МИНИСТЕРСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ДЕЛАМ ГРАЖДАНСКОЙ ОБОРОНЫ, ЧРЕЗВЫЧАЙНЫМ СИТУАЦИЯМ И ЛИКВИДАЦИИ ПОСЛЕДСТВИЙ СТИХИЙНЫХ БЕДСТВИЙ

Федеральное государственное учреждение
«Всероссийский ордена "Знак Почета"
научно-исследовательский институт
противопожарной обороны»

РАСЧЕТ ОСНОВНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТИ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Руководство

МОСКВА 2002

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ДЕЛАМ ГРАЖДАНСКОЙ ОБОРОНЫ, ЧРЕЗВЫЧАЙНЫМ СИТУАЦИЯМ И ЛИКВИДАЦИИ ПОСЛЕДСТВИЙ СТИХИЙНЫХ БЕДСТВИЙ

Федеральное государственное учреждение «Всероссийский ордена "Знак Почета" научно-исследовательский институт противопожарной обороны»

РАСЧЕТ ОСНОВНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТИ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Руководство

МОСКВА 2002

УДК 614.841.41

Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов: Руководство. — М.: ВНИИПО, 2002. — 77 с.

В настоящее время значительно увеличился спектр веществ и материалов, применяемых в быту и на производстве. Для правильного применения данных веществ и материалов необходимо располагать сведениями по их основным показателям пожаровзрывоопасности, которые зачастую отсутствуют, а экспериментально определить подчас бывает затруднительно. В связи с этим для практических работников испытательных пожарных лабораторий, нормативно-технических отделов, подразделений пожаротушения во многих случаях целесообразно пользоваться расчетными методами определения показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов.

В настоящее время расчет показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов проводят в соответствии с руководством "Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов". Редакция данного документа, изданного в 1985 г., к настоящему моменту времени в значительной степени устарела. В связи с появлением новых знаний, обобщения сведений по показателям пожаровзрывоопасности, появлением новых критериев оценки материалов возникла необходимость пересмотра данного документа и издания новой редакции руководства.

В переработанное издание руководства включены вновь разработанные методы расчета показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов, а также методы расчетной оценки, опубликованные ранее и прошедшие проверку на практике.

Руководство предназначено для сотрудников научно-исследовательских и проектных организаций, для инженерно-практических работников промышленных предприятий и испытательных пожарных лабораторий, занимающихся изучением пожаровзрывоопасных свойств веществ и материалов.

Руководство согласовано ГУГПС МЧС России, исх. № 30/4/1808 от 25.06.2002 г., и утверждено ФГУ ВНИИПО МЧС России 30.08.2002 г.

Разработано авторским коллективом в составе: ***Ю.Н. Шебеко, В.Ю. Навценя, С.Н. Копылов, В.И. Горшков, И.А. Корольченко, А.Н. Полетаев, Н.Л. Полетаев, О.В. Васина, В.Н. Веревкин, С.Г. Белов.***

© ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2002

1. ПОКАЗАТЕЛИ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТИ

1.1. Концентрационные пределы распространения пламени для горючих газов и паров

Нижний концентрационный предел распространения пламени (предел воспламенения) $\varphi_н$ — это такая объемная (массовая) доля горючего в смеси с окислительной средой (выраженная в процентах или в г/м^3), с уменьшением которой смесь становится неспособной к распространению пламени.

Верхний концентрационный предел распространения пламени $\varphi_в$ — это такая объемная (массовая) доля горючего в смеси с окислительной средой, с увеличением которой смесь становится неспособной к распространению пламени.

1.2. Область распространения пламени (область воспламенения) — это область объемных (массовых) долей горючего в смеси с окислительной средой, заключающаяся между нижним и верхним концентрационными пределами распространения пламени.

1.3. Минимальное взрывоопасное содержание кислорода (МВСК) — объемная доля кислорода в смеси горючего с окислительной средой и флегматизатором (выраженная в процентах), которая соответствует составу смеси в экстремальной точке области воспламенения (то есть в точке на кривой флегматизации, отвечающей максимальной объемной доле флегматизатора).

1.4. Минимальная флегматизирующая концентрация флегматизатора — объемная доля флегматизатора в смеси

с горючим и окислительной средой, при которой смесь становится неспособной к распространению пламени при любом соотношении горючего и окислительной среды.

1.5. Температура вспышки $t_{всп}$ – самая низкая (в условиях специальных испытаний) температура горючего вещества, при которой над его поверхностью образуются пары или газы, способные вспыхивать в воздухе от источника зажигания, но скорость их образования еще недостаточна для возникновения устойчивого горения.

1.6. Температура воспламенения $t_{восп}$ – самая низкая (в условиях специальных испытаний) температура горючего вещества, при которой оно выделяет горючие пары или газы с такой скоростью, что после воспламенения их от источника зажигания возникает устойчивое горение.

1.7. Минимальная энергия зажигания – наименьшее значение энергии электрического разряда, способного воспламенить наиболее легко воспламеняющуюся смесь газа, пара или пыли с воздухом.

1.8. Стехиометрическая объемная доля (концентрация) горючего – объемная доля горючего в смеси с воздухом $\varphi_{ст}$, вычисляемая по формуле $\varphi_{ст} = 100/(4{,}84\beta + 1)$, где β – стехиометрический коэффициент кислорода в уравнении химической реакции горения данного горючего, рассчитываемый по формуле (33).

1.9. Адиабатическая температура горения стехиометрической смеси $T_{ад}$ – это теоретически вычисляемая температура продуктов горения. При расчете предполагается достижение термодинамического равновесия между участками реакции и отсутствие теплопотерь из зоны реакции.

1.10. Максимальная нормальная скорость горения – максимальная линейная скорость распространения фронта пламени в газовых смесях, определяемая в специальных условиях.

1.11. Максимальное давление взрыва и максимальная скорость нарастания давления взрыва

Максимальное давление взрыва – наибольшее давление, возникающее при дефлаграционном взрыве газо-, паро- или

пылевоздушных смесей в замкнутом объеме при начальном давлении смеси 101,3 кПа.

Максимальная скорость нарастания давления взрыва – максимальное значение производной давления взрыва по времени на восходящем участке зависимости давления взрыва газо-, паро- или пылевоздушной смеси в замкнутом сосуде от времени.

1.12. Максимальная степень расширения продуктов горения – максимальная величина отношения объема конечных продуктов горения при температуре пламени к объему исходной смеси.

1.13. Нижний концентрационный предел распространения пламени для аэровзвесей твердых горючих веществ – количество горючего вещества, выраженное в граммах и отнесенное к 1 $м^3$ исходной смеси горючего с окислительной средой, при уменьшении которого смесь становится неспособной к распространению пламени.

1.14. Температура самовоспламенения – самая низкая (в условиях специальных испытаний) температура вещества, при которой происходит резкое увеличение скорости экзотермических реакций, заканчивающееся пламенным горением.

1.15. Температурные пределы распространения пламени – значения температур, при которых насыщенные пары вещества образуют в окислительной среде концентрации, равные соответственно нижнему (нижний температурный предел) или верхнему (верхний температурный предел) концентрационным пределам распространения пламени.

1.16. Безопасный максимальный экспериментальный зазор (БЭМЗ) – максимальный зазор между фланцами оболочки, через который не происходит передача взрыва из оболочки в окружающую среду при любой концентрации горючего в воздухе.

1.17. Максимальная скорость распространения пламени вдоль поверхности горючей жидкости — максимальная линейная скорость распространения фронта пламени по узкой паровоздушной прослойке, образующейся вблизи свободной поверхности испаряющейся на воздухе горючей жидкости.

1.18. Минимальная огнетушащая концентрация газового средства пожаротушения (ГОС) — минимальная объемная доля

ГОС в смеси с окислительной средой, при которой достигается тушение модельного очага горения.

2. МЕТОДЫ РАСЧЕТА ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ

2.1. Методы расчета концентрационных пределов распространения пламени для газо- и паровоздушных смесей

2.1.1. *Метод расчета нижнего концентрационного предела распространения пламени*

Нижний предел $\varphi_н$ в объемных процентах для индивидуальных веществ, состоящих из атомов C, H, O, N, рассчитывается по формуле

$$\varphi_н = 100/(h_C n_C + h_H n_H + h_O n_O + h_N n_N + h_f \Delta H_f^\circ + 1), \quad (1)$$

где n_C, n_H, n_O, n_N – число атомов C, H, O в молекуле горючего; h_C, h_H, h_O, h_N, h_f – коэффициенты; их значения составляют: $h_C = 8{,}737$, $h_H = 2{,}757$, $h_O = -0{,}522$, $h_N = -0{,}494$, $h_f = 2{,}36 \times 10^{-2}$ кДж/моль; ΔH_f° – стандартная теплота образования горючего вещества, кДж/моль; значения ΔH_f° рассчитываются по формуле (37).

Относительная средняя квадратичная погрешность расчета по формуле (1) не превышает 6 %.

Пример. Рассчитать нижний предел распространения пламени для о-ксилола C_8H_{10} по формуле (1). Стандартная теплота образования вещества составляют 18,99 кДж/моль:

$$\varphi_н = 100/(8{,}737 \cdot 8 + 2{,}757 \cdot 10 - 2{,}36 \cdot 10^{-2} \cdot 18{,}99 + 1) = 1{,}02 \ \% \text{ (об.)}$$

2.1.2. *Метод расчета верхнего концентрационного предела распространения пламени*

Верхний предел $\varphi_в$ в объемных процентах для индивидуальных органических веществ рассчитывается по формуле

$$\varphi_в = 100/\left(\sum_{i=1}^{n} h_i n_i + \sum_{k=1}^{m} g_k\right), \quad (2)$$

где n_i – число i-х молекулярных связей в молекуле горючего (например, C–C, C–H, C–O и т. д.); h_i – параметр i-й связи; значения h_i приведены в табл. 1; g_k – коэффициент, учитывающий те или иные особенности строения молекулы горючего (наличие в молекуле циклов, эпоксигрупп и т. д.); значения g_k для некоторых структурных групп приведены в табл. 2.

Относительная средняя квадратичная погрешность расчета по формуле (1) составляет 11 %.

Таблица 1

Вид связи	Значение h_i	Вид связи	Значение h_i
C–H	1,39	C–N	-1,77
C–C	-0,84	N–H	0,69
C=C	0,24	C⁼⁼C	0,89
C–O	-1,40	O–H	1,25
C=O	1,31	C≡N	2,07
C–Cl	0,71	C≡C	1,93

Таблица 2

Структурная группа	Значение g_k
–CHO	-1,47
–C–C– \ / O	-1,11
Неароматический цикл	$9/n_C$

Пример. Рассчитать верхний концентрационный предел распространения пламени для кротонового альдегида по формуле (2). Эмпирическая формула C_4H_6O, структурная формула $H_2C = CH–CH_2–CH = O$.

Из структурной формулы определяются значения n_i: $n_{C\text{-}H} = 6$, $n_{C\text{-}C} = 2$, $n_{C=O} = 1$, $n_{C=C} = 1$.

