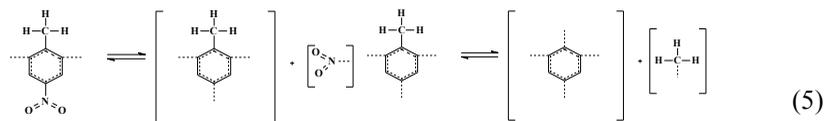
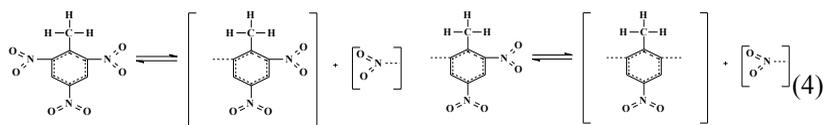
Здесь  $v$  – скорость детонационной волны, м/с;  $N_0$  – общее число молекул;  $\tau$ ,  $t$  – время жизни молекулы, текущее время, с;  $d$  – плотность вещества, кг/м<sup>3</sup>;  $M$  – молярная масса, г/моль;  $N_A$  – число Авогадро,  $6,022 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>.

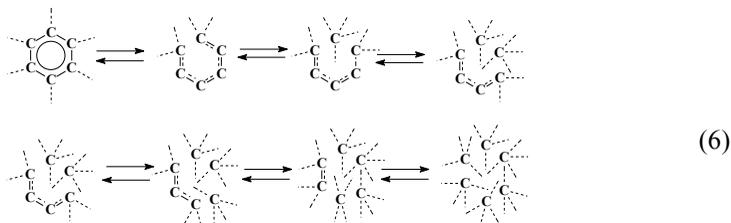
Если рассматривать структуры переходных комплексов, можно сделать вывод, что для молекулы 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ) образование продуктов реакции при детонации происходит путем последовательного разрыва химических связей, а не одновременно. Поясним это положение путем расчета константы скорости разрыва ароматической связи в бензольном кольце молекулы ТНТ, используя табл. 1. Составим формальные схемы разрыва одной и двух связей:



Определим (уравнение 1), что константа скорости разрыва одной ароматической связи молекулы ТНТ равна  $8,427 \cdot 10^{13}$  с<sup>-1</sup> (время процесса  $1,187 \cdot 10^{-14}$  с). Если предположить, что происходит одновременный разрыв двух ароматических связей, расчетное значение константы скорости равно  $1,70 \cdot 10^9$  с<sup>-1</sup> (время процесса  $5,88 \cdot 10^{-10}$  с). Сравнивая расчеты, можно отметить, что одновременный разрыв двух связей маловероятен – константа скорости разрыва двух связей на пять порядков меньше константы скорости разрыва одной связи. Поэтому разрыв связей в молекулах ВВ происходит через ряд последовательных стадий, сопровождающихся образованием переходных комплексов различной структуры.

Формальные схемы распада ТНТ представлены следующими уравнениями:





Таким образом, распад молекулы ТНТ можно представить в виде реакций, представленных схемами (5-6). Вначале происходят наиболее быстрые процессы – отрыв от бензольного кольца нитрогрупп, метильной группы – константы скоростей равны соответственно  $5,697 \cdot 10^{16}$ ;  $1,278 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$ . Далее происходит последовательный отрыв двух протонов  $5,697 \cdot 10^{16}$  (константа скорости  $9,626 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ ) и разрыв связей бензольного кольца (константа скорости разрыва одной связи  $8,427 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ ). Одновременно разрываются связи метильной и нитрогрупп.

Оценим время жизни молекулы ТНТ, учитывая наиболее медленные процессы:

$$\tau = 6 \cdot 1,187 \cdot 10^{-14} + 2 \cdot 2,062 \cdot 10^{-15} + 3 \cdot 1,755 \cdot 10^{-17} + 7,825 \cdot 10^{-17} = 7,458 \cdot 10^{-14} \text{ с.}$$

Проведем расчет скорости распространения детонационной волны ТНТ (уравнение 2) при температуре  $4000 \text{ К}$  (плотность  $1604 \text{ кг/м}^3$ ) –  $8178 \text{ м/с}$ .

При достаточно высоких температурах на фронте детонационной волны необходимо выделять лимитирующие стадии процесса – время движения частиц (атомов) до образования активированного комплекса и время распада связей. Без учета лимитирующих стадий распада молекул расчет дает завышенные значения скорости детонации ТНТ при температуре фронта детонационной волны  $4500 \text{ К}$  и выше ( $41 \cdot 10^9 \text{ м/с}$ ). Учитывая время движения частиц до образования активированного комплекса получим скорость детонационной волны ТНТ при  $4500 \text{ К}$ , равную  $8374 \text{ м/с}$ , табл. 1. Таким образом, при температурах  $4000$ –  $4500 \text{ К}$  происходят качественные и количественные изменения механизма детонации. В области более низких температур (менее  $4000 \text{ К}$ ) лимитирующая стадия процесса – время разрыва связей молекулы взрывчатого вещества. В области высоких температур ( $4500 \text{ К}$  и выше) наиболее медленная стадия – время движения атомов ВВ до образования активированного

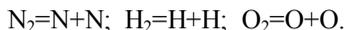
комплекса. Переходная область находится в области температур 4000-4500 К. В этой области время жизни связей сопоставимо с временем жизни частиц до образования переходного комплекса

Таблица 5.1

Параметры детонации 2,4,6-тринитротолуола

Наименование параметра	Энергетические и кинетические характеристики распада молекулы ТНТ				
	Энергия разрыва связи, кДж/моль	Энтропия разрыва связи, Дж/моль К	Расчетное время распада связей молекулы (с) при температуре T, К; скорость детонации, м/с		
			3500	4000	4500
Связь =C=C=, бензол	487,4	44,9	$9,63 \cdot 10^{-14}$	$1,19 \cdot 10^{-14}$	$2,33 \cdot 10^{-15}$
Связь N=O	435,0	43,4	$1,91 \cdot 10^{-14}$	$2,94 \cdot 10^{-15}$	$6,85 \cdot 10^{-16}$
Связь Ag-H	421,6	43,0	$1,26 \cdot 10^{-14}$	$2,06 \cdot 10^{-15}$	$5,05 \cdot 10^{-16}$
Связь C-H, метил	413,2	46,6	$6,13 \cdot 10^{-15}$	$1,04 \cdot 10^{-15}$	$2,61 \cdot 10^{-16}$
Связь Ag-CH <sub>3</sub>	332,0	47,8	$2,71 \cdot 10^{-14}$	$7,83 \cdot 10^{-17}$	$2,58 \cdot 10^{-17}$
Связь C-N	275,9	46,2	$5,75 \cdot 10^{-17}$	$1,76 \cdot 10^{-17}$	$6,99 \cdot 10^{-18}$
Время жизни молекулы			$6,17 \cdot 10^{-13}$	$7,46 \cdot 10^{-14}$	$1,50 \cdot 10^{-14}$
Скорость детонации			1000	8178	8374

Моделирование позволяет установить соответствие между молекулярной структурой взрывчатого вещества, условиями проведения процесса, скоростью распространения детонационной волны и составом продуктов взрыва. Так, по теории переходного состояния время жизни разрыва и образования связей кислорода, азота, водорода на фронте детонационной волны при температуре 4000 К составляет  $10^{-20} \dots 10^{-26}$  с. Формальные схемы процессов распада связей представим в следующем виде:

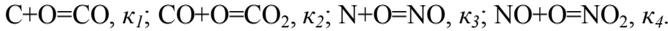


Анализируя формальные схемы образования связей, структуру активированного комплекса, отметим, что в отличие от распада взрывчатого вещества наиболее медленной – лимитирующей стадией образования оксидов углерода, азота является не время образования связи, а время пробега атомов до их столкновения между собой (отношение длины пробега атома к скорости движения):

$$\tau = \frac{M^{5/6}}{10 \cdot N_A^{5/6} \cdot \sqrt[3]{d \cdot N_A} \cdot \sqrt{3 \cdot k \cdot T}}$$

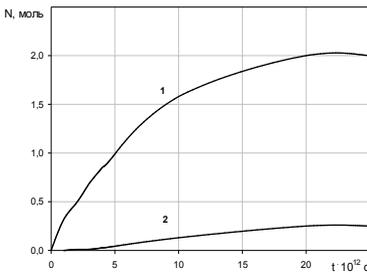
При средней длине свободного пробега  $(3 - 5) \cdot 10^{-10}$  м, скорости движения атомов порядка 9000 м/с, константу скорости образования продуктов детонации оценим в пределах от  $1,8 \cdot 10^{13}$  до  $3 \cdot 10^{13}$  с<sup>-1</sup>.

