**Ланцюгова теорія горіння**

 Ще в 2-ій половині 18 століття було доведено, що горіння є реакція окислення. Окислення широко поширене в природі. Окрім горіння, це – корозія, гниття, старіння полімерів, мастил і так далі. Загальну теорію таких процесів створили російський академік А. Н. Бах і німецький хімік К. Енглер в кінці 19 ст. Вони встановили, що при звичайній або відносно невисокій температурі до молекул речовин приєднуються цілі молекули кисню. При цьому найбільш активізовані з них поводяться як ненасичені і напіврозкладаються, утворюючи вельми активний кисень, що має два вільні зв'язки за схемою О=О → - О – О -. Ці молекули легко вступають в з'єднання з речовинами, утворюючи перекиси R-О-О-R і гідроперекиси Н-О-О—Н.

Перекисні з'єднання, зважаючи на свою нестійкість, схильні до розпаду. Наприклад, перекис водню Н-О–О-Н розпадається на воду і атомарний кисень Н2О2→Н2О+О; перекис етилену в розчині розпадається на вуглекислий газ і вільний метильний радикал:

 О О

 II II

СН3 — С — О — О — С — СН3→ 2СО2 + 2СН3.

Отримувані при розпаді гідроперекисів і перекисів атомарний кисень і вільні радикали володіють надлишком енергії для продовження подальшого окислення, в результаті якого утворюються кінцеві речовини реакцій. При цьому перекисні сполуки можуть окислювати не лише продукти свого розпаду А за схемою АО2+А= 2АО, але і інші речовини за схемою АО2+В = АО+ВО. Таким чином, теорія автоокислення Баха - Енглера добре пояснює процеси окислення, що мимоволі відбуваються в природних умовах.

Не дивлячись на свою універсальність, ця теорія, проте, не може пояснити ряд процесів, пов'язаних з окисленням, — дія каталізаторів, антиокислювачів і деякі інші явища. Вони добре пояснюються ланцюговою теорією окислення, розробленою в тридцятих роках академіком Н. Н. Семеновим, за яку в 1956 р. йому була присуджена Нобелівська премія. Єство цієї теорії в тому, що при дії на молекули речовин променистої енергії, електричного розряду або тепла вони, поглинаючи деяку кількість енергії, розпадаються на атоми і радикали, тобто частки з підвищеною хімічною активністю типа Н, С1, О, ОН, СН2, СН3, С2Н5 і т. п., які потім стають центрами ланцюгових реакцій.

Такі реакції можуть мати ланцюги, що не розгалужуються і розгалужуються. Приклад ланцюгової реакції, що не розгалужується, — взаємодія хлору з воднем. Якщо приготувати суміш водню і хлору в темноті, то при освітленні ця суміш вибухає.



Рисунок2- Схема ланцюгової реакції горіння, що не розгалужується (а) і розгалужується (б)

Дослідження показали, що при освітленні молекула хлору, поглинаючи квант світлової енергії hv, розпадається на атоми. Активізація однієї молекули хлору повинна була б викликати утворення двох молекул НС1, проте дослідами встановлено, що при цьому утворюється 100 000 молекул хлористого водню. Це пояснюється тим, що при взаємодії атома хлору з воднем утворюється речовина, яка, вступаючи у вторинні реакції, знов відроджується і може продовжувати реакцію за схемою, приведеною на рис. 2, а.

Як видно зі схеми, активізація однієї молекули хлору наводить до утворення двох атомів хлору, що є активними центрами ланцюгової реакції. Кожен з атомів хлору веде свій ланцюг, в якому активними центрами служать атоми хлору і водню, що чергуються. У ланцюгах, що не розгалужуються, реакція активного центру наводить до появи лише одного нового активного центру, тому вона може продовжуватися, але не розгалужуватися.

У реакціях з ланцюгами, що розгалужуються, кожен активний центр, що знов з'явився, утворює два нові центри, один з яких продовжує свій ланцюг, а другий починає новий, що видно з схеми горіння суміші водню і кисню (рис. 2, б). Така реакція виникає унаслідок активізації воднево-кисневої суміші енергією електричної іскри, полум'я сірника, тепла, стискування і тому подібне

Ланцюгова реакція може зупинитися в результаті загибелі активних центрів, що пояснюється зіткненням цих центрів між собою з утворенням стійких молекул, з інертними домішками, із стінками судин або наявністю побічних хімічних реакцій.