По формуле (2) получаем:

$$\varphi_в = 100/(1{,}39 \cdot 6 - 0{,}84 \cdot 2 + 0{,}24 \cdot 1 + 1{,}31 \cdot 1 - 1{,}47) = 15{,}7 \text{ \% (об.)}$$

2.1.3. *Метод расчета концентрационных пределов распространения пламени для смесей горючих веществ при начальной температуре 25 °С*

Метод распространяется на вещества, не вступающие между собой в химическую реакцию при начальной температуре.

Нижний (верхний) концентрационный предел распространения пламени для смеси $\varphi_п$ в объемных процентах рассчитывается по формуле

$$\varphi_п = 100 / \sum_{k=1}^{n} (\varphi_k / \varphi_{пк}), \qquad (3)$$

где $\varphi_{пк}$ – концентрационный предел распространения пламени k-го горючего компонента, % (об.); φ_k – концентрация k-го компонента в смеси, % (об.); n – число горючих компонентов в смеси.

Если какие-либо из величин $\varphi_{пк}$ неизвестны, они рассчитываются по методам, приведенным в разделах 2.1.1 и 2.1.2.

Относительное среднеквадратическое отклонение расчета не превышает 30 %.

Пример. Рассчитать нижний предел распространения пламени смеси паров этанола и изопропанола, содержащей 50 % (об.) этанола и 50 % (об.) изопропанола. Для этанола $\varphi_{н1} = 3{,}61$ % (об.), для изопропанола $\varphi_{н2} = 2{,}23$ % (об.).

$\varphi_н = 100 : (50 : 3{,}61 + 50 : 2{,}23) = 2{,}76$ % (об.).

2.2. Метод расчета минимальной флегматизирующей концентрации флегматизатора и минимального взрывоопасного содержания кислорода

Минимальную флегматизирующую концентрацию газовых средств пожаротушения $С_{мфк}$, % (об.), вычисляют по формуле

$$С_{мфк} = \frac{100F}{F + \gamma(1 + \frac{С_{м_2}}{100\beta_м})}, \qquad (4)$$

где γ – эмпирический безразмерный параметр, значения которого приведены в табл. 3; C_{O_2} – концентрация кислорода в воздухе, % (об.); β_{CO} – стехиометрический коэффициент кислорода в реакции сгорания до CO и H_2O. Величину β_{CO} вычисляют по формуле

$$\beta_{CO} = 0{,}5n_C + 0{,}25n_H - 0{,}5n_O, \qquad (5)$$

где n_C, n_H, n_O – число атомов C, H, O в молекуле горючего; F – безразмерная функция, которую вычисляют по формуле

$$F = \frac{C_{M_2}}{100\beta_M}(h_C n_C + h_H n_H + h_O n_O + h_N n_N + h_f \Delta H_f^\circ) - 1, \qquad (6)$$

где h_C, h_H, h_O, h_N, h_f – коэффициенты; их значения составляют: $h_C = 2{,}373$, $h_H = 2{,}757$, $h_O = -0{,}522$, $h_N = -0{,}494$, $h_f = 2{,}58 \times \times 10^{-2}$ кДж/моль; ΔH_f° – стандартная теплота образования горючего вещества, кДж/моль.

Таблица 3

Флегматизатор	γ	Флегматизатор	γ
N_2	1,0	$CFCl_3$	4,0
CO_2	1,6	CCl_4	4,8
H_2O	1,2	$C_2F_4Cl_2$	6,0
$C_2F_3Cl_3$	5,6	C_2F_5Cl	6,0
$C_2F_4Br_2$	21,3	C_4F_{10}	4,3
SF_6	3,9	C_2F_5I	5,6
CF_2ClH	3,3	CF_3H	1,6
CF_2Cl_2	4,5	C_3F_7H	3,0
C_3F_8	6,1	C_4F_8	2,7
CF_4	2,4	C_2F_5H	2,5
CF_3Br	16,2	CF_3I	15,5

Концентрация горючего в смеси, соответствующей по составу точке флегматизации, вычисляется по формуле

$$C_{гф} = \frac{100 - C_{мфк}}{1 + \beta_{CO}\dfrac{100}{C_{O_2}}}. \qquad (7)$$

Минимальное взрывоопасное содержание кислорода (МВСК) в объемных процентах рассчитывается по формуле

$$\text{МВСК}=(100 - C_{\text{мфк}} - C_{\text{гф}})\cdot\frac{C_{O_2}}{100}. \qquad (8)$$

Относительная средняя квадратичная погрешность расчета по формулам (4) и (8) не превышает 10 %.

Пример. Рассчитать концентрацию флегматизатора в экстремальной точке области распространения пламени и МВСК при флегматизации метана перфторбутаном. Стандартная теплота образования метана – минус 74,85 кДж/моль.

По формуле (5) вычисляем: $\beta_{CO} = 0,5 \cdot 1 + 0,25 \cdot 4 = 1,5$. По формуле (6) находим:

$$F = \frac{21}{100 \cdot 1,5}(2,373 + 2,757 + 2,58 \cdot 10^{-2} \cdot (74,85)) - 1 = 0,606.$$

Согласно табл. 3, для C_4F_{10} $\gamma = 4,3$. Подставляя значения β_{CO}, F и γ в (4), получаем:

$$C_{\text{мфк}} = \frac{100 \cdot 0,606}{0,606 + 4,3 \cdot (1 + \frac{21}{100 \cdot 1,5})} = 11 \ \% \text{ (об.)};$$

$$C_{\text{ГФ}} = \frac{100 - 11}{1 + 1,5 \cdot \frac{100}{21}} = 10,9 \ \% \text{ (об.)}.$$

Отсюда МВСК = $(100 - 11 - 10,9) \cdot \frac{21}{100} = 16,4$ % (об.).

2.3. Метод расчета минимальной огнетушащей концентрации газовых средств пожаротушения

Метод расчета минимальных огнетушащих концентраций газовых средств пожаротушения распространяется на горючие вещества, состоящие из атомов C, H, O, N.

Минимальную огнетушащую концентрацию газовых средств пожаротушения $C_{\text{мок}}$, % (об.), вычисляют по формуле

$$C_{\text{мок}} = \alpha \cdot C_{\text{мфк}}, \qquad (9)$$

где $\alpha = 0{,}47$ – безразмерный коэффициент; $C_{мфк}$ – минимальная флегматизирующая концентрация, рассчитанная по формуле (4).

Относительная средняя квадратичная погрешность расчета по формуле (9) составляет $\delta = 31$ %.

Пример. Рассчитать по формуле (9) значение минимальной огнетушащей концентрации перфторбутана для тушения факела метана.

Для перфторбутана значение $C_{МФК}$ составляет 11 % (об.). Подставляя его в формулу (9), получаем:

$C_{МОК} = 0{,}47 \cdot 11 = 5{,}2$ % (об.).

2.4. Методы расчета температуры вспышки и воспламенения

2.4.1. *Методы расчета температуры вспышки индивидуальных жидких веществ в закрытом тигле*

Температура вспышки (°С) веществ $t_{всп}$, имеющих нижеперечисленные структурные группы (табл. 4), рассчитывается по формуле

$$t_{всп} = a_0 + a_1 t_{кип} + \sum_{j=2}^{q} a_j l_j , \qquad (10)$$

где a_1 – размерный коэффициент, равный минус 73,14 °С; a_1 – безразмерный коэффициент, равный 0,659; $t_{кип}$ – температура кипения исследуемой жидкости, °С; l_j – число структурных групп j-го вида в молекуле; a_j – эмпирические коэффициенты, приведенные в табл. 4.

Таблица 4

Значения эмпирических коэффициентов (для различных видов структурных групп)

Структурная группа	a_j, °С	Структурная группа	a_j, °С
C–C	-2,03	C=O	11,66
C–H	1,105	C≡N	12,13
C–O	2,47	N–H	5,83
C=C	1,72	O–H	23,90

Окончание табл. 4

Структурная группа	a_j, °С	Структурная группа	a_j, °С
C–N	14,15	C–C	-0,28
C–Cl	15,11	C–F	3,33
C–Br	19,40	C–S	2,09
Si–H	11,00	C=S	-11,91
Si–C	-4,84	H–S	5,64
Si–Cl	10,07	P–O	3,27
		P=O	9,64

Средняя квадратичная погрешность расчета по формуле (10) составляет 9—13 °С.

Для органических соединений, состоящих из атомов С, Н, О, N, а также галоидорганических и элементоорганических соединений, содержащих атомы S, Si, P, Cl, температура вспышки рассчитывается по формуле

$$t'_{всп} = C_0 + C_1 \cdot t_{кип} + C_2 |\Delta H_{сг}|,$$

где $\Delta H_{сг}$ – мольная теплота сгорания вещества, кДж/моль; C_0, C_1, C_2 – эмпирические константы, величины которых приведены в табл. 5.

Таблица 5

Значения эмпирических констант C_0, C_1, C_2 (для различных классов соединений)

Класс соединений	C_0, °С	C_1	C_2, кДж/моль
Соединения, состоящие из атомов С, Н, О, N	- 45,5	0,83	-0,00812
атомов С, Н, О, N, Cl	-39,6	0,79	-0,0147
Соединения, содержащие атомы F, Br	-57,4	0,79	-0,0147
Элементоорганические соединения, содержащие атомы S, Si, P, Cl	- 45,5	0,83	-0,0082

Средняя квадратическая погрешность расчета по формуле (11) составляет 9—13 °С.

Более точную температуру вспышки перечисленных в табл. 6 классов веществ рассчитывают по формуле

$$t_{всп} = a + b \cdot t_{кип}, \qquad (12)$$

где a и b – эмпирические коэффициенты, значения которых приведены в табл. 6.

Таблица 6

Значения эмпирических коэффициентов a и b (для разных классов веществ)

Класс веществ	a, °C	b
Алканы	-73,22	0,693
Спирты	-41,69	0,652
Алкиланилины	-21,94	0,533
Карбоновые кислоты	-43,57	0,708
Алкилфенолы	-38,42	0,623
Ароматические углеводороды	-67,83	0,665
Альдегиды	-74,76	0,813
Бромалканы	-49,56	0,665
Кетоны	-52,69	0,643
Хлоралканы	-55,70	0,631

Средняя квадратическая погрешность при расчете по формуле (12) составляет 3—5 °C).

Если известна зависимость давления насыщенных паров вещества от температуры, то температура вспышки (°C) рассчитывается по формуле

$$t_{всп} = \frac{A_Б}{P_{всп} \cdot D_0 \cdot \beta} - 273, \qquad (13)$$

где $P_{всп}$ – парциальное давление паров горючего вещества при температуре вспышки, кПа; D_0 – коэффициент диффузии пара в воздух, $см^2/с$; β – стехиометрический коэффициент кислорода в реакции горения; $A_Б$ — константа, равная 280 кПа/($см^2 \cdot с \cdot К$).

Средняя квадратическая погрешность расчета температуры вспышки по формуле (13) составляет 10—13 °C.