Константа скорости реакции с участием протонов существенно выше, так как протоны обладают большей подвижностью, поэтому формальные схемы, кинетика накопления и расходования продуктов реакции можно записать в следующем виде:

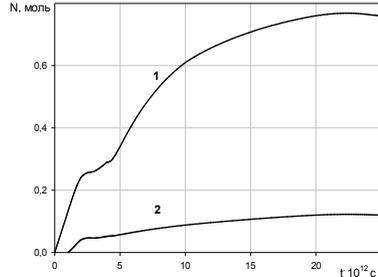


$$\left. \begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \kappa_1(7-x)(3,5-x-y-z-f), \\ \frac{dy}{dt} &= \kappa_2(x-y)(3,5-x-y-z-f), \\ \frac{dz}{dt} &= \kappa_3(3,5-z)(3,5-x-y-z-f), \\ \frac{df}{dt} &= \kappa_4(z-f)(3,5-x-y-z-f) \end{aligned} \right\}$$

Здесь  $x, y, z, f$  – соответственно количество моль CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, образовавшихся к моменту времени  $t$ ; 7 – количество атомов углерода в молекуле ТНТ; 3,5 – количество атомов кислорода, остающихся в системе после того, как во взаимодействие вступят все протоны с образованием воды;  $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3, \kappa_4$  – константы скоростей соответствующих реакций, с<sup>-1</sup>.



А)



В)

Рис. 5.4. А): 1, 2 – соответственно кинетика накопления оксида углерода (II) (CO), оксида углерода (IV) (CO<sub>2</sub>) на фронте детонационной волны при распаде ТНТ; В): 1, 2 – соответственно кинетика накопления оксида азота (II) (NO), оксида азота (IV) (NO<sub>2</sub>)

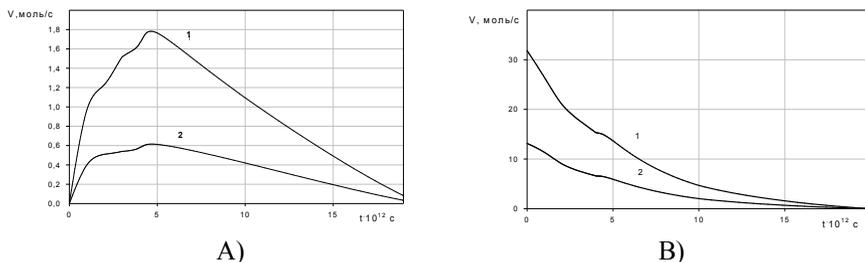


Рис. 5.5. А): 1, 2 – соответственно скорость образования оксида азота (II) (NO), оксида азота (IV) (NO<sub>2</sub>) на фронте детонационной волны при распаде ТНТ; В): 1, 2 – соответственно скорость образования оксида углерода (II) (CO), оксида углерода (IV) (CO<sub>2</sub>) при распаде ТНТ

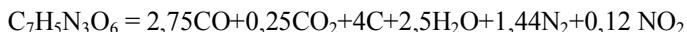
Так как скорость движения CO, NO, в 1,3 раза меньше скоростей движения атомов C, N, O, получим следующие соотношения:

$$k_1 \approx k_3 \approx 2,67 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}; \quad k_2 \approx k_4 \approx 2,05 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}.$$

Система дифференциальных уравнений достаточно просто решается численными методами, рис. 5.4, 5.5. Происходит накопление оксидов углерода, оксидов азота на фронте детонационной волны. Задержка на кривой накопления оксидов азота, вероятно, вызвана соотношением констант скоростей расходования и накопления оксида азота (II).

Скорость образования промежуточных продуктов оксидов азота проходит через максимум, что определено соотношением атомов азота и кислорода в молекуле ВВ. Отрицательный кислородный баланс ТНТ (-74%) способствует распаду оксида азота NO (теплоты образования оксидов азота NO, NO<sub>2</sub> равны соответственно +89,924; +33,873 кДж/моль) с образованием дополнительно 0,75 моль оксида углерода (II).

Не смотря на то, что в зависимости от условий взрыва ТНТ выделяется несколько сотен веществ, основные стадии процесса можно представить следующей формальной схемой:



Расчет энтальпии указанного процесса, выполненный по энергиям разрыва химических связей, соответствует энергии взрыва, равной 961,55 кДж/моль (4,285 МДж/кг), что близко к экспериментальным значениям, равным 4,1-4,3 МДж/кг.

По модели взрыва на основе теории переходного состояния можно сделать следующие выводы.

1. Моделирование детонационных процессов по теории активированного комплекса (переходного состояния) определяет маршруты процесса – разрыв связей в молекуле ТНТ происходит не одновременно, а последовательно с образованием промежуточных комплексов различной структуры.
2. Основным фактором, влияющим на скорость детонационного процесса, является температура на фронте детонационной волны. Как правило, температура на фронте детонационной волны ТНТ не превышает 3800 – 4000 К, поэтому расчетная скорость детонации вещества лежит в пределах от 7 000 – 8 000 м/с, что хорошо согласуется с экспериментальными значениями.
3. При температурах на фронте детонационной волны 4000 – 4500 К происходят качественные и количественные изменения механизма детонации. В области температур менее 4000 К лимитирующая стадия процесса – время разрыва связей молекулы взрывчатого вещества. Переходная область находится в области температур 4000-4500 К. В этой области время жизни связей сопоставимо с временем жизни частиц, образующихся после распада молекулы ВВ, до образования переходного комплекса
4. В области температур 4500 К и выше наиболее медленная стадия – время жизни атомов взрывчатого вещества до образования активированного комплекса.
5. Расчет констант скоростей различных маршрутов является основой для установления качественного и количественного состава продуктов взрыва. Скорость образования оксидов азота увеличивается, проходит через максимум и снижается до нуля. Скорость образования оксидов углерода в течение процесса распада снижается.

### § 5.3. Моделирование цепного ядерного процесса

Созданию моделей ядерных взрывов уделяют большое внимание. Исследования в этой области носят как научный, так и прикладной характер.

Для построения модели ядерного или термоядерного взрыва необходимо составить кинетическое уравнение – дифференциальное уравнение, связывающее скорость распада или синтеза ядер с параметрами процесса, такими как форма и размеры взрывного устройства, концентрацией реагирующих частиц, наличием оболочки,

количеством выделяющейся энергии, теплопроводностью системы, скоростью разлета осколков и многих других факторов.