Припинення ланцюгової реакції окислення від зіткнення активних центрів з інертними домішками використовується для запобігання поширенню вибухів, наприклад, у вугільних шахтах. На полиці, встановлені під крівлею вироблення через певні проміжки, насипають глинисто-сланцевий пил. При вибуху газо- або пилоповітряній суміші ударна хвиля перевертає полиці і в результаті зіткнення активних центрів з інертними частками глинисто-сланцевого пилу подальше поширення ланцюгової реакції вибуху припиняється. Подібним же чином гасять пожежі за допомогою бромистого етилу, бромистого метилу, тетрафтордиброметану і інших, подібними до них, речовин. Ланцюгова теорія окислення не лише не суперечить теорії автоокислення, але продовжує її і розвиває. Вона показує кінетику окислення, пояснює причини самоприскорення цього процесу, уточнює імовірність того чи іншого шляху активізації реагуючих речовин і, що особливо важливе, показує шляхи припинення цих процесів.

При окисленні завжди виділяється тепло, проте не всяке окислення можна називати горінням. Горіння відрізняється від інших процесів окислення відносно високою швидкістю реакції, виділенням значної кількості тепла і випромінюванням світла. Але горіння може протікати не лише як окислювальний процес з'єднання горючої речовини з окиснювачем. Воно може відбуватися і в результаті розпаду ряду речовин. Так, вибух азиду свинцю PbN6, ацетилену С2Н2 і деяких інших речовин протікає без окислення продуктів їх розпаду, хоча при цьому виділяється тепло і випромінюється світло. Реакція в даному випадку супроводжується виділенням тепла за рахунок звільнення енергії при розриві подвійних і потрійних зв'язків ацетилену Н-С С-Н і азиду свинцю PbN6:

 N = N N

Pb<

 N = N N.

Розпад азиду свинцю відбувається за рівнянням PbN6→Pb + 3N2+Q при температурі 3100 °С. *Таким чином, під горінням слід розуміти всяку хімічну реакцію, при якій виділяється тепло і випромінюється світло.*

Горіння на пожежах найчастіше відбувається як окислювальний процес, який виникає при контакті горючої речовини, окиснювача (зазвичай кисню повітря) і джерела запалення. Під горючою речовиною розуміють всяку тверду, рідку або газоподібну речовину, здатну окислюватися з виділенням тепла і випромінюванням світла. Найбурхливіше протікає горіння в чистому кисні.

Із зменшенням концентрації кисню горіння сповільнюється, а за наявності в повітрі 12...14 % кисню зазвичай припиняється. Проте є такі речовини (водень, сірковуглець, оксид етилену і деякі інші), які можуть горіти в повітрі при концентрації кисню 5 % і нижче. Окиснювачем може бути не лише кисень повітря, але і хлор, фтор, сірка і кисневмісні речовини: перманганат калію KMnO4, селітри KNO3, NaNО3, NH4NO3, бертолетова сіль КСlO3, азотна кислота HNO3 і деякі інші, які при нагріванні або ударі в природних умовах розпадаються з виділенням кисню, наприклад: 2КС1О3 →2КС1+3О2.

У практиці встановлення причин пожеж джерелом запалення називають всяку дію на горючу речовину і окиснювач, яка може викликати реакцію горіння. Джерела запалення прийнято ділити на відкриті (що світяться) — полум'я, іскри, розжарені предмети, світлове випромінювання і приховані (що не світяться) - тепло хімічних реакцій, адсорбції, мікробіологічні процеси, адіабатичні стискування, тертя, удари і тому подібне. Вони мають різну температуру полум'я, тління і нагріву (табл. 1).

Під контактом між горючою речовиною, окиснювачем і джерелом запалення мають на увазі таке взаєморозташування їх, при якому виникає горіння. Горіння не виникає, якщо відсутня хоч би одна з цих умов. Це дуже поважно зрозуміти, тому що вся система попередження пожеж заснована на тому, аби не допустити одночасної взаємодії згаданих умов.