2.4.2. *Методы расчета температуры вспышки смесей горючих жидкостей в закрытом тигле*

Температура вспышки смесей горючих жидкостей $t_{вс}$ (°С) рассчитывается по формуле

$$\sum_{i=1}^{k} x_i \exp\left[\frac{\Delta H_{исп}}{R(t_{всп}+273)} + \frac{\Delta H_{исп}}{R(t_{всп}+273)}\right] = 1, \qquad (14)$$

где x_i – мольная доля i-го компонента в жидкой фазе; $\Delta H_{исп_i}$ – мольная теплота испарения i-го компонента, кДж/моль; $t_{всп_i}$ – температура вспышки i-го компонента, °С; R – универсальная газовая постоянная.

Величина $\Delta H_{исп_i}/R$ может быть рассчитана по интерполяционной формуле

$$\Delta H_{исп_i}/R = -2918{,}6 + 19{,}6(t_{кип_i} + 273), \qquad (15)$$

где $t_{кип_i}$ – температура кипения i-го компонента, °С.

Средняя квадратическая погрешность расчета по формуле (14) составляет 9 °С.

Если известна зависимость давления насыщенных паров от температуры для каждого из компонентов, то температура вспышки смеси $t_{всп\ см}$ (°С) рассчитывается по формуле

$$\sum_{i=1}^{k}\left[x_i 10^{a_i}(1642 - Q_i)/(1642 - Q_{см_i})\right] = 1, \qquad (16)$$

где $a_i = B_i(\theta_{см_i} - \theta_i)/\theta_{см_i} \cdot \theta_i$; $\theta_i = t_{всп_i} + C_{A_i}$; $\theta_{см_i} = t_{всп\ см} + A_i$; B_i, C_{A_i} — константы уравнения Антуана для i-го компонента.

Средняя квадратическая погрешность расчета по формуле (16) составляет 11 °С.

Температура вспышки бинарных смесей жидкостей $t_{всп\ см}$, принадлежащих к одному гомологическому ряду, н-спиртов или сложных эфиров нормального строения (°С) рассчитывается по формуле

$$t_{всп\ см} = t'_{всп} + \Delta[x + (m - 1)(x')^m], \qquad (17)$$

где $t'_{всп}$ — температура вспышки легкокипящего компонента, °С; Δ — гомологическая разность по температуре вспышки в рассматриваемом ряду, °С; x — массовая доля высококипящего компонента в жидкой фазе; m — разность между числом углеводородных атомов компонентов смеси; x' — коэффициент, учитывающий нелинейный характер зависимости $t_{всп}$ от x. При $x \geq 0{,}5\ x' = 2x - 1$, при $x < 0{,}5\ x'$.

Средняя квадратическая погрешность расчета по формуле (17) превышает на 2 °С погрешность $t'_{всп}$.

2.4.3. *Методы расчета температуры вспышки индивидуальных жидких веществ в открытом тигле*

Температура вспышки в открытом тигле рассчитывается по формуле (10) с использованием значений эмпирических коэффициентов a_j из табл. 7.

Таблица 7

Величина эмпирических коэффициентов a_j (для различных структурных групп)

Структурная группа	a_j, °С	Структурная группа	a_j, °С
C – C	3,63	C = O	25,36
C – H	0,35	C – S	14,86
C – O	4,62	N – H	18,15
C = C	-4,18	O – H	44,29
C – N	-7,03	C – C	6,48
H – S	10,75	H – Si	-4,58
P – O	22,23	– $SiCl_3$	50,49
P = O	-9,86		

Коэффициенты a_0 и a_1 при расчете температуры вспышки в открытом тигле равны соответственно минус 73,00 и 0,409 °С.

Средняя квадратическая погрешность расчета составляет 10 °С.

Температура вспышки органических и некоторых элементоорганических веществ в открытом тигле, если известна их мольная теплота сгорания, вычисляется по формуле (11) с использованием коэффициентов C_0, C_1, C_2, равных соответственно: минус 47,58, 0,826 и 0,00612 кДж/моль.

Средняя квадратическая погрешность расчета составляет 13 °С.

Если известна зависимость давления насыщенных паров от температуры, то температура вспышки в открытом тигле рассчитывается по формуле (13), где $A_Б = 427$ кПа/(см^2 · с · К) .

Средняя квадратическая погрешность расчета составляет 13 °С.

2.4.4. *Методы расчета температуры воспламенения индивидуальных жидких веществ*

Если известна зависимость давления насыщенных паров от температуры, то для определения температуры воспламенения веществ, состоящих из атомов С, Н, О, N, используется формула (13), в которой $A_Б$ =453 кПа/(см^2 · с · К) (для фосфорорганических веществ $A_Б$ =1333 кПа/(см^2 · с · К).

Средняя квадратическая погрешность расчета по формуле (13) составляет 6 °С.

Температура воспламенения веществ, в состав которых входят структурные группы, указанные в табл. 8, вычисляется по формуле (10) с использованием эмпирических коэффициентов из табл. 8.

Таблица 8

Значения эмпирических коэффициентов a_j (для разных видов структурных групп)

Структурная группа	a_j, °С	Структурная группа	a_j, °С
С – С	0,0270	С = О	-0,826
С – Н	-2,118	N – Н	-0,261
С – О	-0,111	О – Н	8,216

Окончание табл. 8

Структурная группа	a_j, °C	Структурная группа	a_j, °C
C = C	-8,980	C – C	-2,069
C – N	-5,876		

Коэффициенты a_0 и a_1 равны соответственно минус 47,787 и 0,8818 °C.

Средняя квадратическая погрешность расчета составляет 5 °C.

Температура воспламенения $t_{всп}$ (°C) алифатических спиртов и сложных эфиров рассчитывается по формуле

$$t_{всп} = \frac{t_{кип} + 273}{1 + k(t_{кип} + 273)} - 273, \qquad (18)$$

где $t_{кип}$ – температура кипения вещества, °C; k – эмпирический коэффициент, составляющий $6 \cdot 10^{-4}$ для спиртов и $7 \cdot 10^{-4}$ для сложных эфиров.

Средняя квадратическая погрешность расчета температуры воспламенения спиртов и сложных эфиров по формуле (18) составляет соответственно 2 и 4 °C.

Пример 1. Рассчитать температуру вспышки в закрытом тигле толуола $C_6H_5CH_3$ по формуле (10). Температура кипения вещества равна 110,6 °C.

В соединении имеется шесть связей C—C, одна связь C—C и восемь связей C–H. С помощью данных табл. 4 находим:

$$t_{всп} = (-73{,}14) + 0{,}659 \cdot 110{,}6 + 6 \cdot (-0{,}28) + 1 \cdot (-2{,}03) + 8 \cdot 1{,}105 = 4{,}86 \text{ °C}.$$

Экспериментальное значение $t_{всп}$ составляет 4 °C, погрешность расчета равна 0,86 °C.

Пример 2. Рассчитать температуру вспышки в закрытом тигле диэтиламина $(C_2H_5)_2NH$ по формуле (11). Температура кипения вещества 55,2 °C, теплота сгорания 2820 кДж/моль. Используя данные табл. 5, получим:

$$t_{всп} = -45{,}5 + 0{,}83 \cdot 55{,}2 - 0{,}0082 \cdot 2820 = -23{,}44 \text{ °C}.$$

$$t_{всп} = -45,5 + 0,83 \cdot 55,2 - 0,0082 \cdot 2820 = -23,44 \ °C.$$

Экспериментальное значение температуры вспышки диэтиламина составляет минус 26 °С, погрешность расчета 2,56 °С.

Пример 3. Рассчитать температуру вспышки в закрытом тигле додекана $C_{12}H_{26}$ по формуле (12). Температура кипения вещества 216 °С. Коэффициенты определяем по табл. 6. Получаем:

$$t_{всп} = -74,0 + 0,69 \cdot 216 = 75,0 \ °C.$$

Экспериментальное значение равно 74 °С, погрешность расчета 1,0 °С.

Пример 4. Рассчитать температуру вспышки в закрытом тигле этиленгликоля $C_2H_6O_2$ по формуле (13). Коэффициенты A, B, C_A равняются соответственно 8,8672;3193,6 и 273,15.

Для расчета температуры вспышки вычисляем коэффициент диффузии D_0 по формуле

$$D_0 = 1/\sqrt{(25 + 3n_c)n_c + n_н + 17n_0} = 0,099 \ см^2/с.$$

По формуле (13) находим $P_{всп}(t_{всп} + 273)$.

Температуру вспышки определяем методом последовательных приближений. Принимаем $t_{всп}$ =107 °С, тогда

$$P_{всп} = 8,8672 - \frac{3193,6}{(273,15 + 107)} = 0,46299; \ P_{всп} = 2,903 \text{ кПа};$$

$$P_{всп}(t_{всп} + 273) = 1103.$$

Принимаем $t_{всп}$ = 108 °С, тогда $P_{всп}$ =0,48505; $P_{всп}$ = 3,055 кПа; $P_{всп}(t_{всп} + 273) = 1167$.

Таким образом, температура вспышки составляет 107 °С. Погрешность расчета 13 °С.

Пример 5. Рассчитать температуру воспламенения бутилового спирта C_4H_9OH по формуле (18). Температура кипения вещества 117,5 °С.

Коэффициент k для спиртов равен 0,0006.

$$t_{всп} = \frac{(273{,}15 + 117{,}5)}{1 + 0{,}0006(273{,}15 + 117{,}5)} - 273 = 43 \text{ °C}.$$

Экспериментальное значение температуры воспламенения 41 °С, погрешность расчета 2 °С.

2.5. Методы расчета температурных пределов распространения пламени

2.5.1. *Методы расчета температурных пределов распространения пламени для индивидуальных жидких веществ*

2.5.1.1. Если известна зависимость давления насыщенных паров жидкости от температуры, то величина нижнего или верхнего температурного предела распространения пламени $t_п$ (°С) рассчитывается с использованием соответствующего значения концентрационного предела распространения пламени $\varphi_п$ по формуле

$$t_п = \frac{B}{A - \lg(\varphi_п \cdot P_0/100)} - C_A, \qquad (19)$$

где A, B, C_A – константы уравнения Антуана; P_0 – атмосферное давление, кПа.

Величина $\varphi_п$ может быть рассчитана по методам, рекомендуемым в п. 2.1. Погрешность расчета по формуле (19) определяется погрешностью величины $\varphi_п$.

2.5.1.2. Для веществ, состоящих из структурных групп, представленных в табл. 17, температурные пределы распространения пламени (°С) определяются по формуле

$$t_п = a_0 + a_1 t_{кип} + \sum_{j=2}^{n} a_j l_j \qquad (20)$$

с использованием значений коэффициентов a_j из табл. 9 для нижнего $t_н$ и верхнего $t_в$ температурных пределов соответственно.