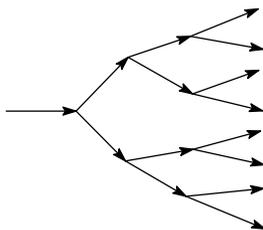


Рис. 5.6. Схема развития цепного критического процесса

В качестве примера можно рассмотреть модель взрыва, основанную на формальных законах кинетики. Для построения модели ядерного взрыва составим формальную схему процесса и применим к ней основной постулат формальной кинетики.

Предполагаем, что реакция протекает необратимо, нейтроны не покидают зону реакции (ядерное устройство окружено отражателями с коэффициентом полезного действия 100 %), продукты реакции не покидают зону реакции, в ядерном процессе образуются 2 нейтрона, рис. 5.6. Энергия быстрого нейтрона равна 1 МэВ.



Число частиц быстро увеличивается, вместо 1 нейтрона в реакции участвуют 2, 4, 8 нейтронов по истечении 1, 2, 3 циклов деления ядер.

В соответствии с формальной схемой кинетическое уравнение для скорости ядерной реакции  $v$  имеет вид:

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

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

$$-dN/dt \sim k(N_0 - (v_0/2)2^{t/t_0}) v_0 2^{t/t_0}.$$

Здесь  $N_0$  – начальная концентрация ядер урана, атом/м<sup>3</sup>;  $k$  – константа скорости взрыва, 1 / (атом·с);  $v_0$  – начальное количество нейтронов в объеме заряда, нейтрон/м<sup>3</sup>;  $t$  – время от начала взрыва, с;  $t_0$  – время

жизни нейтрона, равное  $5 \cdot 10^{-9}$  с; 2 – число нейтронов в формальной схеме цепного процесса.

Начальная концентрация ядер урана-235 равна:

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

где 19,04 – плотность урана, г/см<sup>3</sup>; 6,022 · 10<sup>23</sup> – число Авогадро; 10<sup>6</sup> – пересчетный коэффициент; 235 – атомная масса урана.

Начальное количество нейтронов  $v_0$  определим из уравнения для расчета активности распада ядер урана. Для этого проведем расчет количества распадов ядер урана за 1 секунду в 1 м<sup>3</sup> ( $A$ ), учитывая, что радиоактивный распад – необратимая реакция первого порядка:

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

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

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

Учитывая время жизни и количество образующихся нейтронов при распаде одного ядра (2 нейтрона), определим концентрацию нейтронов  $v_0$  в объеме заряда до взрывного процесса:

$$v_0 = 2 \cdot 1,524 \cdot 10^{12} \cdot 5 \cdot 10^{-9} = 1,524 \cdot 10^4 \text{ нейтронов/м}^3.$$

Расчетная мощность взрыва при распаде 1 кг урана равна  $2 \cdot 10^{14}$  МВт или  $2 \cdot 10^{20}$  Вт.

В реальных условиях время взрывного процесса будет несколько больше, так как в модели не учитывается наличие примесей, поглощающих нейтроны, разлет продуктов деления и потери нейтронов. Реальное время взрыва ядерного устройства может достигать микросекунды или нескольких микросекунд и зависит от его конструкции.

Оценку критической массы урана-235 проведем по времени жизни нейтрона. Скорость нейтронов (энергия 1 МэВ) равна  $\sim 10^7$  м/с. Время жизни нейтрона  $5 \cdot 10^{-9}$  с. Критический линейный размер ядерного устройства в виде сферы ( $2R = 1 \cdot 10^7 \cdot 5 \cdot 10^{-9}$ ) равен 0,05 м. Радиус взрывного устройства должен составлять не менее 2,5 см, что соответствует массе урана 1246 г.

Более точные расчеты, учитывающие пробег частиц в зависимости геометрических размеров заряда, скорости частицы, вероятности

захвата нейтрона ядром урана позволяют получить величину критической массы урана-235 0,9 – 1 кг. В промышленных и военных ядерных устройствах критическая масса зависит от чистоты урана-235 и может достигать нескольких десятков килограммов.

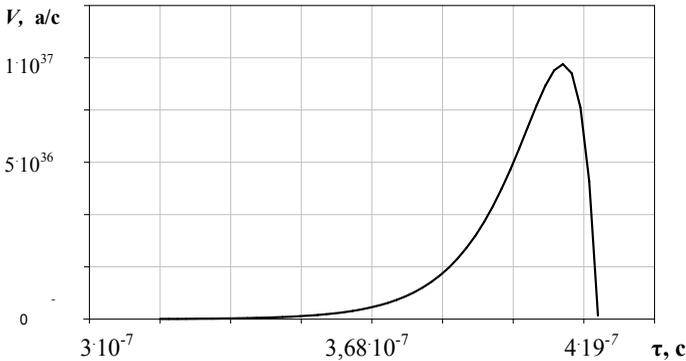


Рис. 5.7. Зависимость скорости «идеального» ядерного взрыва от времени

Константу скорости взрывного процесса определим из начальных условий. Так, в момент времени  $t = 0$   $N_0 \gg v_0$ , а скорость процесса равна величине, обратной времени жизни нейтрона, умноженной на их количество. Решая уравнение для скорости цепного процесса, получим константу скорости ядерного взрыва:

$$2 \cdot 10^8 \cdot 1,524 \cdot 10^4 = k \cdot 1,524 \cdot 10^4 \cdot 4,88 \cdot 10^{28}, k = 4,098 \cdot 10^{-21} \text{ 1/(с атом)}.$$

Кинетическое уравнение ядерного взрыва по предложенной модели имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} -dN/dt &\sim 4,098 \cdot 10^{-21} \cdot (4,88 \cdot 10^{28} - 7621 \cdot 10^4 \cdot 2^{t/t_0}) \cdot 1,524 \cdot 10^4 \cdot 2^{t/t_0} \\ -dN/dt &\sim 6,245 \cdot 10^{-17} \cdot (4,88 \cdot 10^{28} - 7621 \cdot 10^4 \cdot 2^{t/t_0}) \cdot 2^{t/t_0} \\ t/t_0 &= 200000000 \cdot t. \end{aligned}$$

На основе кинетического уравнения можно приближенно выполнить оценки взрывного процесса.

Время течения взрыва до полного израсходования урана-235 определим из условия  $-dN/dt = 0$ . Согласно кинетическому уравнению, время взрывного процесса зависит от концентрации атомов урана, начальной концентрации нейтронов в объеме, времени жизни нейтрона, которое составляет  $4,12 \cdot 10^{-7}$  с. Следует обратить

внимание, что в данной модели время взрывного процесса зависит от количества взятого урана, так как начальное количество частиц  $N_0$  различно.

Интегрируя кинетическое уравнение, получим приближенную формулу для определения количества атомов урана ( $x$ ), распавшихся к моменту времени  $t$ :

$$dx/dt = k \cdot (N_0 - 0,5 \cdot x) \cdot x; k = (1/N_0 \cdot t) \ln [x \cdot (2N_0 - v_0) / v_0(2N_0 - x)];$$

$$x \sim v_0 \cdot e^{200\,000\,000t}.$$

На начальной стадии после периода индукции количество урана, вступившего в реакцию, скорость процесса нарастают по экспоненциальному закону, рис. 5.7.

На рис. 5.7 по оси  $Y$  представлена зависимость скорости ядерного взрыва от времени (атом/с). В течение 360 – 370 наносекунд наблюдается период индукции, во время которого происходит накопление нейтронов. Быстрый рост скорости ядерного процесса происходит в течение 30 – 40 наносекунд и достигает величины, равной  $4,8 \cdot 10^{36}$  атомов в секунду. За время 400 – 415 наносекунд взрывной процесс полностью завершается, а его скорость его становится равной нулю.