Таблиця1. Температура полум'я, тління і нагріву деяких джерел запалення

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Джерело запалення | Температура, °С | Джерело запалення | Температура, °С |
| Полум'я сірника | 750-850 | Нагрів ведучогобарабана стрічкового конвеєрапри швидкості2 м/с і пробуксовці 85…95% | до 600 |
| Тління сигарети | 700—800 |
| Полум'я стеаринової свічки | 640—940 |
| Полум'я гасової лампи | 780—1030 |
| Полум'я деревної лучини | 850—1000 |
| Полум'я парафінової свічки | 1427 |
| Полум'я бензинової запальнички | 1200—1300 |
| Терміт | 3000 |
| Електрон | Близько 3000 |

Якщо ця взаємодія відбулася і виникла пожежа, то її гасіння в більшості випадків полягає в тому, аби видалити з взаємодії хоч би одну умову, необхідну для горіння.

**Горіння газів**

Горіння газів може бути дифузійним (пальники печей і котлів) і кінетичним (вибухи газоповітряних або газо-газових сумішей). За аналогією з парами рідин пожежонебезпечні властивості газів визначаються температурою самозаймання та концентраційними межами поширення полум’я (додатки 3 і 4).

Горіння газів починається з запалювання. Запалювання – процес ініціювання осередку горіння. Запалювання горючих газових сумішей може відбуватися при їх контакті з розжареними поверхнями або від відкритого полум’я (іскор).

Запалювання в результаті контакту з розпеченою поверхнею відбувається, якщо температура цієї поверхні перевищує деяке граничне значення, яке зветься температурою запалювання *Тз*. У тому випадку, коли температура нагрітої поверхні недостатня для виникнення процесу прогресивного розігріву горючої суміші і самоприскорення реакції, екзотермічна теплота відводиться в холодну суміш. Якщо температура стінки перевищує температуру запалювання, в горючої суміші виникає саморозігрів, швидкість якого більше швидкості відводу тепла. За цих умов формується початковий осередок горіння.

Температура запалювання горючої суміші завжди вище температури самозаймання. Це обумовлено різними умовами тепловідводу: при самозайманні нагріта вся суміш.

Температура запалювання залежить від розпеченого матеріалу і природи його поверхні. При цьому виявляються каталітичні або інгібуючи властивості цієї поверхні. Наприклад, при запалюванні суміші водню з повітрям нагрітим сталевим стрижнем, *Тз* = 880 °С, а вольфрамовим дротом – *Тз* = 800 °С.

Температура запалювання змінюється в залежності від тиску суміші: чим нижче тиск, тим вище температура запалювання.

***Розповсюдження полум´я.*** Ініціація горіння газової суміші в одній точці наводить до нагріву довколишніх шарів; у них також починається хімічне перетворення. Згорання цих шарів спричиняє за собою ініціацію горіння наступних і так далі до повного вигорання горючої суміші. Таким чином, при запаленні горюча суміш згорає пошарово. Зона горіння переміщається по суміші, забезпечуючи поширення полум’я.

Зона, в якій протікає хімічне перетворення і відбувається інтенсивне розігрівання газу, що згорає, називається фронтом полум’я. Ширина фронту полум’я газових сумішей при атмосферному тиску складає декілька десятих доль міліметра (для полум’я розпаду ширина фронту істотно ширша).

Встановимо умови, що визначають можливість поширення полум’я по газовій суміші. Перед фронтом полум’я, що поширюється, знаходиться свіжа (що не згоріла) суміш, а ззаду — продукти горіння. Якщо свіжа суміш рухається назустріч фронту полум’я з швидкістю, рівній швидкості поширення полум’я, то полум’я буде нерухомим, як, наприклад, в газовому пальнику.



Рисунок 4 – Розподіл температури в газовій суміші, по якій поширюється полум’я

Розподіл температури в газі характеризується кривою, приведеною на рис. 4.