Таблица 9

Значения коэффициентов a_j для формулы (20)

Связь	a_j, °C		Связь	a_j, °C	
	$t_н$	$t_в$		$t_н$	$t_в$
C–H	*-0,009*	*0,570*	C=C	5,57	5,86
C–C	-0,909	-1,158		-4,40	-4,60
C–O	0,110	1,267	C–N	-2,14	0,0967
O–H	19,75	17,80	N–H	6,53	6,152
			C=C	-2,66	-4,64

Коэффициенты a_0 и a_1 для нижних температурных пределов распространения пламени равны соответственно минус 62,46 и 0,655 °C, а для верхних пределов минус 41,43 и 0,723 °C.

Среднее квадратическое отклонение расчета по формуле (20) для значений нижнего температурного предела составляет 6,6 °C, для значений верхнего температурного предела – 9,2 °C.

2.5.1.3. Для классов веществ, перечисленных в табл. 10, температурные пределы распространения пламени рассчитываются по формуле

$$t_п = k \cdot t_{кип} - l, \qquad (21)$$

где $t_{кип}$ – температура кипения, °C; k, l – коэффициенты, постоянные в пределах гомологического ряда, величины которых приведены в табл. *10*.

Таблица 10

Значения коэффициентов k и l в формуле (21)

Гомологический ряд	Температурный предел	k	l, °C
Углеводороды алифатические	Нижний	0,69	74
	Верхний	0,79	51
Спирты алифатические	Нижний	0,61	38
	Верхний	0,69	15
Эфиры сложные	Нижний	0,61	54
	Верхний	0,75	33
Алкиламины первичные	Нижний	0,50	55

Средняя квадратическая погрешность расчета по формуле (21) не превышает 10 °С.

2.5.1.4. В случаях, не предусмотренных в пп. 2.5.1.1–2.5.1.3, величина нижнего температурного предела распространения пламени $t_н$ (°С) рассчитывается по формуле

$$t_н = t_{всп} - C, \qquad (22)$$

где С – константа, равная 2 °С, если для расчета используется значение $t_{всп}$ в закрытом тигле, и равная 8 °С, если для расчета используется значение $t_{всп}$ в открытом тигле.

Средняя квадратическая погрешность расчета по формуле (22) определяется погрешностью величины $t_{всп}$ и, как правило, не превышает 12 °С.

2.5.2. Методы расчета температурных пределов распространения пламени для смесей жидкостей, представляющих собой растворы

2.5.2.1. *Методы расчета температурных пределов для смесей горючих жидкостей*

Если известна зависимость давления насыщенных паров от температуры для каждого из компонентов смеси, то температурный предел распространения пламени для смеси $t_{псм}$ (°С) рассчитывается по формуле

$$\sum_{i=1}^{k} \gamma_i x_i \cdot 10^{a_i} = 1, \qquad (23)$$

где k – число компонентов смеси; γ_i – коэффициент активности i-го компонента; x_i – мольные доли i-го компонента в жидкой фазе; $a_i = B_i\left(\theta_{см_i} - \theta_i\right)/\theta_{см_i} \cdot \theta_i$; $\theta_i = t_{п_i} + C_{A_i}$; $\theta_{см} = t_{псм} + C_{A_j}$; B_i, C_{A_i} – константы уравнения Антуана для i-го компонента смеси; $t_{п_i}$ – температурный предел распространения пламени для i-го компонента.

Средняя квадратическая погрешность расчета по формуле (23) составляет 10 °С для нижнего температурного предела и не превышает 20 °С для верхнего.

Если известна зависимость давления насыщенных паров от температуры хотя бы для одного компонента смеси, нижний температурный предел распространения пламени для смеси $t_{нсм}$ (°С) рассчитывается по формуле

$$\sum_{i=1}^{k} x_i \exp\left[\frac{\Delta H_{исп_i}}{R(t_{н_i}+273)} - \frac{\Delta H_{исп_i}}{R(t_{нсм}+273)}\right] = 1, \qquad (24)$$

где $\Delta H_{исп_i}$ – мольная теплота испарения i-го компонента смеси, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная; $t_{н_i}$ – нижний температурный предел распространения пламени i-го компонента, °С.

Величина $\Delta H_{исп_i}/R$ может быть определена по интерполяционной формуле

$$\Delta H_{исп_i}/R = -2918{,}6 + 19{,}6(t_{кип_i} + 273), \qquad (25)$$

где $t_{кип\,i}$ — температура кипения i-го компонента, °С.

Средняя квадратическая погрешность расчета по формуле (24) составляет 10 °С.

2.5.2.2. *Метод расчета нижнего температурного предела распространения пламени для смесей горючих и негорючих жидкостей*

Если смесь жидкостей представляет собой раствор, то, используя известную зависимость давления насыщенных паров от температуры для каждого негорючего компонента, можно рассчитать нижний температурный предел распространения пламени для смеси $T_{нсм}$ (К):

$$\sum_{i=1}^{k} x_i \exp\left[\Delta H_{исп_i}\left(\frac{1}{T_{н_i}} - \frac{1}{T_{нсм}}\right)\right] - \sum_{j=1} x_j \exp\left[\Delta H_{исп_j}\left(\frac{1}{T_{н_j}} - \frac{1}{T_{нсм}}\right)\right] = 1, \qquad (26)$$

где x_i, x_j – мольные доли i-го горючего и j-го негорючего компонентов в жидкой фазе; $\Delta H_{исп_i}$, $\Delta H_{исп_j}$ – мольная теплота испарения i-го горючего и j-го негорючего компонентов, кДж/моль; $T_{н_i}$ – нижний температурный предел распространения пламени i-го горючего компонента, К; $T_{н_i о}$ – условный нижний температурный предел распространения пламени j-го негорючего компонента, который рассчитывается по формуле

$$T_{н_j} = \frac{B_j}{A_j - \lg[P_0/\gamma - 1]} - C_{A_j}, \qquad (27)$$

где A_j, B_j, C_{A_j} – константы уравнения Антуана для данного негорючего компонента; P_0 – атмосферное давление, кПа; γ – параметр, характеризующий флегматизирующее или ингибирующее влияние негорючего компонента в паровой фазе (табл. 11).

Средняя квадратическая погрешность расчета по формуле (26) составляет 10 °С.

Таблица 11

Значения γ для наиболее распространенных негорючих компонентов

Вещество	γ
Вода	1,23
Тетрахлорметан	4,80
1,1,2-Трифтортрихлорэтан	5,60
1,2-Дибромтетрафторэтан	21,30

Пример. Рассчитать нижний температурный предел распространения пламени для этиленгликоля $C_2H_6O_2$ по формулам (19) и (20). Коэффициенты A, B, C_A равняются соответственно 8,8672; 3193,6 и 273,15.

В соответствии с разделом 2.1.1 находим нижний концентрационный предел распространения пламени: $\varphi_н$ = 3,8 % (об.).

Используя формулу (19), находим $t_н$:

$$t_н = \frac{3193,6}{8,8672 - \lg(3,8 \cdot 1,013)} - 273,15 = 112\ °C.$$

Экспериментальное значение $t_н$ равно 112 °С.

Для расчета $t_н$ этиленгликоля по формуле (20) используем коэффициенты из табл. 9 и значения температуры кипения 197,8 °С (470,8 К). Из структурной формулы $HO-CH_2-CH_2-OH$ получаем четыре связи типа С—Н, одну связь типа С—С, две связи С—О и две связи О—Н. Используя коэффициенты из табл. 9, получаем:

$$T_н = 31{,}73 + 0{,}655 \cdot 470{,}8 + (-0{,}009) \cdot 4 + (-0{,}909) \cdot 1 + 0{,}110 \cdot 2 + 19{,}75 \cdot 2 =$$

$$= 378{,}88 \text{ К } (105{,}9 \text{ °С}).$$

Погрешность расчета по формуле (20) для этиленгликоля составляет 6,1 °С.

2.6. Метод расчета температур вспышки, воспламенения и температурных пределов распространения пламени при давлении, отличном от (101,3 ±1,3) кПа

Если известна зависимость давления насыщенного пара от температуры, то величина температуры вспышки, воспламенения и температурных пределов воспламенения при давлении Р в интервале от 13,3 до 202,6 кПа вычисляется (°С) по формуле

$$t = B \Big/ \left(\frac{B}{C_A + t_0} - \lg \frac{P}{P_0} \right) - C_A , \qquad (28)$$

где t_0 — температура вспышки, воспламенения или температурный предел распределения пламени при давлении P_0, равном 101,3 кПа; В, C_A — константы уравнения Антуана.

Величина t_0 рассчитывается по методам, изложенным в предыдущих разделах. Погрешность расчета по формуле (28) определяется погрешностью расчета t_0.

2.7. Метод расчета минимальной энергии зажигания газо- и паровоздушных смесей

Минимальная энергия зажигания W (Дж) рассчитывается по формуле

$$W = \alpha q l_k^3, \qquad (29)$$

где $\alpha = 0,5$ – коэффициент пропорциональности; q – удельное объемное количество тепла, необходимое для нагрева горючей смеси от ее начальной температуры $t_{нач}$ до температуры самовоспламенения, Дж/м^3; l_k – величина критического зазора, м.

Удельное объемное количество тепла, необходимое для нагрева горючей смеси от $t_{нач}$ до $t_{св}$, рассматривается как тепло, нужное для нагрева воздуха $q_г$, и вычисляется (Дж) по формуле

$$q_г = \int_{t_{нач}}^{t_{св}} C_p \rho_г \, dt, \qquad (30)$$

где C_p – теплоемкость воздуха, Дж/(кг · град); $\rho_г$ – плотность воздуха, кг/м^3.

Величину $q_г$ можно вычислить по табл. 12.

Таблица 12

Зависимость теплосодержания воздуха от температуры

Температура, °С	Теплоемкость воздуха, кДж/(м^3 · град)	Тепло, затрачиваемое на нагрев 1 м^3 воздуха от 20 °С, кДж
20	1,211	-
30	1,171	11,09
40	1,134	23,4
50	1,098	34,6
60	1,055	45,4
70	1,034	55,8
80	1,099	66,2
90	0,977	75,9
100	0,955	85,5
120	0,906	103,6
140	0,865	121,3
160	0,829	137,9
180	0,796	153,8
200	0,765	169,1

Окончание табл. 12

Температура, °С	Теплоемкость воздуха, кДж/(м^3 · град)	Тепло, затрачиваемое на нагрев 1 м^3 воздуха от 20 °С, кДж
250	0,700	204,1
300	0,644	236,3
350	0,600	266,3
400	0,560	294,3
500	0,501	344,4
600	0,450	384,4
700	0,411	430,5
800	0,380	468,5
900	0,353	503,8
1000	0,328	536,6
1100	0,308	567,4
1200	0,290	596,4

При расчете критического зазора зажигания $l_к$ используются значения максимального экспериментального безопасного зазора (МЭБЗ), ГОСТ 12.1.001-78:

$$l_к = 2 \text{ МЭБЗ}. \qquad (31)$$

Среднеквадратическая погрешность расчета по формуле (29) составляет 90 %.

Пример. Рассчитать минимальную энергию зажигания паровоздушной смеси керосина осветительного марки А по формуле (29). Исходные данные: $t_{нач} = 70$ °С, $t_{св} = 238$ °С, $l_к = 1{,}8$ мм.