Как указывалось ранее, в модели рассмотрено идеализированное взрывное устройство, котором использовали ядерное ВВ с содержанием основного вещества 100 %. Предполагали, что система замкнута, потеря частиц в процессе отсутствует. В реальных условиях нейтроны покидают зону реакции, происходит расширение вещества, его нагрев, испарение, ионизация. Эти процессы приводят к тому, что активности взаимодействующих компонентов меняются, а время реакции реального взрыва увеличивается, поэтому в реальных ядерных взрывных устройствах коэффициент использования ядерного вещества всегда меньше 100 %.

## 5.4. Тепловой взрыв

Протекание экзотермической химической реакции в любой изолированной (замкнутой) системе должно привести к взрыву.

Рассмотрим предельный случай – адиабатическую (теплоизолированную) систему, в которой протекает экзотермическая химическая реакция. Скорость реакции описывается кинетическим уравнением

$$u = \frac{dC}{dt} = A \cdot C_1^{v_1} \cdot C_2^{v_2} \cdot \dots \cdot C_n^{v_n} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

где  $C_1, C_2$  – концентрации реагирующих веществ;  $A, E$  – предэкспоненциальный множитель, энергия активации Дж/моль;  $T$  – температура, К;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/моль град.

Введем обозначение:  $q$  – энтальпия реакции на один моль продукта, образующегося в ходе реакции. Поскольку система изолирована и занимает постоянный объем, скорость изменения температуры  $T$  в системе определяется уравнением:

$$\rho \cdot c_v \frac{dT}{dt} = q \frac{dC}{dt},$$

где  $c_v$  – удельная теплоемкость при постоянном объеме, Дж/моль град;  $\rho$  – плотность смеси, кг/м<sup>3</sup>.

Так как энтальпия реакции больше теплосодержания исходных веществ (начальной энергии системы), протекание экзотермической реакции в изолированной системе приводит к повышению температуры при незначительном сгорании вещества.

Уравнение, описывающее нарастание температуры можно представить в виде:

$$\frac{dT}{dt} = \lambda \exp\left(-\frac{E}{R_0 T}\right), \quad \lambda = \frac{q}{\rho \cdot c_v} A \cdot C_1^{v_1} \cdot C_2^{v_2} \cdot \dots \cdot C_n^{v_n} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right).$$

Интегрируя уравнение с учетом начального условия  $T(t=0) = T_0$ , получим следующее соотношение:

$$\lambda t = \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{E}{R_0 T}\right) dT, \quad \frac{t}{\beta} = 1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^2, \quad \beta = \frac{R T_0^2}{E \lambda} \exp\left(\frac{E}{R T_0}\right) = const.$$

Результаты расчетов, приведенные на рис. 5.8, показывают, что с ростом времени температура возрастает до момента времени  $t/\beta = 1$ , а затем рост температуры ускоряется. Это явление называется тепловым взрывом. Промежуток времени  $t_e = \beta$  называется периодом индукции (временем задержки воспламенения) теплового взрыва в теплоизолированной системе с экзотермической реакцией:

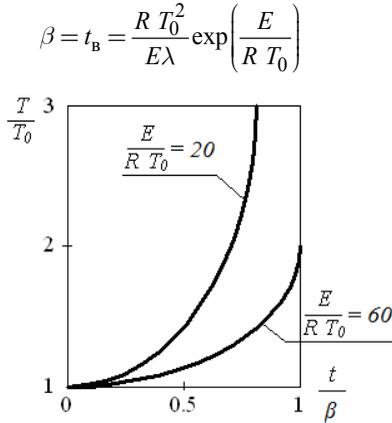


Рис. 5.8. Зависимость температуры от времени для разных значений параметра  $E/(RT_0)$

С увеличением начальной температуры  $T_0$  время задержки воспламенения (период индукции)  $t_e$  снижается.

В реальных системах всегда происходят потери теплоты за счет теплопроводности через стенки, конвекции, излучения. При этом экзотермическая реакция будет либо ускоряться, приводя к взрыву, либо протекать с постоянной скоростью при постоянной температуре  $T = const$ , определяемой тепловым балансом системы. Так протекают экзотермические реакции горения в газовых печах, котельных топках и других теплотехнических агрегатах.

При наличии тепловых потерь уравнение примет вид:

$$\rho c_V \frac{dT}{dt} = q \frac{dC}{dt} - \frac{S}{V} \alpha (T - T_c),$$

где  $V$  – объем реактора;  $S$  – площадь поверхности стенок реактора;  $T_c$  – температура стенок реактора;  $\alpha$  – коэффициент теплопередачи.

Первое слагаемое в правой части уравнения определяет скорость выделения тепла в системе за счет химической реакции. Второе слагаемое – скорость отвода тепла за счет теплопроводности стенок, которая линейно зависит от температуры реагирующей смеси. Скорость притока тепла растет по степенному закону с ростом начальной концентрации компонентов и экспоненциально с ростом температуры  $T$  в соответствии с законом Аррениуса, рис. 5.9.

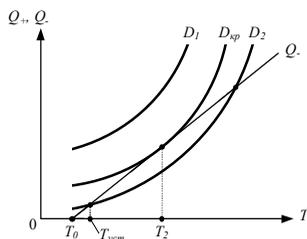


Рис. 5.9. Влияние температуры на скорость выделения тепла и скорость тепловых потерь

Из анализа приведенных графиков, следует, что при  $D=D_1$ , кривые  $Q_+$ ,  $Q$  не имеют точек пересечения; при  $D=D_{sp}$ , кривые  $Q_+$ ,  $Q$  имеют одну точку касания; при  $D=D_2$ , кривые  $Q_+$ ,  $Q$  имеют две точки пересечения.

В первом случае ( $D=D_1$ ) скорость тепловыделения всегда превышает скорость тепловых потерь, и в системе обязательно произойдет тепловой взрыв, так как температура смеси будет неограниченно возрастать.

Второй случай ( $D=D_{sp}$ ), когда имеет место касание кривых тепловыделения и тепловых потерь, определяет максимальное значение концентрации реагентов (параметра  $D$ ), при котором скорость выделения тепла равна скорости тепловых потерь.

Все остальные кривые  $Q_+$  для более низких значений концентрации реагентов пересекают кривую  $Q$  дважды. Причем, устойчивому состоянию системы отвечает только нижняя точка с более низкой температурой  $T_{ycm}$ .

Таким образом, если концентрация реагентов не превышает определенного критического для данной системы значения, то температура реагирующей смеси в реакторе будет постоянной  $T=T_{ycm}=const$ , причем  $T_{ycm} > T_c$ . При выполнении этого условия после некоторого переходного периода в химическом реакторе устанавливается стационарный режим, при котором скорость экзотермической реакции будет иметь постоянное значение  $u = const$ .

На рис. 5.10 приведены три режима работы реактора в виде зависимости температуры от времени  $T = f(t)$ .

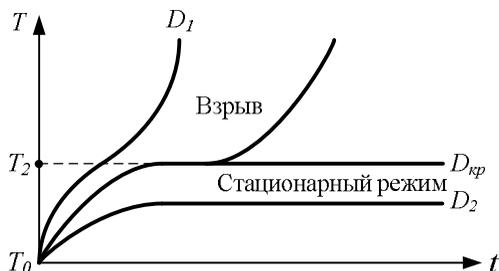


Рис. 5.10. Стационарный и взрывной режимы работы реактора

Температура  $T_2$  соответствует максимальной температуре в реакторе, при которой возможно устойчивое протекание химической реакции (при заданных значениях  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $T_c$ ). Можно показать, что величина  $T_2$  определяется формулой:

$$T_2 = T_0 \left( 1 + \frac{RT_0}{E} \right).$$

Температура  $T_2$  связана с параметрами работы реактора, а уравнение позволяет определить взрывобезопасность каждого реактора.