 Швидкість поширення полум’я визначається співвідношенням м/c:

, (16)

де – величина, залежна від властивостей суміші; *Е* – енергія активації Дж/кмоль; *R-* універсальна газова постійна, Дж/кмоль·К ; *ТТ* – теоретична температура горіння, К.

Гомогенна суміш газів або парів з повітрям згорає, як було сказано, у кінетичному режимі, у вигляді вибуху.

Згідно Правилам будови електроустановок (ПБЕ) під вибухонебезпечною сумішшю слід розуміти суміш з повітрям горючих газів або пари ЛЗР в певних межах поширення полум’я, а також горючого пилу або волокон з нижньою межею займання не більше 65 г/м3 під час переходу їх у зважений стан. При цьому мається на увазі, що вибух суміші можливий за наявності або виникненні джерела ініціації вибуху. До вибухонебезпечних також відносяться суміші горючих газів і пари ЛВЖ в певних концентраційних співвідношеннях з киснем або іншим окиснювачем (наприклад, хлором).

У основу класифікації вибухонебезпечних сумішей покладена їх властивість за певних умов не передавати вибух з оболонки устаткування в довкілля через зазори між фланцями або іншими з’єднаннями (рис. ). Ця властивість враховується при виготовленні одного з видів вибухозахищеного електроустаткування, вибухонепроникність якого забезпечують міцні оболонки з фланцевими або іншими з’єднаннями і всілякою формою зазорами. Принцип дії вибухозахисту полягає в тому, що при займанні в оболонці вибухової суміші її полум’я, проходячи через зазор, гаситься, а продукти горіння охолоджуються нижче за температуру самозаймання вибухонебезпечного середовища. Для різних вибухонебезпечних сумішей ширина фланця і висота зазору не однакові. Залежно від розміру безпечного експериментального максимального зазору (БЕМЗ) вибухонебезпечні суміші газів і пари з повітрям підрозділяються на категорії (табл. 3). Величини зазорів, приведені тут, визначаються на стандартній установці. Вони служать лише для встановлення категорії вибухонебезпечної суміші, але не є підставою для контролю зазорів вибухонепроникного електроустаткування, в якого ці зазори значно менші.

Вибухонебезпечні суміші газів і пари з повітрям залежно від температури самозаймання підрозділяються на шість груп (табл. 4 ).

Газо- і пароповітряні вибухонебезпечні суміші ділять на чотири категорії і п’ять груп (табл. 5).



Рисунок 5. Принципова схема будівлі оболонки вибухонепроникного електроустаткування

 Таблиця 3 – Категорії вибухонебезпечних сумішей газів і парів з повітрям

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Категорія | Суміш | БЕМЗ, мм |
| І | Копальневий метан | > 1 |
| ІІ | Промислові гази і пари  |  |
| ІІ А | >0,9 |
| ІІ В | 0,5 < БЕМЗ ≤ 0,9 |
| ІІ С | ≤ 0,5 |

Таблиця 4 – Групи вибухонебезпечних сумішей газів і парів з повітрям за температурою самозаймання

|  |  |
| --- | --- |
| Група | Температура самозаймання, ºС |
| Т1 | >450 |
| Т2 | 301…450 |
| Т3 | 201…300 |
| Т4 | 136…200 |
| Т5 | 101…135 |
| Т6 | 85…100 |

Таблиця 5 – Приклади вибухонебезпечних сумішей за категоріями та групами

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Кате-горія | Група | Речовини, що утворюють з повітрям вибухонебезпечну суміш |
| І | Т1 | Копальневий метан |
| ІІА | Т1 | Аміак; ацетон; бензол; діхлоретан; доменний газ; ізобутан; кислота оцтова; ксилол; метан промисловий; вуглецю оксид; пропан; стирол; толуол; етан |
| ІІА | Т2 | Бутан; етанол; метанол |
| ІІА | Т3 | Бензини А-66, А-72, А-76, Б-70; гексан; гептан; гас; нафта; пентан; скипидар; уайт-спирит |
| ІІА | Т4 | Ацетальдегід; декан |
| ІІВ | Т1 | Коксовий газ; синильна кислота |
| ІІВ | Т2 | Камфорне масло; формальдегід; етилен |
| ІІВ | Т3 | Сірководень; дизельне паливо |
| ІІВ | Т4  | Діетиловий ефір |
| ІІС | Т1 | Водень; водяний газ |
| ІІС | Т2 | Ацетилен  |
| ІІС | Т3 | Трихлорсилан  |
| ІІС | Т5 | Сірковуглець  |
| ІІС | Т6 | Фосфін |