Используя данные табл. 12, находим:

$q_г = 1{,}4 \cdot 10^5$ Дж/м^3.

Подставляя $q = q_г$ в формулу (29), определяем значение минимальной энергии зажигания паров керосина при 70 °С:

$W = 0{,}5 \cdot 1{,}4 \cdot 10^5 \cdot (1{,}8 \cdot 10^{-3})^3 = 4{,}1 \cdot 10^{-4}$ Дж.

2.8. Метод расчета стехиометрической концентрации горючего вещества в воздухе

Для горючих веществ, состоящих из атомов C, H, O, N, S, Si, P, F, Cl, Br, J, стехиометрическая концентрация в процентах объемных определяется по формуле

$$\varphi_{ст} = 100/(4{,}84\beta + 1), \qquad (32)$$

где $\beta = m_C + m_S + m_{Si} + 2{,}5m_P + 0{,}25(m_н - m_x) - 0{,}5m_0$. (33)

В формуле (33) $m_C, m_S, m_{Si}, m_P, m_H, m_O$ — число атомов углерода, серы, кремния, фосфора, водорода и кислорода в молекуле горючего; m_x — суммарное число атомов F, Cl, Br, J в молекуле горючего.

Пример. Рассчитать стехиометрическую концентрацию этиленгликоля $C_2H_6O_2$ в воздухе по формуле (32).

По формуле (33) вычисляем:

$\beta = 2 + 0{,}25 \cdot 6 - 0{,}5 \cdot 2 = 2{,}5$.

Рассчитываем $\varphi_{ст}$ по формуле (32):

$\varphi_{ст} = 100/(4{,}84 \cdot 2{,}5 + 1) = 7{,}63\ \%$ (об.).

2.9. Методы расчета адиабатической температуры горения стехиометрических смесей горючего с воздухом $T_{ад}$ при постоянном давлении

2.9.1. *Методы расчета адиабатической температуры горения стехиометрических смесей горючих с воздухом без учета степени диссоциации продуктов горения*

Для расчета адиабатической температуры горения стехиометрической смеси горючего с воздухом без учета степени диссоциации продуктов горения определяется состав исходной смеси и продуктов сгорания по уравнению материального баланса для химической реакции горения, записанному в общем виде:

$$C_{m_C}H_{m_н}O_{m_o}S_{m_s}Si_{m_{Si}}P_{m_P}X_{m_x} + \beta \cdot O_2 + 3{,}84\beta \cdot N_2 =$$
$$= m_C CO_2 + m_S SO_2 + m_{Si} SiO_2 + 0{,}25\, m_P P_4O_{10} + m_X HX +$$
$$+ 0{,}5(m_H - m_X)H_2O + (3{,}84\beta + 0{,}5\, m_N)N_2. \qquad (34)$$

Состав исходной смеси характеризует левая часть равенства (34), а состав продуктов горения — правая.

Используя уравнение материального баланса (34), можно составить уравнение энергетического баланса, приравнивая сумму абсолютных энтальпий исходных веществ $\sum m_{i_н} H_i^\circ$ (при начальной температуре T_0, К) к сумме абсолютных энтальпий продуктов горения $\sum m_{j_к} H_j'$ (при адиабатической температуре горения стехиометрической смеси):

$$\sum m_{i_н} H_i^\circ = \sum m_{j_к} H_j' . \qquad (35)$$

Учитывая, что исходная смесь состоит из одного моля горючего вещества, β молей кислорода и $3{,}84\beta$ молей азота, а продуктами сгорания являются CO_2, SO_2, SiO_2, P_4O_{10}, H_2O и галоидкислоты HX (где X — это F, Cl, Br, J), уравнение (35) можно записать следующим образом:

$$H_г^\circ + \beta H_{O_2}^\circ + 3{,}84\beta H_{N_2}^\circ = m_C H'_{CO_2} + m_s H'_{SO_2} + m_{Si} H'_{SiO_2} +$$
$$+ 0{,}25\, m_P H'_{P_4H_{10}} + m_X H'_{HX} + 0{,}5(m_H - m_X) H'_{H_2O} +$$
$$(3{,}84\beta + 0{,}5\, m_N) H'_{N_2} . \qquad (36)$$

Задача вычисления адиабатической температуры горения сводится к нахождению такой температуры продуктов горения, при которой сумма абсолютных энтальпий продуктов горения $\sum m_{j_к} H_j'$, выражаемая правой частью уравнения (36), окажется равной сумме абсолютных энтальпий исходных (начальных) веществ $\sum m_{i_н} H_i^\circ$, выражаемой левой частью уравнения.

Значения абсолютных энтальпий простых веществ и продуктов горения при температурах 298—4000 К приведены в табл. 13 и 14. Величина теплоты образования одного моля горючего вещества ΔH_f° берется из справочной литературы или определяется расчетным путем.

Таблица 13

Абсолютные энтальпии простых веществ и продуктов горения при 298,15 К

Вещество	Абсолютная энтальпия при *298,15* К, кДж/моль	Вещество	Абсолютная энтальпия при *298,15* К, кДж/моль
Ar (газ)	6,190	HCl (газ)	35,960
Br_2 (жидкость)	-21,159	HF (газ)	8,590
C (графит)	385,450	H_2O (жидкость)	-34,071
C (газ)	1108,235	H_2O (газ)	9,898
CF_4 (газ)	87,688	N_2 (газ)	8,660
CO_2 (газ)	9,359	O_2 (газ)	8,674
Cl_2 (газ)	9,171	P (тв. белый)	719,625
F_2 (газ)	306,678	S (ромбическая)	298,460
H_2 (газ)	247,151	S_2 (газ)	725,954
HBr (газ)	76,477	Воздух	8,661
		Si	906,514

Стандартные теплоты образования с достаточной для практических целей точностью можно рассчитать по аддитивным вкладам связей по формуле

$$\Delta H_f^\circ = \sum_j \Delta\left(\Delta H_f^\circ\right)_j n_j, \qquad (37)$$

где n_j — число связей j-го типа в молекуле соединения; $\Delta\left(\Delta H_f^\circ\right)_j$ — аддитивный вклад связи j-го типа (табл. 15).

При расчете энтальпии необходимо учитывать следующие особенности.

1. Значение аддитивного вклада связи между одними и теми же элементами в общем виде зависит от структурной валентности атомов, участвующих в связи, кратности связи, наличия напряженной структуры молекул, связанной с деформацией валентных углов, взаимного сопряжения связей. Величина стуктурной валентности указана в табл. 15 в виде верхнего индекса символа элемента.

Таблица 14

Абсолютные энтальпии простых веществ и продуктов их горения, кДж/моль

T, K	Воздух	CO_2	CO	O_2	O	H_2O	OH	H_2	H	N_2	NO	Ar	C (графит)
0	0	0	279,07	0	246,55	0	158,04	238,94	335,17	0	89,78	0	393,21
298,15	8,66	9,35	287,74	8,67	253,27	9,91	166,86	247,39	341,36	8,67	98,95	6,19	394,19
400	11,64	13,36	290,71	11,69	255,48	13,36	169,88	250,37	343,47	11,64	101,99	8,30	395,21
600	17,62	22,25	296,67	17,91	259,73	20,41	175,78	256,22	347,63	17,56	108,09	12,46	398,14
800	23,86	32,14	302,90	24,49	263,93	27,93	181,72	262,11	351,79	23,71	114,48	16,61	401,87
1000	30,36	42,72	309,40	31,36	268,12	35,94	187,76	268,09	355,94	30,13	121,15	20,77	406,02
1200	37,09	53,77	316,14	38,41	272,29	44,48	193,98	274,21	360,09	36,78	128,02	24,92	410,45
1400	44,00	65,19	323,04	45,60	276,46	53,51	200,39	280,49	364,24	43,61	135,04	29,08	415,09
1600	51,05	76,87	330,08	52,91	280,63	62,97	206,99	286,95	368,40	50,58	142,17	33,23	419,90
1800	58,20	88,70	337,21	60,31	284,79	72,82	213,72	293,57	372,55	57,65	149,39	37,38	424,83
2000	65,44	100,71	344,42	67,81	288,96	83,02	220,60	300,36	376,70	64,81	156,66	41,54	429,85
2200	72,76	112,82	351,69	75,41	293,11	93,41	227,60	306,99	380,86	71,97	163,98	45,69	434,53
2400	80,14	125,04	359,01	83,10	297,28	104,14	234,71	314,03	385,01	79,26	171,35	49,85	439,69
2600	86,58	137,32	366,37	90,88	301,44	115,08	241,91	321,19	389,16	86,57	178,75	54,00	444,92
2800	95,06	149,69	373,77	98,74	305,61	126,22	249,22	328,46	393,32	93,91	186,17	58,15	450,20
3000	102,60	162,10	381,18	106,69	309,79	137,56	256,56	335,82	397,47	101,30	193,62	62,307	455,54
3200	110,17	174,55	388,64	114,72	313,98	149,05	263,99	343,27	401,62	108,71	201,08	66,46	460,93
3400	117,77	187,06	396,10	122,82	318,18	160,69	271,49	350,81	405,77	116,14	208,57	70,60	466,37
3600	125,41	199,61	403,60	130,98	322,39	172,47	279,04	358,44	409,93	123,61	216,08	74,77	471,94
3800	133,08	212,19	411,10	139,22	326,62	184,37	286,65	366,13	414,08	131,08	223,60	78,92	477,41
4000	140,78	224,81	418,63	147,51	330,87	196,42	294,30	373,90	418,23	138,58	231,13	83,08	483,00