## 5.6. Распространение пламени в газах

Скорость распространения пламени при горении твердых, жидких и газообразных веществ представляет практический интерес в плане предупреждения пожаров и взрывов. Рассмотрим скорость распространения пламени в смесях горючих газов и паров с воздухом. Зная скорость, можно определить безопасные скорости газозоудушного потока в трубопроводе, шахте, вентиляционной установке и других взрывоопасных системах.

Если смесь поджечь с одного конца трубки, то узкий фронт пламени будет распространяться вдоль трубки, отделяя продукты горения (позади фронта пламени) от свежей горючей смеси. Фронт пламени имеет вид колпачка или конуса, обращенного выпуклой частью в сторону движения пламени, рис. 5.11. Фронт пламени представляет собой тонкий газовый слой шириной ( $10^{-4}$ – $10^{-6}$ ) м. В этом слое, который называется зоной горения, протекают химические реакции горения. Температура фронта пламени в зависимости от состава смеси составляет  $T = (1500 \div 3000)$  К. Выделяющаяся теплота горения

расходуется на нагрев продуктов сгорания свежей горючей смеси и стенок трубки за счет процессов теплопроводности и излучения.

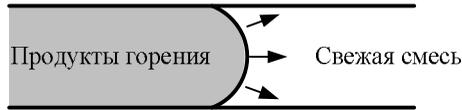


Рис. 5.11. Схема распространения фронта пламени в трубке

При движении фронта пламени в трубке в горючей смеси возникают волны сжатия, которые создают вихревые движения. Завихрения газов искривляют фронт пламени, не изменяя его толщины и характера протекающих в нем процессов. На единице поверхности фронта пламени всегда сгорает одно и то же количество вещества в единицу времени  $u_m, \text{кг} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$ . Величина  $u_m$  является постоянной для каждой горючей смеси и называется массовой скоростью горения. Зная площадь фронта пламени  $S$ , можно рассчитать массу  $M$ , сгораемого во всем фронте горения в единицу времени:

$$M = u_m \cdot S \cdot$$

Каждый элемент фронта пламени  $dS$  перемещается относительно свежей смеси всегда по направлению нормали к фронту пламени в данной точке, а скорость этого перемещения равна:

$$u_n = \frac{u_m}{\rho},$$

где  $\rho$  – плотность свежей горючей смеси.

Величина  $u_n$  называется нормальной скоростью распространения пламени и имеет размерность м/с и является постоянной величиной процесса горения данной смеси, не зависит от гидродинамических условий процесса горения. Нормальная скорость распространения пламени всегда меньше наблюдаемой скорости  $u$ , то есть скорости перемещения фронта горения относительно стенок трубки:

$$u_n < u.$$

Если фронт пламени плоский и направлен перпендикулярно оси трубки, то в этом случае наблюдаемая и нормальная скорость распространения пламени будут одинаковы

$$u_n = u.$$

Площадь выпуклого фронта пламени  $S_{вып}$  всегда больше площади плоского фронта  $S_{пл}$ :

$$\frac{u}{u_n} = \frac{S_{вып}}{S_{пл}} > 1, \quad u_n = const \cdot T^2.$$

Нормальная скорость распространения пламени  $u_n$  для каждой горючей смеси зависит от примеси инертных газов, температуры смеси, влажности и других факторов. Предварительный подогрев горючего газа увеличивает скорость распространения пламени. Скорость распространения пламени  $u_n$  пропорциональна квадрату абсолютной температуры смеси.

Скорость распространения пламени возрастает с увеличением температуры смеси. На скорость распространения пламени влияет теплоемкость инертного газа. Чем больше теплоемкость инертного газа, тем больше он снижает температуру горения и тем сильнее уменьшает скорость распространения пламени. Так, если смесь метана с воздухом разбавить углекислым газом, то скорость распространения пламени может уменьшиться в 2-3 раза.

На скорость распространения пламени в газах оказывает большое влияние влага, содержащаяся в смеси, наличие сажевых частиц и примеси инертных газов.

#### **§ 5.4. Модель расчета концентрационных пределов распространения пламени**

Рассмотрим схему распространения пламени в адиабатических условиях, рис. 5.10. Предположим, в объеме сосуда возникает локальный участок с температурой, при которой происходит устойчивое распространение пламени по объему сосуда. Как правило, эта температура не должна быть ниже температуры потухания горючего вещества, равной для большинства углеводородов 1200 – 1500 К. Следовательно, в условиях устойчивого распространения

пламени по объему на фронте пламени должна поддерживаться температура не менее 1200 – 1500 К.

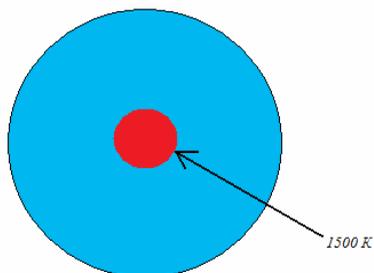


Рис. 5.10. Схема распространения пламени по объему газа

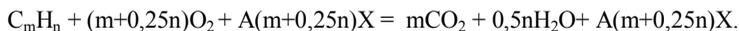
Если в системе объемом  $1 \text{ м}^3$  находится  $a$  объемов горючего и  $b$  объемов смеси кислорода и инертного разбавителя, запишем соотношение:  $a+b=1$ . Алгоритм расчета концентрационных пределов воспламенения (КПВ) или концентрационных пределов распространения пламени – верхнего и нижнего (НКПРП, ВКПРП) выглядит следующим образом, рис. 5.11.



Рис.5.11. Алгоритм расчета КПРП

Реализуем алгоритм расчета и проведем расчет НКПРП. Суть расчета заключается в том, что на основе формальной схемы процесса горения определяют все вещества – состав продуктов реакции. Зная количество выделяющейся теплоты, теплоемкости продуктов реакции составляют тепловой баланс нагрева продуктов реакции до температуры 1500 К.

1. Запишем формальную схему процесса горения углеводорода  $C_mH_n$  в присутствии инертного разбавителя, не участвующего в процессе горения в условиях избытка окислителя:



Здесь  $m, n$  – количество атомов углерода, водорода в молекуле горючего вещества,  $X$  – инертный разбавитель (в частном случае это может быть азот);  $A$  – число молей инертного разбавителя, приходящего на 1 моль кислорода (для воздуха  $A = 3,76$ ).

2. Составим уравнение теплового баланса. При определении нижнего концентрационного предела распространения пламени уравнение теплового баланса (горючее вещество в недостатке) имеет следующий вид:

$$\frac{a \cdot \Delta H}{\Delta T} = \left[ amC_p^{CO_2} + 0,5anC_p^{H_2O} + C_p^{O_2} \frac{1}{1+A} - a(m+0,25n + \frac{1}{1+A})C_p^{O_2} + C_p^X \frac{A}{1+A} - C_p^X \frac{aA}{1+A} \right].$$

Здесь  $\Delta H$  – низшая теплота сгорания углеводорода в соответствии с формальной схемой,  $\Delta T$  – разница между температурой потухания пламени и начальной температурой газовой смеси (1200 К).