 За допомогою коефіцієнта горючості (6) можна достатньо точно визначити нижню концентраційну межу поширення полум’я, %:

 (17)

 Нижні і верхні концентраційні межі поширення полум’я газоповітряних сумішей, що складаються з декількох горючих рідин, визначають за формулами (14) і (15).

 Якщо газова суміш складається з горючих та негорючих газів, розрахунок трохи ускладнюється. Розрахунок нижньої концентраційної межі проводиться таким чином. Знаходиться число молей повітря, що припадає на 1 моль вихідної суміші

 У цій формулі – концентрація -го горючого компоненту, об. %; – його нижня концентраційна межа поширення полум’я, об. %; – концентрація -го негорючого компоненту, об. %; – його розрахунковий коефіцієнт (додаток 7).

 Знаходиться нижня концентраційна межа поширення полум’я суміші:

 (19)

 Розрахунок верхньої концентраційної межі проводиться таким чином. Підраховується число атомів і структурних груп *і*-го виду в молекулах кожного горючого компоненту – *mik*. Знаходиться умовне число атомів і структурних груп *і*-го виду в суміші горючих компонентів:

 Стандартна теплота утворення суміші горючих компонентів, кДж/моль:

 , (21)

де – стандартна теплота утворення *k*-го горючого компоненту, кДж/моль (додаток 6).

 Мінімальна флегматизуюча концентрація *j*-го негорючого компоненту:

 (22)

 Тут розрахункові коефіцієнти (додаток 7)

 Коефіцієнт флегматизації *j*-го негорючого компоненту:

 (23)

де - коефіцієнт флегматизації *j*-го флегматизатора для *k*-го горючого компоненту (додаток 8) .

 Верхня умовна межа поширення полум´я для *j*-го негорючого компоненту:

 , (24)

де *Bk*, *Hk* – відповідно верхня і нижня межа поширення полум´я для *k*-го горючого компоненту.

 Верхня межа поширення полум´я для даної суміші:

 (25)

 Наведені формули для концентраційних меж поширення полум´я (12), (13), (14), (15), (17), (19), (25) вірні для температури 25ºС. З підвищенням температури межі розширюються за рахунок зниження нижньої і підвищення верхньої межі поширення полум´я. Для температур 0…150ºС мають місце залежності:

 (26)

 (27)

 Тут *Ht* , *Bt* – відповідно нижня та верхня межа поширення полум´я при температурі *t*, ºС; *Н*, *В* - нижня та верхня межа поширення полум´я при температурі 25ºС.

 Вплив підвищеного тиску на межі поширення полум´я залежить від виду горючої суміші. Для суміші СО з повітрям з підвищенням тиску межі поширення полум´я поволі зближуються, а для сумішей вуглеводнів з повітрям – розходяться.

 Межі поширення полум´я суміші водню з повітрям при підвищенні тиску до 2 МПа зближуються, а подальше підвищення тиску веде до розширення меж.

 Зменшення тиску нижче за атмосферний веде до зближення меж аж до їх злиття при деякому граничному тиску. Для сумішей вуглеводнів з повітрям цей тиск при температурі 20…25ºС складає 4…4,5 кПа, для суміші водню з повітрям – 0,5…1 кПа. Граничний тиск для будь-якої суміші зменшується з ростом температури.

 ***Температуру самозаймання*** газів та парів ЛЗР і ГР можна розрахувати за формулами:

 якщо *l*с ≤ 5 (28)

 якщо *l*с ≥ 5 (29)

 В цих формулах *l*с – умовна середня довжина молекули сполуки, яка дорівнює середньому арифметичному всіх можливих довжин ланцюгів молекули:

 (30)

де - кількість ланцюгів у молекулі сполуки; - довжина -го лацюга.