Окончание табл. 14

T, K	HF	CF_4	F_2	F	HCl	Cl_2	Cl	HBr	Br_2	Br	P_4O_{10}	P (газ)	SO_2	SiO_2
0	0	75,04	298,14	226,25	27,35	0	119,33	67,90	0	94,93	0	1030,6	64,06	0
298,15	8,60	87,77	306,97	232,76	35,99	9,18	125,59	76,55	9,73	101,14	30,17	1036,8	44,61	6,93
400	11,56	94,60	310,25	265,06	38,96	12,71	127,85	79,53	13,43	103,25	51,69	1038,9	78,86	11,97
600	17,40	110,70	317,11	239,48	44,83	19,92	132,388	85,42	20,84	107,41	102,52	1043,1	88,15	23,85
800	23,28	128,93	324,29	243,80	50,82	27,30	136,92	91,52	28,33	111,59	159,64	1047,2	98,33	37,57
100	29,25	148,32	331,67	248,07	57,04	34,78	141,39	97,86	35,86	115,82	220,03	1051,4	109,04	52,61
1200	35,36	168,37	339,18	252,30	63,48	42,32	145,80	104,45	43,43	120,13	282,27	1055,5	120,08	66,97
1400	41,63	188,84	346,82	256,52	70,12	49,91	150,17	111,23	51,02	124,51	345,66	1059,7	131,35	81,26
1600	48,08	209,58	354,54	260,72	76,94	57,54	154,49	118,19	58,65	128,96	409,78	1063,9	142,77	95,99
1800	54,70	230,49	362,38	264,91	83,90	65,21	158,79	125,27	66,30	133,45	474,42	1068,0	154,31	111,29
2000	61,45	251,56	370,35	269,10	90,99	72,93	163,06	132,48	73,98	137,98	539,42	1072,3	165,95	126,59
2200	68,27	272,46	378,05	273,27	98,08	80,62	167,32	139,64	81,61	142,52	604,11	1076,49	177,55	154,34
2400	75,26	293,67	386,25	277,45	105,34	88,43	171,56	147,00	89,37	147,08	669,52	1080,81	189,27	174,42
2600	82,32	314,95	394,55	281,62	112,67	96,30	175,78	154,45	97,16	151,63	735,08	1085,23	201,21	194,5
2800	89,48	336,25	402,92	285,79	120,09	104,21	180,01	161,74	105,02	156,16	800,76	1089,75	213,16	214,59
3000	896,74	357,59	411,38	289,96	127,64	112,21	184,22	169,49	112,96	160,71	866,57	1094,38	225,15	234,67
3200	104,04	378,99	419,91	294,12	135,06	120,26	188,42	177,08	121,00	165,23	932,45	1099,14	237,24	254,75
3400	111,40	400,39	428,44	298,28	142,62	128,37	192,62	184,75	129,16	169,74	998,40	1104,03	249,36	274,83
3600	118,84	421,81	436,93	302,44	150,24	136,59	196,82	192,44	137,44	174,23	1064,38	1109,06	261,59	294,92
3800	126,33	445,00	445,46	306,61	157,90	144,81	201,01	200,20	145,88	178,71	1130,42	1114,21	273,89	315,00
4000	133,85	464,73	453,91	310,77	165,60	153,14	205,20	207,99	154,46	183,17	1196,50	1119,50	286,20	335,00

Таблица 15

Аддитивные вклады $\Delta\left(\Delta H_f^\circ\right)_j$, кДж/моль, различных связей в энтальпию образования элементоорганических соединений в газообразном состоянии при 298,15 К и 101,3 кПа

Связь	$\Delta\left(\Delta H_f^\circ\right)_j$	Связь	$\Delta\left(\Delta H_f^\circ\right)_j$	Связь	$\Delta\left(\Delta H_f^\circ\right)_j$
C–C	19,63	Ge Ge	-94,77	C–S^4	30,84
C–C	29,02	Li–Li	212,25	C–S^6	8,12
C=C	111,50	P–P	9,83	C=S^6	16,19
C≡C	237,48	Si–Si	36,15	C–F	-202,21
H–H	0	C–H	-19,69	C_a–F	-190,92
O–O	78,49	C–O	-49,83	C–Cl	-27,74
N^3–N^3	118,99	•C–O	-40,54	C–Br	-5,94
N^3–N^3	164,81	C–O	-25,65	C–J	73,05
N^3–N^4	105,65	•C–O	-59,50	C–Al	28,15
N^3=N^3	215,60	C=O	-134,10	C–B	15,10
N^3=N^5	214,01	C=O•	-111,00	C–Ge	41,84
N^3≡N^5	85,98	•C=O	-81,09	C–Li	116,23
S–S	12,80	C–N^3	41,84	C–P^3	32,72
S=S	128,49	C–N^5	-21,17	C–P^5	58,49
F–F	0	C–N^3	52,63	C–Si	24,02
Cl–Cl	0	C–N^4	61,80	H–O	-123,59
Br–Br	30,91	C=N	18,66	H–N^3	-5,90
J–J	62,43	C≡N	125,52	H–N^4	-45,27
Al– Al	149,41	C–S^2	32,13	H–S	-8,28
B–B	106,27	C–S^2	46,40	H–F	-566,55
Ge–Ge	23,18	C=S^2	64,27	H–Cl	-92,30
H–Br	-36,40	O–Cl^{4-6}	25,90	S^6–F	-274,60
H–J	26,36	O–Cl^7	19,58	S^4–Cl	-38,28
H–Al	-172,130	O–Br^4	44,10	S^6–Cl	-30,04
H–B	25,02	O–J^{-1}	35,69	S^4–Br	27,24
H–Ge	22,80	O–Al	-139,20	S^2–P^5	-169,62
H–LI	140,750	O–B	-145,77	F–Si	*395,81
H–P	2,68	O–Ge	-46,99	Cl–Al	-198,91

Окончание табл. 15

Связь	$\Delta\left(\Delta H_f^\circ\right)_j$	Связь.	$\Delta\left(\Delta H_f^\circ\right)_j$	Связь	$\Delta\left(\Delta H_f^\circ\right)_j$
H–Si	4,52	O–Li	-91,17	Cl–B	-136,36
O–N^3	45,73	O–P^3	-145,98	Cl–Ge	-127,61
O–N^5	-17,28	O–P^5	-163,55	Cl–Li	-192,34
O=N^3	-29,20	O=P^5	-370,49	Cl–P^3	-92,34
O=N^5	-3,68	O–Si	-212,63	Cl–P^5	-73,98
O–S^4	-64,31	O–Si	-247,98	Cl–Si	-159,20
O=S^4	-128,62	O–Si	-302,54	Br–Ge	-87,11
O–S^6	-86,27	N–F	-41,59	Br–P^5	-19,50
O=S^6	-150,20	N^3–Cl	-82,01	Br–Si	-97,99
O–F	-19,75	N^5– Cl	20,00	B – B	-46,40
O–Cl	36,99	N^3–P^3	-2,51	$-CH_2-$	-19,75
O–Cl^2	50,58	N^3–P^5	-15,31	НЭ	-23,43

Примечание. Поправка на напряженность связи (н) 28,87 кДж/моль, поправка на сопряжение связей (с) минус 32,22 кДж/моль.

2. Условным знаком C_a обозначен атом углерода, принадлежащий к ароматическому циклу.

3. Символ С обозначает углеродный атом, не соединенный непосредственной связью с другими углеродными атомами, а О – атом кислорода в карбоксильной группе альдегидов.

4. Условным знаком тире с точками сверху (С–С, N–N и т. п.) обозначены нецелочисленные ("полуторные") связи между атомами, образующими ароматический цикл. К ароматическим необходимо относить все циклы, имеющие симметрию правильного многоугольника и удовлетворяющие равенству

$$\pi = 4n + 2,$$

где π — число π-электронов в цикле; n = 0, 1, 2, 3... .

Наиболее распространены ароматические соединения с шестью π-электронами в цикле. Кроме бензольного ядра к ним относятся многочисленные шестичленные гетероциклические соединения, по строению аналогичные бензолу, а также пятичленные, в которых в общую кольцевую π-электронную систему включены два электрона неподеленной пары гетероатома, например, пирроп, тиофен и фуран. Неподеленные пары электронов

гетероатома вовлекаются в общую π-электроонную систему цикла, сами они π-электронную систему не порождают.

5. В конденсированных ароматических циклах связь С–С, являющуюся общей для двух циклов, необходимо рассматривать как одинарную, а не "полуторную".

6. Символом тире с точками сверху и снизу обозначены условно одинарные связи: (Ge–Ge, C–O, O–Si) между атомами:

германия в германоорганических соединениях;

кислорода и углерода, если последний непосредственно соединен не менее чем с двумя атомами кислорода;

кремния и кислорода в органосилоксанах, если к атому кремния непосредственно присоединены атомы углерода.

7. Символом тире с точками снизу (O–Si) обозначена условная связь между атомом кислорода и атомом кремния, имеющего непосредственную связь с атомом (или атомами) углерода, например, в алкилоксисиланах.

8. Водородная связь между атомом водорода и кислорода, водорода и азота, водорода и фтора обозначается в виде Н...Э.

9. Уменьшение прочности связи между атомами, образующими напряженную структуру, в которой сильно деформированы валентные углы, необходимо учитывать положительной поправкой на напряженность, обозначаемой буквой н, взятой в скобки (н). Если рассматриваемая связь участвует в образовании трех- или четырехчленного цикла, то аддитивный вклад ее увеличивается на величину одной поправки для каждой одинарной связи, полутора поправок – для каждой нецелочисленной связи и двух поправок – для каждой двойной связи. Если связь одновременно принадлежит к двум напряженным циклам, то ее аддитивный вклад увеличивается на величину двух поправок на напряженность.

По одной поправке на напряженность необходимо также вводить на каждую пару смежных (кумулированных) двойных связей С=С, например, в структуре аллена $H_2C = C = CH_2$.

10. Увеличение прочности связей, обусловленное их взаимным сопряжением, следует учитывать с отрицательной поправкой на сопряжение, обозначаемой буквой с, взятой в скобки: (с). Аддитивный вклад каждой связи С–С, располо-

женной между сопряженными двойными связями (как например, в дивиниле $CH_2 = CH - CH = CH_2$), должен быть уменьшен на величину поправки на сопряжение. При наличии у одного и того же атома углерода трех или четырех одинарных связей (или соответствующего им числа кратных связей) с атомами фтора, кислорода или азота аддитивный вклад каждой связи должен быть уменьшен на величину одной поправки на сопряжение (в пересчете на простые связи).

Исключением из этого правила являются связи C≡N, C–N и C–O, которые хотя и учитываются при подсчете общего числа связей одного атома углерода, но не требуют поправок, так как в таблице вклады их указаны с учетом поправок на сопряжение.

11. Точность расчета энтальпии образования ароматических углеводородов и кислородосодержащих соединений можно существенно повысить, используя вклад C_a–H, равный 11, 13 кДж/моль. В этом случае необходимо вместо вклада связи C–C, указанного в таблице, использовать вклад связи C_a–C_a, равный 22,47 кДж/моль.

Значения теплоты (энтальпии) образования, рассчитанные по приведенной выше формуле с использованием данных таблицы, отличаются от экспериментальных в среднем на 12 кДж/моль.

Абсолютная энтальпия горючего $H^\circ_г$ при начальной температуре, необходимая для проведения расчета $T_{ад}$ по формуле (36), вычисляется либо по закону Гесса, по известной теплоте химической реакции и абсолютным энтальпиям участвующих в реакции веществ, либо по уравнению (38) с использованием данных табл. 21 и 22:

$$H^\circ_г = \Delta H^\circ_f + m_C H^\circ_C(\text{графит}) + 0{,}5\, m_H H^\circ_{H_2} + 0{,}5\, m_O H^\circ_{O_2} + \\ + 0{,}5\, m_N H^\circ_{N_2} + m_S H^\circ_S + m_P H^\circ_P + 0{,}5\, m_X H^\circ_{X_2}. \qquad (38)$$

Так как абсолютные энтальпии разных галогенов различны, то при расчете слагаемое $0{,}5\, m_X H^\circ_{X_2}$ в уравнении (38) следует заменить суммой

$$0{,}5\,m_F H^{\circ}_{F_2} + m_{Cl} H^{\circ}_{Cl_2} + m_{Br} H^{\circ}_{Br_2} + m_J H^{\circ}_{J_2}.$$

Для расчета абсолютных энтальпий продуктов сгорания слагаемое $m_X H'_{HX}$ в правой части уравнения (36) также следует заменить суммой

$$m_{HF} H'_{HF} + m_{Cl} H'_{HCl} + m_{Br} H'_{HBr} + m_J H'_{HJ}.$$

При исчислении адиабатической температуры горения $T_{ад}$ вначале рассчитывается абсолютная энтальпия начальных веществ как сумма слагаемых, стоящих в левой части уравнения (36). При этом $\Delta H_г$ вычисляется по уравнению (38), β рассчитывается по уравнению (33), а значения абсолютных мольных энтальпий для кислорода $H^{\circ}_{O_2}$ и азота $H^{\circ}_{N_2}$ при 298,15 К заимствуются из табл. 13.