3. Из уравнения теплового баланса определим нижний концентрационный предел распространения пламени (об. %):

$$a = \frac{\left( C_p^X \frac{A}{1+A} + C_p^{O_2} \frac{1}{1+A} \right) 100}{\frac{|\Delta H^{CO_2}|}{\Delta T} - mC_p^{CO_2} - 0,5nC_p^{H_2O} + (m+0,25n + \frac{1}{1+A})C_p^{O_2} + C_p^X \frac{A}{1+A}}.$$

Анализируя уравнение, отметим, что в случае применения флегматизатора с теплоемкостью, близкой к теплоемкости окислителя, нижний концентрационный предел распространения пламени практически не зависит от концентрации флегматизатора:

$$C_p^X \approx C_p^{O_2}; \quad a = \frac{100 \cdot C_p^{O_2}}{\frac{|\Delta H|}{\Delta T} - mC_p^{CO_2} - 0,5nC_p^{H_2O} + (m+0,25n+1)C_p^{O_2}}.$$

В табл. 5.2 представлены экспериментальные значения нижних концентрационных пределов распространения пламени паров углеводородов в атмосфере кислорода и воздуха. Так как теплоемкости кислорода и азота близки (34, 32 Дж/мольград при

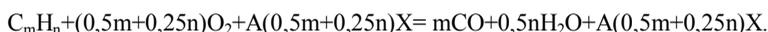
$T=1500\text{ K}$ ), то значения НКПР отличаются незначительно как для кислорода, так и для смеси кислорода с азотом – воздуха.

Таблица 5.2

Расчеты концентрационных пределов распространения пламени в адиабатических условиях. Экспериментальные значения

Вещество	Расчетные значения КПВ, % (об.). Кислород/воздух		Экспериментальные значения КПВ, % (об.). Кислород/воздух	
	Нижний	Верхний	Нижний	Верхний
Метан	5,3/5,3	66/20	5,1/5,28	61/14,1
Этан	2,3/2,4	69/19	3,0/2,9	66/15
Пропан	1,8/1,9	59/11	2,3/2,3	55/9,4
<i>n</i> -Бутан	1,4/1,5	53/10	1,8/1,8	49,9/1
<i>n</i> -Пентан	1,1/1,2	48/8,5	1,47/1,47	45/7,7

Для расчета верхнего концентрационного предела распространения пламени формальная схема процесса отображается следующим образом:



Предполагаем, что при недостатке окислителя процесс горения сопровождается образованием оксида углерода (II). Запишем уравнение теплового баланса и проведем расчет верхнего концентрационного предела распространения пламени по формуле:

$$a = \left[ 1 - \frac{C_p^{C_m H_n} (1 + A)(0,5m + 0,25n)}{\frac{\Delta H^{CO}}{\Delta T} - mC_p^{CO} - 0,5nC_p^{H_2O} - A(0,5m + 0,25n)C_p^X + (1 + A)(0,5m + 0,25n)C_p^{C_m H_n}} \right] \cdot 100.$$

В табл. 5.2 представлены результаты расчетов верхнего и нижнего концентрационных пределов распространения пламени. Наблюдали удовлетворительную точность вычислений, что позволяет высказать предположение об адекватности рассматриваемой модели. Расхождение расчета и эксперимента может быть вызвано несколькими причинами. Во-первых, расчет проведен для адиабатических условий при отсутствии тепловых потерь в системе. Во вторых, в формальной схеме процесса не учтены все продукты реакции. Так, вероятно, что при недостатке окислителя в системе происходит образование оксида углерода (II), а также образуется

оксид углерода (IV), что не учитывается в формальной схеме течения реакции.

В расчетах концентрационных пределов распространения пламени полезно знать термодинамические свойства алканов и реакций их горения, табл. 5.3.

Таблица 5.3

Термодинамические свойства алканов и реакций их горения

№	Вещество	$\Delta H_{298}^{обр}$ , кДж/моль	$\Delta H_{298}^{гор}(CO_2, H_2O)$ МДж/моль	$\Delta H_{298}^{гор}(CO, H_2O)$ МДж/моль	$C_p^{298} / C_p^{1500}$ Дж/моль К
1	Метан	-74,85	-0,802	-0,5193	35,8/65
2	Этан	-84,67	-1,576	-0,8617	52,7/110
3	Пропан	-103,9	-2,044	-1,193	73,5/157
4	<i>n</i> -Бутан	-124,7	-2,657	-1,526	97,8/204
5	<i>n</i> -Пентан	-146,4	3,272	-1,857	122,6/251

Применяя различные методы моделирования, используя термодинамические свойства горючего вещества и окислителя, возможно создать адекватную модель расчета концентрационных пределов распространения пламени.

## Библиографический список

1. Семенов Н.Н. Теория горения // Наука и жизнь. – № 8-9. – 1940. – с. 3-12.
2. Кумагаи С. Горение. Перевод с японского С.К. Орджоникидзе, Б.С. Ермолаева. – 1979. – 256 с.
3. Семенов Н. Н., О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, М. Химия. – 1954. – 189 с.
4. Чугаев Л. А., Открытие кислорода и теория горения в связи с философскими учениями древнего мира. Избр. Труды. Т. 3. - М.: Наука. – 1962. – С. 94-350.
5. Козлов В.С., Хореев И.Е. Физика горения и взрыва: учебное пособие. Томск: Томский государственный университет. – 2008. – 77. с
6. Бехли Е.Ю., Соловьянов А.А. Методы изучения быстрых реакций в растворах. – М.: Знание, 1976. – 59 с.
7. Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика: Пер. с англ. — М.: Мир, 1985. — 264 с.
8. Трое Ю., Вагнер Х. Физическая химия быстрых реакций, пер. с англ., М., 1976. - с. 13-18.
9. Полак Л. С., Неравновесная химическая кинетика и ее применение, - М., 1979. – 217 с.
10. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Химия. – 1975. – 584 с.
11. Андросов А.С., Салеев В.П. Примеры и задачи по курсу «Теория горения и взрыва»: Учеб. Пособие. – М.: Академия ГПС МЧС России, 2008. – 80 с.
12. Абдурагимов И.М., Андросов А.С., Исаева Л.К., Крылов Е.В. Процессы горения. – М.: ВИПТШ, 1984. – 268 с.
13. Демидов П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П. Горение и свойства горючих веществ. – М.: Химия, 1973. – 272 с.
14. Демидов П.Г., Саушев В.С. Горение и свойства горючих веществ. – М.: ВИПТШ МВД СССР, 1975. – 278 с.
15. Покровский Г.И. Взрыв. Изд. 4, перераб. и доп. – М.: Недра. – 1980. – 190 с.
16. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. Изд 2. М.: Высш. Школа. – 1969. – 432 с.
17. Штеттбахер А. Пороха и взрывчатые вещества. ОНТИ: М.. – 1936. – 104 с.
18. Вовк А.А. Угрошение взрыва. Киев: Наукова Думка. – 1979. – 176 с.