 Під ланцюгом молекули розуміють безперервний ланцюг атомів. Що з´єднує дві кінцеві групи: - СН3 або =СН2. Кінцевими групами також вважають всі функціональні групи і цикли (- О -; - ОН; - СО - ; - NH2; та ін.). Позначимо число кінцевих груп *m*, тоді кількість ланцюгів:

 (31)

 Довжину ланцюга розраховують за рівнянням:

, (32)

де - число атомів вуглецю у -му лацюгу; - еквівалентна довжина функціональної групи або циклу, що входять у ланцюг.

 , (33)

де - коефіцієнти, що залежать від виду групи або циклу (додаток 12); - загальна кількість атомів вуглецю в молекулі; - загальна кількість функціональних груп, циклів, локалізованих кратних зв´язків вуглець – вуглець у молекулі.

 Потрійний зв´язок С≡С збільшує довжину ланцюга на 6/*mC* атомів вуглецю. Подвійний зв´язок С=С довжину ланцюга не змінює.

 Якщо функціональна група, для котрій розраховується , приєднана до ароматичного циклу з боковим вуглецевим ланцюгом або відокремлена від ароматичного циклу не менш чим одним атомом вуглецю, то за *mC* замість реальної кількості атомів вуглецю в ароматичному циклі використовують його еквівалентну довжину:

, (34)

де - число ядер у циклі; - сума еквівалентних довжин функціональних груп, що входять до циклу.

 Довжина ланцюга збільшується на 2, якщо в його склад входять 2 групи, приєднані до ароматичного циклу в орто-положенні одна до одної.

 Наприклад, треба розрахувати температуру самозаймання етиленгліколю

 Н Н

 | |

 Н – С – С - Н

 | |

 ОН ОН

 Число кінцевих груп у молекулі *m* = 4. Кількість ланцюгів за формулою (31): = 6. Для ланцюга, до якого не входять групи ОН *l*1 = 2.

 Еквівалентна довжина функціональної групи ОН за формулою (33) = 2. За формулою (32) визначаємо: *l*2 = 3 *l*3 = 4 *l*4 = 3 *l*5 = 4 *l*6 = 6.

 Умовна середня довжина молекули сполуки за рівнянням (30) *l*с = 3,67. Використовуємо формулу (28), отримаємо

 = 434ºС

**Вибух і детонація**

 Вибухове горіння – це горіння кінетичне. Воно розвивається у газо-, паро- і пилоповітряних сумішах за наявністю джерела запалення, а також у вибухових речовинах і матеріалах при ініціюванні вибуху.

 Так як у сумішах горюча речовина і окиснювач перемішані, розподілені більш-менш рівномірно, процес дифузії, його швидкість не впливає на поширення полум´я. Швидкість горіння визначається швидкістю хімічної реакції, яка значно більше швидкості дифузії. У результаті різкого термічного розширення продуктів горіння попереду фронту полум´я виникають хвилі стиснення, котрі приводять газ до руху. Подальша хвиля, що поширюється у більш густому середовищі, доганяє попередню. У результаті накладення хвиль утворюється стрибок ущільнення, що є характерним для ударної хвилі. Швидкість ударної хвилі для звичайного вибуху (не детонації) складає десятки і сотні м/с, часто вона перевищує швидкість звуку.

 У твердих вибухових речовинах вибухове горіння пояснюється швидким хімічним перетворенням, що викликає ударну хвилю.

 Розглянемо явище детонації на прикладі газоповітряної суміші. Припустимо, суміш знаходиться у трубі (рис. 7). Запалення відбувається з одного, закритого, боку труби. Полум´я починає поширюватися зі швидкістю, що визначається хімічною реакцією горіння.

 Так як полум’я не може поширюватися в усіх напрямках, інтенсивність ударної хвилі і швидкість поширення полум’я росте. Прилеглі до стінки шари газу гальмуються, фронт полум’я скривлюється, зростає поверхня горіння, збільшується швидкість згорання і швидкість руху фронту полум’я. Полум'я поширюється у все більш стиснутому газі.