Затем исходя из химической природы вещества оценивается приближенно температура горения стехиометрической смеси его с воздухом. Если такая оценка оказывается затруднительной, то температура горения принимается равной 2000—2500 К и обозначается символом T_1. Например, для $T_1 = 2300$ К абсолютная энтальпия продуктов горения вычисляется как сумма слагаемых, стоящих в правой части уравнения (36). При этом абсолютные мольные энтальпии продуктов горения H'_j заимствуются из табл. 14.

Если в результате расчета окажется, что вычисленное значение абсолютной энтальпии исходных веществ больше значения абсолютной энтальпии продуктов горения (при T_1), то есть если $\sum m_{iн} H^{\circ}_i > \sum m_{jк} H'_j$, то производится последующий расчет абсолютной энтальпии продуктов горения при температуре T_2 на 200 К выше, чем T_1. Эта операция повторяется до тех пор, пока не будет найдена температура T_n, при которой абсолютная энтальпия исходных веществ окажется меньше абсолютной энтальпии продуктов горения. Это будет означать, что энергия, выделяющаяся при горении исходной смеси, недостаточна для того, чтобы нагреть продукты горения до температуры T_n.

Адиабатическая температура горения после этого вычисляется по формуле

$$T_{ад} = T_n - \frac{\left(\sum m_{jк} H_{j(T_n)} - \sum m_{iн} H_i^{\circ}\right) \cdot 200}{\sum m_{jк} H'_{j(T_n)} - \sum m_{jн} H'_{j(T_n - 200)}}, \qquad (39)$$

где $\sum m_{jк} H'_{j(T_n)}$ и $\sum m_{jк} H'_{j(T_n - 200)}$ — абсолютные энтальпии продуктов горения при температуре соответственно T_n и $T_n - 200$ K. Значения $T_{ад}$, рассчитанные без учета диссоциации продуктов сгорания, на 100 и более градусов выше значений $T_{ад}$, вычисленных с учетом степени диссоциации. Так, для насыщенных углеводородов эта разность равна 100—115 K, для углеводородов с двойными связями она достигает 150—200 K, для ацетилена она равна 337 K.

2.9.2. *Расчет адиабатической температуры горения стехиометрических смесей горючих с воздухом с учетом степени диссоциации продуктов горения*

Адиабатическую температуру горения стехиометрических смесей горючих с воздухом с учетом степени диссоциации продуктов горения при температуре пламени для органических веществ, состоящих из атомов C, H, O, N, можно рассчитать на ЭВМ в соответствии с алгоритмом, приведенным в книге В.Т. Монахова "Методы исследования пожарной опасности веществ" (М.: Химия, 1979). Результаты расчетов для ряда соединений приведены в табл. 16.

Таблица 16

Значения адиабатических температур горения $T_{ад}$, вычисленных с учетом диссоциации продуктов горения при постоянном давлении 101,3 кПа

Вещество	Формула	$T_{ад}$, K
Метан	CH_4	2210
Этан	C_2H_6	2247
Пропан	C_3H_8	2255
н-Бутан	C_4H_{10}	2258
н-Пентан	C_5H_{12}	2259

Продолжение табл. 16

Вещество	Формула	$T_{ад}$, K
н-Гексан	C_6H_{14}	2261
н-Гептан	C_7H_{16}	2262
2,2,4-Триметилпентан	C_8H_{18}	2259
2,2,3-Триметилпентан	C_8H_{18}	2260
2,2-Диметилбутан	C_6H_{14}	2255
2,2-Диметилпропан	C_5H_{12}	2252
Изобутан	C_4H_{10}	2254
Изопентан	C_5H_{12}	2256
2,3-Диметилбутан	C_6H_{14}	2257
Изооктан	C_8H_{18}	2261
2,4,4-Триметил-2-пентен	C_8H_{16}	2284
Этилен	C_2H_4	2361
Пропен	C_3H_8	2324
2-Пентен	C_5H_{10}	2298
1-Бутен	C_4H_8	2311
Пропаналь	C_3H_6O	2270
Ацетон	C_3H_6O	2252
2-Метил-1-пропен	C_4H_8	2303
Гексен	C_6H_{12}	2297
1,2-Бутадиен	C_4H_6	2388
1,3-Бутадиен	C_4H_6	2362
1,4-Пентадиен	C_5H_8	2349
2,3-Пентадиен	C_5H_8	2362
1,2-Пентадиен	C_5H_8	2365
1,5-Гексадиен	C_6H_{10}	2335
Ацетилен	C_2H_2	2534
Пропин	C_3H_4	2430
н-Гептин	C_7H_{12}	2337
1-Бутин	C_4H_6	2389
2-Бутин	C_4H_6	2380
1-Пентин	C_5H_8	2365
Метанол	CH_4O	2211
2-Пропанол	C_3H_8O	2227
Аминоэтан	C_3H_7N	2257
Триэтиламин	$C_6H_{15}N$	2275
Ацетальдегид	C_2H_4O	2276

Окончание табл. 16

Вещество	Формула	$T_{ад}$, K
Пропеналь	C_3H_4O	2326
1,2-Эпоксипропан	C_3H_6O	2338
Циклопропан	C_3H_6	2345
2-Бутанол	C_4H_8O	2255
Винилацетат	$C_4H_6O_2$	2254
Этилацетат	$C_4H_8O_2$	2213
Диметиловый эфир	C_2H_6O	2273
Диэтиловый эфир	$C_4H_{10}O$	2259
Диизопропиловый эфир	$C_6H_{14}O$	2253
Диметокиметан	$C_3H_8O_2$	2246
Бензол	C_6H_6	2333
Толуол	C_7H_8	2319
Ксилол	C_8H_{10}	2309
1,2-Эпоксиэтан	C_2H_4O	2393
Циклопентадиен	C_5H_6	2362
Циклогексан	C_6H_{12}	2270
Циклопентан	C_5H_{10}	2280
Циклопентен	C_5H_8	2319
Циклогексен	C_6H_{10}	2304
Метилциклогексан	C_7H_{14}	2266
Фуран	C_4H_4O	2359
Тетрагидрофуран	C_4H_8O	2283
2,3-Дигидропиран	C_5H_8O	2295
Тетрагидропиран	$C_5H_{10}O$	2272
Этиленамин	C_2H_5N	2390

2.10. Методы расчета максимального давления взрыва и максимальной скорости нарастания давления взрыва

2.10.1. *Методы расчета максимального давления взрыва без учета степени диссоциации продуктов горения*

Максимальное давление взрыва без учета степени диссоциации продуктов вычисляется по формуле

$$P_{max} = \frac{P_н \cdot T_{ад\,(v)} \sum m_{jk}}{T_н \cdot \sum m_{iн}}, \qquad (40)$$

где $P_н$ — давление, под которым находится исходная смесь; $\sum m_{jk}$ — сумма числа молей конечных газообразных продуктов горения; $\sum m_{iн}$ — сумма числа молей газообразных исходных веществ; $T_н$ — температура исходной смеси; $T_{ад(v)}$ — адиабатическая температура горения стехиометрической смеси горючего с воздуха при постоянном объеме.

Значение $\sum m_{jk}$ без учета степени диссоциации продуктов горения в соответствии с уравнением (34) вычисляется по формуле

$$\sum m_{jk} = m_C + m_S + 0{,}25m_P + 0{,}5(m_H - m_X) + m_X + (3{,}84\beta + 0{,}5m_N). \quad (41)$$

Значение $\sum m_{iн}$ находится по формуле

$$\sum m_{iн} = 1 + 4{,}84\beta. \quad (42)$$

Значение $T_{ад(v)}$ без учета степени диссоциации продуктов горения вычисляется в соответствии с п. 2.9.2, при этом вместо уравнения (35) используется уравнение (43), выражающее равенство внутренних энергий исходных веществ и продуктов горения:

$$\sum m_{iн}\left(H_i^{\circ} - RT_0\right) = \sum m_{jk}\left(H_j^{'} - RT^{'}\right). \quad (43)$$

2.10.2. *Метод расчета максимальной скорости нарастания давления взрыва*

Максимальная скорость нарастания давления взрыва $\left(\frac{dP}{d\tau}\right)_{max}$ рассчитывается по формуле

$$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{max} = 81{,}55 \cdot P_H S_u / V^{1/3}, \quad (44)$$

где S_u — максимальная нормальная скорость распространения пламени, м/с; V — объем реакционного сосуда, м^3; $P_н$ — начальное давление, кПа.

Относительная средняя квадратическая погрешность расчета составляет 28 %. Формула (44) применима при начальных температурах исходной смеси не выше 70 °С.

2.11. Метод расчета максимальной степени расширения продуктов горения

Максимальная степень расширения продуктов горения (ΔV) вычисляется по формуле

$$\Delta V = V_{max}/V_н = 0{,}8 \cdot P_{max}/P_н , \qquad (45)$$

где $P_н$ – давление, под которым находится исходная смесь; P_{max} – величина, вычисляемая по п. 2.10.1; $V_н$ – объем исходной смеси; V_{max} – объем продуктов горения при $T_{ад}$.

2.12. Методы расчета максимальной нормальной скорости горения парогазовых смесей с воздухом

2.12.1. *Метод расчета максимальной нормальной скорости горения для органических веществ, состоящих из атомов* C, H, N, O, S

Максимальная нормальная скорость горения S_u для органических веществ, состоящих из атомов C, H, N, O, S и структурных групп, представленных в табл. 27, вычисляется по формуле

$$S_u = S_{u_0} + \sum_{j=1}^{k} m_j h_j / n_C^{\alpha_1} , \qquad (46)$$

где m_j – число структурных групп j-го вида в молекуле; h_j – коэффициент, соответствующий j-й структурной группе; n_C – число атомов углерода в молекуле; α_1 – показатель степени, равный двум; S_{u_0} – значение нормальной скорости горения для алканов, равное 0,40 м/с.

Таблица 17

Значение коэффициентов h_j в формуле (46)

Структурная группа	h_j, м/с	Структурная группа	h_j, м/с
C=C	1,14	–COO–	-0,64
C≡C	3,34	–O–	0,45
–O–H	0,15	**	-0,84
$–NH_2$, –NH–, –N<	-0,50	**	2,50
Cl*	-1,21	**	-0,41
–CHO	0,75	Неароматический цикл	0,45
–CO–	0,42		

*Для соединений, содержащих атом Cl в молекуле.
**Углеродный скелет бензольного кольца.