19. Кузнецов Н.М. Термодинамические функции и ударные адиабаты воздуха при высоких температурах. М.: Машиностроение. – 1965. – 464 с.
20. Андреев К.К., Беляев Л.Ф.. Теория взрывчатых веществ. М.: Оборонгиз. – 1960. – 574 с.
21. Уокер Ф.Е. Сравнение классической и современной теории детонации // Химическая физика. – Т. 14. – № 12. – 1995. – С. 47–67.
22. Поздняков А.В. Вычисление скорости детонации // Физика горения и взрыва. – Т. 38. – № 3. – 2002. – С. 96–105.
23. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука. – 1980.
24. Бесчастнов М.В. Аварии в химических производствах и меры их предупреждения. М.: Химия. – 1991. – 445 с.
25. Бесчастнов М. В. Промышленные взрывы. Оценка и предупреждение. М., Химия. – 1991. – 387 с.
26. Орлова Е.Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. – Л.: Химия. – 1981. – С. 227–244.
27. ГОСТ 12.1.044-89. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов номенклатура показателей и методы их определения.
28. Терещнев В.В., Артемьев Н.С. Корольченко В.А. и др. Противопожарная защита и тушение пожаров. Промышленные здания и сооружения. Уч. пособие. Кн.2. М.: Пожнаука. – 2006. – 202 с.
29. Лопанов, А. Н. Взрывы и взрывчатые вещества: монография / А. Н. Лопанов; БГТУ им. В. Г. Шухова. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В. Г. Шухова, 2008. – 516 с.
30. Марков В.Ф., Маскаева Л.И., Миронов М.П., Пазникова С.Н. Физико-химические основы развития и тушения пожаров. Учебное пособие для курсантов, студентов и слушателей образовательных учреждений МЧС России /под Ред. В.Ф. Маркова. Екатеринбург: УрО РАН. – 2009. – 274 с.

## Приложение 1

## ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Величина	Единица измерения в СИ	Связь с другими единицами
Масса	килограмм (кг)	$1 \text{ кг} = 10^3 \text{ г} = 10^6 \text{ мг}$
Длина	метр (м)	$1 \text{ м} = 10^2 \text{ см} = 10^9 \text{ нм} = 10^{10} \text{ \AA}$
Площадь	метр <sup>2</sup> (м <sup>2</sup> )	$1 \text{ м}^2 = 10^4 \text{ см}^2$
Объем	метр <sup>3</sup> (м <sup>3</sup> )	$1 \text{ м}^3 = 10^3 \text{ л} = 10^6 \text{ см}^3$
Давление	паскаль (Па)	$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па} = 0,987 \text{ атм} = 750 \text{ Торр};$ $= 101325 \text{ Па} = 760 \text{ Торр};$ $1 \text{ Торр} = 1 \text{ мм рт. ст.} = 133,32 \text{ Па}$
Энергия	джоуль (Дж)	$1 \text{ Дж} = 0,2390 \text{ кал} = 10^{-3} \text{ кДж}$ $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$ <i>Спектроскопические единицы:</i> $1 \text{ эВ} = 8065,5 \text{ см}^{-1} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} =$ $= 96485 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 23060 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$ $1 \text{ см}^{-1} = 1,2398 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} = 1,9864 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} =$ $11,963 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 2,8591 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$

## Приложение 2

## ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ

Величина	Символ	Значение	Размерность
Скорость света в вакууме	$c$	299792458	м*с <sup>-1</sup>
Постоянная Планка	$h$	$6,626075 \cdot 10^{-34}$	Дж*с
Элементарный заряд	$e$	$1,602177 \cdot 10^{-19}$	Кл
Постоянная Авогадро	$N_A$	$6,022137 \cdot 10^{23}$	моль <sup>-1</sup>
Постоянная Больцмана	$k$	$1,380658 \cdot 10^{-23}$	Дж*К <sup>-1</sup>
Газовая постоянная	$R$	8,314510 1,987216 0,082058	Дж*К <sup>-1</sup> *моль <sup>-1</sup> кал*моль <sup>-1</sup> *К <sup>-1</sup> л*атм*К <sup>-1</sup> *моль <sup>-1</sup>
Постоянная Фарадея	$F$	96485,31	Кл*моль <sup>-1</sup>
Ускорение свободного падения	$g$	9,80665	м*с <sup>-2</sup>

## Приложение 3

## ПОСТОЯННЫЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Газ	$a$ , $\text{л}^2 \cdot \text{бар} \cdot \text{моль}^{-2}$	$b$ , $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	Газ	$a$ , $\text{л}^2 \cdot \text{бар} \cdot \text{моль}^{-2}$	$b$ , $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
He	0,03457	23,70	NO	1,358	27,89
Ne	0,2135	17,09	NO <sub>2</sub>	5,354	44,24
Ar	1,363	32,19	H <sub>2</sub> O	5,536	30,49
Kr	2,349	39,78	H <sub>2</sub> S	4,490	42,87
Xe	4,250	51,05	NH <sub>3</sub>	4,225	37,07
H <sub>2</sub>	0,2476	26,61	SO <sub>2</sub>	6,803	56,36
N <sub>2</sub>	1,408	39,13	CH <sub>4</sub>	2,283	42,78
O <sub>2</sub>	1,378	31,83	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4,530	5,714
Cl <sub>2</sub>	6,579	56,22	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5,562	63,80
CO	1,505	39,85	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	8,779	84,45
CO <sub>2</sub>	3,640	42,67	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	18,24	115,4

## Приложение 4

## ЗНАЧЕНИЯ КОНСТАНТ АНТУАНА

Вещество	Формула	M, У.е.	Константы уравнения Антуана			D, см <sup>2</sup> /с.	«n»
			A	B	C		
1	2	3	4	5	6	7	8
<i>n</i> -Амилацетат	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	130	7,1687	1579,	221,3	0,052	1,87
Амилен	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	70	6,7856	1014	229,7	0,069	1,84
<i>n</i> -Амиловый спирт	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	7,1824	1287	161,3	0,066	1,87
Аммиак	NH <sub>3</sub>	17	-	-	-	0,198	1,88
Анилин	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	93	6,92129	1457,02	176,195	0,062	1,87
Ацетальдегид	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	44	7,1916	1093	233,4	0,11	1,83
Ацетилен	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	26	-	-	-	0,18	1,79
Ацетон	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58	7,2505	1281,7	237,088	0,109	1,90
Бензол	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78	6,4889	902,27	178,09	0,077	1,86
Бутадиен -1,3	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	54	-	-	-	0,080	1,82
<i>n</i> -Бутан	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58	-	-	-	0,060	1,87
Бутен-1	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	56	-	-	-	0,080	1,83
<i>транс</i> -Бутен-2	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	56	-	-	-	0,080	1,82
<i>n</i> -Бутилацетат	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116	7,00641	1340,74	199,757	0,057	1,87
<i>n</i> -Бутанол	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74	9,59730	2664,68	279,638	0,068	1,86
Водород	H <sub>2</sub>	2	-	-	-	0,66	1,70