 Швидкість ударної хвилі залежить від густини середовища, вона зростає з ростом густини. Стиснення, що відбувається у трубі з точки зору термодинаміки близьке до адіабатичного, тобто відбувається так швидко, що теплообмін із навколишнім середовищем через стінки труби не має місця. При адіабатичному стиснення температура газу росте. При досить сильному стисненні температура стисненого газу досягне температури самозаймання і виникне детонація. Таким чином, ***детонація*** *(*франц*.* détoner *—* вибухати*,* від лат*.* detono *—* гримлю*)* – поширення полум’я шляхом займання ударною хвилею. При звичайному вибуху займання здійснюється хімічною ланцюговою реакцією, що поширюється у середовище.

Продукти Стиснений Вихідна

вибуху газ суміш

 фронт горіння

 Рисунок 7 – Виникнення детонації газоповітряної суміші в трубі

 Якщо ударна хвиля поширюється у твердій чи рідкій вибуховій речовині, при певних умовах, які в основному визначаються тиском, також виникає детонація. При детонації сферичного заряду, що підривається зсередини, зовнішні шари заряду не встигають зрушитися з місця до закінчення перетворення. До моменту закінчення реакції горіння гази, що утворилися, займатимуть первісний об’єм вибухової речовини, їх середня густина буде дорівнювати початковій густині твердої речовини (рис. 8). Тиск буде вельми великим.

 Детонація відбувається з певною для кожної речовини швидкістю. Для газових сумішей це 1000…4000 м/с, для вибухових речовин – 2,5…9 км/с (табл.9).

 Швидкість потоку продуктів реакції *u* за фронтом хвилі в 2-4 рази менша, ніж швидкість фронту детонації *D*. Тиск в детонаційній хвилі, Па дорівнює добутку швидкості хвилі, м/с, на швидкість потоку, м/с, і на густину вихідної речовини ρо, кг/м3:

 (55)

Таблиця 9 – Швидкість детонації газових сумішей і вибухових речовин

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Речовина | Швидкість детонації, м/с | Речовина | Швидкість детонації, м/с |
| Водень і кисень | 2820 | Динаміт | 6500 |
| Метан і кисень | 2320 | Тротил | 6900 |
| Сірковуглець і кисень | 1800 | Нітрогліцерин | 8200 |
| Амоніт | 2500 | Гексоген | 8400 |
| Гримуча ртуть | 4500 | Астроліт | 9500 |

 а) вибух

 б) детонація

 вибухова речовина продукти вибуху

 Рисунок 8 – Вибух і детонація

 Тиск при детонації газів зазвичай складає 2-3 МПа, в разі твердих вибухових речовин може досягати 20-40 ГПа; температура продуктів детонації складає 2000-5000К.

 Стійка стаціонарна детонація, що поширюється з швидкістю, постійною для даної речовини, відбувається за умови, якщо швидкість детонаційної хвилі відносно продуктів реакції дорівнює швидкості звуку в них *D* = *c*. Якщо збудити в середовищі детонацію з більшою швидкістю, хвиля розрідження, що виникає за її фронтом (у продуктах реакції), наздоганяє фронт детонації, знижує тиск і швидкість детонації доти, поки вони не набудуть значень, що відповідають умові *D* = *c*.

 Насправді стаціонарна детонація в газах нестійка. Фронт ударної хвилі не плоский і не гладкий, він зборознений дрібними поперечними хвилями, процес як би пульсує: реакція за фронтом хвилі йде нерівномірно, виникає в окремих точках при зіткненні поперечних хвиль одна з одною або зі стінками труби, у яку поміщений реагуючий газ. Відстань між центрами виникнення реакції збільшується, а число їх у фронті хвилі зменшується у міру зменшення швидкості і тиску детонації. Поблизу меж детонації (нижньої і верхньої) не зрідка залишаються всього один-два центри. Вони рухаються уздовж стінок труби по спіралі, здійснюючи декілька десятків тисяч зворотів в секунду. Це – так звана спінова детонація в газах. У рідких і твердих речовинах детонація також може відбуватися нерівномірно, у тому числі і в режимі спінової детонації.

 Тиск в ударній хвилі та її швидкість зменшуються у міру видалення від центру. Тиск зменшується приблизно обернено пропорційно квадрату відстані.

 Однією з характеристик детонаційної здатності речовини є ***критичний діаметр*** - найменший діаметр циліндричного заряду вибухової речовини, при якому можливе поширення детонації.

 При діаметрі заряду менше критичного детонація або не виникає, або затухає. Мінімальна швидкість детонації, відповідна критичного діаметру, називається ***критичною швидкістю***. Зі збільшенням діаметра заряду швидкість детонації зростає до постійного значення, характерного для даного складу та стану ВР. Діаметр заряду, вище якого швидкість детонації не збільшується, називається ***граничним діаметром***, а швидкість - граничною або оптимальною швидкістю детонації.

 Для бризантних індивідуальних вибухових хімічних сполук критичний діаметр зазвичай становить кілька мм, для речовин, що ініціюють - соті частки мм, для гранульованих промислових ВР - до 150 мм. Використання ВР з великим критичним діаметром детонації не має практичного сенсу.

 На величину критичного діаметра детонації впливають склад, ступінь подрібнення, фізичний стан ВР, вологість, температура, густина і інші параметри. Значно знизити критичний діаметр може міцна оболонка заряду.

 Критичні діаметри деяких ВВ наведені в таблиці 10.

 Таблиця 10 – критичні діаметри детонації

|  |  |
| --- | --- |
| Вибухова речовина | Критичний діаметр, мм |
| ТЕН пресований | 2,0 - 3,2 |
| нітроглицерін (при t=20 °С) | 2,5 |
| гексоген | 2,5 - 4,4 |
| тетрил | 5,0 -7,0 |
| пікринова кислота | 7,0 - 9,0 |
| тротил (в залежності від технології виготовлення)  | 6,0 - 60,0 |
| перхлорат амонію | 25,0 - 30,0 |

 Крім швидкості поширення ударної хвилі, тиску і температури вибуху, його характеристикою може служити енергія, що виділяється. Ця енергія вимірюється у МДж, або у тротиловому еквіваленті, тобто у масі тротилу, при вибуху якого виділиться така ж кількість енергії. Кількість виділеної енергії залежить від маси вибухової речовини і від питомої енергії її вибуху, МДж/кг (табл. 11).

 Таблиця 11 – Питома енергія вибуху деяких вибухових речовин

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Речовина | Питома енергія, МДж/кг | Речовина | Питома енергія, МДж/кг |
| Димний порох | 2,8 | Тротил  | 4,1 |
| Бездимний порох | 3,1…4,6 | Гексоген  | 5,4 |
| Гримуча ртуть | 1,7 | Нітрогліцерин  | 6,2 |

 Руйнівна дія вибуху залежить від маси заряду і відстані. Відстань, на якій дія вибуху здійснює певний руйнівний ефект, м:

, (56)

де *k* – коефіцієнт, що залежить від виду вибухової речовини, м∙кг-1/3; *m* – маса заряду, кг.

 Максимальний тиск вибуху для індивідуальних речовин, що містять С, Н, О, N, галогени, можна розрахувати за рівнянням, Па:

 , (57)

де *Po, To* – початкові тиск, Па, і температура, К; *T*т – теоретична (адіабатична) температура горіння, К; *М –* число молей продуктів реакції; *N* – число молей вихідної суміші.

 Надлишковий тиск вибуху газу або парів у приміщенні з вільним об’ємом *V*, (м3), Па:

*,* (58)

де *m* – маса газу чи пари; *z* – коефіцієнт участі, для газів *z* = 0,5, для парів *z =* 0,3; *ρo* – густина газу чи пари, кг/м3; *C*ст – стехіометричний коефіцієнт.

, (59)

*,* (60)

де *C, H, G, O* – кількість у молекулі атомів відповідно вуглецю, водню, галогенів, кисню.

 Надлишковий тиск вибуху для інших індивідуальних речовин і сумішей розраховується за рівнянням, Па:

 (61)

де – нижча робоча теплота згорання речовини (суміші), кДж/кг; – густина повітря за робочих умов, кг/м3; – масова теплоємність повітря за постійним тиском, у розрахунках можна прийняти = 1,01 кДж/кг К.