Винилхлорид	$C_2H_3Cl$	62,5	-	-	-	0,104	1,82
<i>n</i> -Гексадекан	$C_{16}H_{34}$	226,4	6,78749	1656,40	136,869	0,034	1,86
<i>n</i> -Гексан	$C_6H_{14}$	86,17	6,87024	1166,27	223,661	0,066	1,55
<i>n</i> -Гексанол	$C_6H_{14}O$	102,1	7,27800	1420,27	165,469	0,058	1,87
<i>n</i> -Гептан	$C_7H_{16}$	100,2	6,95154	1295,40	219,819	0,060	1,54
Гидразин	$N_2H_4$	32,04	8,87325	2266,44	266,316	0,167	1,86
Глицерин	$C_3H_8O_3$	92,09	9,05297	3074,22	214,712	0,08	1,9
<i>n</i> -Декан	$C_{10}H_{22}$	142,2	7,39530	1809,97	227,700	0,050	1,45
Дивиниловый эфир	$C_4H_6O$	70,09	6,98810	1055,25	228,589	0,076	1,84
Диметиловый эфир	$C_2H_6O$	46,06	-	-	-	0,108	1,85
Диметилформамид	$C_3H_7NO$	73,09	7,03446	1482,98	204,342	0,089	1,87
Диоксан-1,4	$C_4H_8O_2$	88,10	7,51611	1632,42	250,725	0,075	1,85
Дифтордихлорметан	$CF_2Cl_2$	120,9	-	-	-	0,080	1,81
1,2-дихлорэтан	$C_2H_4Cl_2$	98,96	7,66135	1640,17	259,715	0,084	1,86
Диэтиламин	$C_4H_{11}N$	73,13	7,22314	1267,55	236,329	0,075	1,85
Диэтиловый эфир	$C_4H_{10}O$	74,12	6,99790	1098,94	232,372	0,077	2,14
<i>n</i> -додекан	$C_{12}H_{26}$	170,3	8,17081	2463,73	253,884	0,039	1,88
Изобутан	$C_4H_{10}$	58,12	-	-	-	0,081	1,87
Изобутилен	$C_4H_8$	56,11	-	-	-	0,080	1,82
Изобутиловый спирт	$C_4H_{10}O$	74,12	8,70512	2058,39	245,642	0,075	1,87
Изопентан	$C_5H_{12}$	72,15	6,79306	1022,55	233,493	0,0700	1,76
Изопропилбензол	$C_9H_{12}$	120,1	6,93773	1460,66	207,652	0,061	1,87
Изопропанол	$C_3H_8O$	60,09	8,38562	1733,00	232,380	0,083	1,92
<i>m</i> -Ксилол	$C_8H_{10}$	106,1	7,00849	1461,92	215,073	0,067	1,87
<i>o</i> -Ксилол	$C_8H_{10}$	106,1	6,99891	1474,67	213,686	0,067	1,88
<i>p</i> -Ксилол	$C_8H_{10}$	106,1	6,99184	1454,32	215,411	0,067	1,87
Метан	$CH_4$	16,04	-	-	-	0,196	1,76
Метанол	$CH_4O$	32,04	8,22777	1660,45	245,818	0,129	1,08
Метилпропилкетон	$C_5H_{10}O$	86,13	7,8642	1870,4	273,2	0,066	1,86
Метилэтилкетон	$C_4H_8O$	72,10	7,02453	1292,79	232,340	0,076	1,86
Нафталин	$C_{10}H_8$	128,2	10,5545	3123,33	243,56	0,062	1,89
<i>n</i> -Нонан	$C_9H_{20}$	128,2	7,05283	1510,69	211,502	0,049	1,57
Оксид углерода (II)	$CO$	28,01	-	-	-	0,149	1,72
Оксид этилена	$C_2H_4O$	44,05	-	-	-	0,110	1,83

<i>n</i> -Октан	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114,2	1379,55	1379,55	211,896	0,050	1,77
<i>n</i> -Гептадекан	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	212,4	1739,08	1739,08	157,545	0,035	1,90
<i>n</i> -Пентан	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72,15	6,84715	1062,55	231,805	0,072	1,83
Пиколин	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	93,12	7,30064	1632,31	224,787	0,075	1,88
Пиридин	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N	79,10	6,78610	1217,73	196,342	0,082	1,87
Пропан	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44,0 9	-	-	-	0,097	1,80
Пропилен	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	42,0 8	-	-	-	0,096	1,82
<i>n</i> -Пропанол	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60,0 9	8,31708	1751,98	225,125	0,085	1,88
Сероводород	C <sub>2</sub> S	34,0 7	-	-	-	0,141	1,82
Сероуглерод	CS <sub>2</sub>	76,13	7,00048	1202,47	245,616	0,089	1,69
Стирол	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	104,1	7,94049	2113,05	272,986	0,067	1,88
Тетрагидро-фуран	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72,10	5,99964	753,805	175,793	0,058	1,84
<i>n</i> -Тетрадекан	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	198,3	7,27514	1950,49	190,513	0,037	1,89
Толуол	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92,14	6,95508	1345,08	219,516	0,075	1,65
<i>n</i> -Тридекан	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	184,3	7,96895	2468,91	250,310	0,038	1,89
Уксусная к-та	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60,0 5	-	-	-	-	2
<i>n</i> -Ундекан	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	153,3	7,68008	2102,95	242,574	0,041	1,88
Формальдегид	CH <sub>2</sub> O	30,0 2	6,28480	607,399	197,626	0,146	1,81
Фталевый ангидрид	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	148,1	7,99959	2879,06	277,501	0,061 6	1,87
Хлорбензол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	112,5	7,26112	1607,31	235,351	0,062	2,09
Хлорэтан	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	64,51	6,82723	954,119	229,554	0,0981	1,82
Циклогексан	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84,16	6,64788	1095,53	210,064	0,064	1,89
Этан	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30,06	-	-	-	0,121	1,78
Этилацетат	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88,10	6,99240	1200,29	214,262	0,073	1,89
Этилбензол	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106,1	6,95904	1425,46	213,345	0,067	1,87
Этилен	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28,05	-	-	-	0,109	1,80
Этиленгли-коль	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	62,06	9,01261	2753,18	252,009	0,099	1,87
Этанол	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46,06	8,68665	1918,50	252,125	0,110	1,51
Этилцелло-зольв	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	90,12	8,74133	2392,56	273,15	0,072	1,86
Бензин А-72 (зимний) ГОСТ 2084-67	C <sub>6,991</sub> H <sub>13,10</sub>	97,2	5,07020	682,876	222,066	60-85	2

Бензин АИ-93 (летний) ГОСТ 2084-67	C <sub>7,024</sub> H <sub>13,70</sub>	98,2	4,99831	664,976	221,695	60-95	2
Бензин АИ-93 (зимний) ГОСТ 2084-67	C <sub>6,911</sub> H <sub>12,17</sub>	95,3	5,14031	695,019	223,220	60-90	2

**Приложение 5**

**ТЕМПЕРАТУРА САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ  
УГЛЕВОДОРОДОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДЛИНЫ ЦЕПИ**

$l_{cp}$	$T_c$	$l_{cp}$	$T_c$	$l_{cp}$	$T_c$	$l_{cp}$	$T_c$
3,0	743	6,0	507	9,0	482	12,0	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
4,0	686	7,0	496	10,0	479	13,0	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	7,6	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
5,6	513	8,6	484	11,6	477	14,6	476
5,9	508	8,9	482	11,9	477	14,9	475

**Приложение 6**

**ТЕМПЕРАТУРА САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ  
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ  
ДЛИНЫ ЦЕПИ**

$l_{cp}$	$T_c$	$l_{cp}$	$T_c$	$l_{cp}$	$T_c$
----------	-------	----------	-------	----------	-------

1	2	3	4	5	6
-2,0	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	2	3	4	5	6
-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
-1,0	835	1,0	712	3,0	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
0,0	819	2,0	703	4,0	695

*Приложение 7*

ТЕМПЕРАТУРА САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ ОДНОАТОМНЫХ  
СПИРТОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДЛИНЫ ЦЕПИ

$I_{\text{сп}}$	$T_c$	$I_{\text{сп}}$	$T_c$	$I_{\text{сп}}$	$T_c$	$I_{\text{сп}}$	$T_c$
1	2	3	4	5	6	7	8
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	685	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
1	2	3	4	5	6	7	8
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

### Приложение 8

#### ПОКАЗАТЕЛИ АДИАБАТЫ ГАЗОВ

Газ, среда	$\gamma = C_p/C_V$	Газ, среда	$\gamma = C_p/C_V$
Воздух, водород	1,4	Ацетилен	1,24
Метан, углекислый газ	1,3	Хлор	1,36
Пары воды	1,135	Сернистый газ	1,29
Аргон, гелий	1,67	Сероводород	1,34