Для массива данных, представленных в табл. 17, относительная средняя квадратическая погрешность расчета составляет 10,6 %.

2.12.2. *Метод расчета максимальной нормальной скорости горения для органических веществ, состоящих из атомов* C, H, N, O *и для веществ, состоящих из структурных групп, не учтенных в табл. 17*

Максимальная нормальная скорость горения для органических веществ, состоящих из атомов C, H, N, O, и для веществ, состоящих из структурных групп, не учтенных в табл. 17, вычисляется по формуле

$$\lg S_u = 4{,}958 + 7560/T \ , \qquad (47)$$

где T находится в соответствии с п. 2.9.

Для веществ, состоящих из структурных групп, приведенных в табл. 18, значение T может быть вычислено более просто, по формуле

$$T = 2254 + \sum_{j=1}^{k} m_j \Delta T_j / n_C^2 \ , \qquad (48)$$

где m_j — число структурных групп j-го вида в молекуле; ΔT_j — поправка к значению адиабатической температуры, соответствующая j-й структурной группе (из табл. 18).

Таблица 18

Величина поправки к значению адиабатической температуры (для различных структурных групп)

Структурная группа	ΔT_j, K	Структурная группа	ΔT_j, K
C=C	560	–CO–	232
C≡C	2070	–COO–	-400
–OH	77	–O–	306
$-NH_2$, –NH–, –N<	-324	*	-886
–CHO	503		1240
Неароматический цикл	460		

*Углеродный скелет бензольного кольца.

Относительная средняя квадратическая погрешность расчета нормальной скорости горения по формуле (47) при использовании значений $T_{ад}$, вычисленных по формуле (48), для массива, в табл. 19, составила 11 %.

Таблица 19

Значения экспериментальной нормальной скорости горения

Вещество	Структурная формула	S_u, м/с
Метан	CH_4	0,37
Этан	$CH_3\ CH_3$	0,45
Пропан	$CH_3\ CH_2\ CH_3$	0,44
н-Бутан	$CH_3(CH_2)_2\ CH_3$	0,43
н-Пентан	$CH_3(CH_2)_3\ CH_3$	0,42
н-Гексан	$CH_3\ (CH_2)_4\ CH_3$	0,39
н-Гептан	$CH_3(CH_2)_5\ CH_3$	0,41
2,2,4-Триметилпентан	$(CH_3)_3\ CH\ CH_2\ CH(CH_3)_2$	0,38
2,2,3-Триметилпентан	$(CH_3)_3\ CH\ CH_3\ CH_2\ CH_3$	0,40
2,2-Диметилбутан	$(CH_3)_3\ CH\ CH_2\ CH_3$	0,38
2,2-Диметилпропан	$(CH_3)_4C$	0,36

Продолжение табл. 19

Вещество	Структурная формула	S_u, м/с
Изобутан	$(CH_3)_3\ CH$	0,35
Изопентан	$(CH_3)_2\ CHC_2H_5$	0,39
2,3-Диметилбутан	$(CH_3)_2\ CH\ CH(CH_3)_2$	0,36
Изооктан	$(CH_3)_3\ CHC_4H_9$	0,41
2,4,4-Триметил-2-пентен	$(CH_3)_2C{=}\ CHC(CH_3)_2C_2H_5$	0,43
Этилен	$CH_2{=}\ CH_2$	0,43
Пропен	$CH_3\ CH{=}\ CH_2$	0,72
2-Пентен	$CH_3\ CH{=}\ CHC_2H_5$	0,49
1-Бутен	$CH_3\ CH_2\ CH{=}\ CH_2$	0,43
2-Метил-1-пропен	$CH_3)_2C{=}\ CH_2$	0,38
Гексен	$C_4H_9\ CH{=}\ CH_2$	0,42
1,3-Бутадиен	$CH_2{=}\ CH\ CH{=}\ CH_2$	0,56
1,2-Бутадиен	$CH_2{=}C{=}\ CH\ CH_3$	0,58
1,4-Пентадиен	$CH_2{=}\ CH\ CH_2\ CH{=}\ CH_2$	0,51
2,3-Пентадиен	$CH_3\ CH{=}C{=}\ CH\ CH_3$	0,52
1,2-Пентадиен	$CH_2{=}C{=}\ CH\ CH_2\ CH_3$	0,53
1,5-Гексадиен	$CH_2{=}\ CH(CH_2)_2\ CH{=}\ CH_2$	0,44
Ацетилен	$CH{\equiv}\ CH$	1,61
Пропин	$CH_3C{\equiv}\ CH$	0,71
н-Гептин	$CH{\equiv}C(CH_2)_4\ CH_3$	0,52
1-Бутин	$C_2H_5C{\equiv}\ CH$	0,58
2-Бутин	$CH_3C{\equiv}C\ CH_3$	0,52
1-Пентин	$CH{\equiv}CC_3H_7$	0,53
3-Гексин	$C_2H_5C{\equiv}MM_2H_5$	0,45
Метанол	CH_3OH	0,61
2-Пропанол	$CH_3\ CHOH\ CH_3$	0,42
Аминоэтан	$C_2H_5NH_2$	0,32
2-Аминопропан	$(CH_3)_2HCNH_2$	0,31
Триэтиламин	$(C_2H_5)_3N$	0,39
1-Хлорбутан	$CH_3(CH_2)_2\ CH_2Cl$	0,34
3-Хлорпропен	$Cl\ CH_2{-}\ CH{=}\ CH_2$	0,34
2-Хлопропан	$(CH_3)_2\ CHCl$	0,27
1-Хлорпропан	$CH_3(CH_2)_2Cl$	0,29
Этаналь	$CH_3\ CHO$	0,42

Продолжение табл. 19

Вещество	Структурная формула	S_u, м/с
Пропеналь	CH_2= CH CHO	0,67
Пропаналь	CH_3 CH_2 CHO	0,50
Ацетон	CH_3CO CH_3	0,44
2-Бутанон	CH_3CO CH_2 CH_3	0,43
Винилацетат	CH_3COO CH= CH_2	0,42
Этилацетат	$CH_3COOC_2H_5$	0,37
Диметиловый эфир	CH_3O CH_3	0,49
Диэтиловый эфир	$C_2H_5OC_2H_5$	0,49
Диизопропиловый эфир	$(CH_3)_2$ CH–O– CH$(CH_3)_2$	0,39
Диметоксиметан	$CH_2(O\ CH_3)_2$	0,48
Бензол	C_6H_6	0,45
Толуол	C_6H_5 CH_3	0,39
Ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	0,34
1,2-Эпоксиэтан	H_2C- CH_2 \ / O	0,90
3,4-Эпокси-1-бутен	H_2C–CHCH= CH_2 \ / O	0,67
1,2-Эпоксипропан	CH_3CH-CH_2 \ / O	0,67
2-Пропантиол	CH_3 CH(SH) CH_3	0,34
Диметилсульфид	$(CH_3)_2S$	0,33
Циклопропан	CH_2- CH $_2-$ CH_2	0,53
Циклопентадиен	CH= CH– CH = CH – CH_2	0,47
Циклогексан	C_6H_{12}	0,42
Циклопентан	$CH_2(CH_2)_3$ CH_2	0,43
Циклопентен	CH= CH$(CH_2)_2$ CH_2	0,40
Циклогексен	$CH_2(CH_2)_3$ CH= CH	0,40
Метилциклогексан	C_6H_{12}	0,38
Фуран		0,63
Тиофен	S CH= CH CH= CH	0,43
Тетрагидрофуран	O CH_2 CH_2 CH_2 CH	0,52

Окончание табл. 19

Вещество	Структурная формула	S_u, м/с
2,3-Дигидропиран		0,56
Тетрагидропиран	$O(CH_2)_4\ CH_4$	0,54
Этиленимин	$HN\ CH_2\ CH_2$	0,46

2.13. Методы расчета температуры самовоспламенения газов и паров

2.13.1. *Метод расчета температуры самовоспламенения газов и паров органических соединений*

Температура самовоспламенения газов и паров органических соединений вычисляется по формулам:

$$t_{св} = 300 + 116\sqrt{5 - l_{ср}} \quad \text{при} \quad l_{ср} \le 5; \tag{49}$$

$$t_{св} = 300 - 38\sqrt{l_{ср} - 5} \quad \text{при} \quad l_{ср} \ge 5, \tag{50}$$

где $l_{ср}$ — условная средняя длина молекулы соединения, которая равна среднему арифметическому всех возможных длин l_j цепей молекулы:

$$l_{ср} = \left(1/n_ц\right)\sum_{j=1}^{n} l_j, \tag{51}$$

где $n_ц$ — число цепей в молекуле соединений.

Цепь молекулы — это непрерывная цепь атомов, соединяющая две концевые группы

$$n_ц = 0{,}5m\,(m-1), \tag{52}$$

где m — число концевых групп в молекуле.

Концевыми группами считаются $-CH_3$, $=CH_2$, а также все функциональные группы и циклы. Если функциональная групп или цикл расположены в середине цепи, их следует считать одновременно и концевой и промежуточной группой.

Длина цепи молекулы l_j вычисляется по формуле

$$l_j = m_{c_j} + \sum l_э, \tag{53}$$

где m_{c_j} — число атомов углерода в j-й цепи; $l_э$ — эквивалентная длина функциональной группы или цикла, входящих в j-ю цепь.

Эквивалентная длина $l_э$ функциональной группы является аддитивной величиной, не зависящей от класса соединения, и вычисляется по формуле

$$l_э = \frac{a + bm_C}{r}, \qquad (54)$$

где m_C — общее число атомов углерода в молекуле; r — общее число функциональных групп, циклов и локализованных кратных связей "углерод-углерод" в молекуле (см. также примечание к табл. 20); a, b — коэффициенты из табл. 20. Если функциональная группа, для которой вычисляется $l_э$, присоединена к ароматическому циклу с боковой углеродной цепью или отделена от ароматического цикла не менее чем одним атомом углерода, то при подсчете m_C вместо реального числа атомов углерода в этом ароматическом цикле следует использовать его эквивалентную длину, определенную по формуле (55).

Таблица 20

Значения коэффициентов a и b в формуле (54)

Функциональная группа	a	b	Примечание
–O–	16,5	-1,0	Только для алифатических эфиров, в которых атом кислорода с обеих сторон присоединен к первичным или вторичным атомам углерода
–O–	10,0	-0,5	Для эфиров, в которых атом кислорода с одной стороны присоединен к первичному или вторичному атому углерода алифатической группы
–O–	3,5	0	В прочих соединениях
–OH	3,0	-0,5	
–O–	1,0	0	Полагать r =1
–CO–	1,2	-0,4	

Окончание табл. 20

Функциональная группа	a	b	Примечание
–COO–	1,0	0	Полагать r =1
$-NH_2$	3,0	-0,2	
–NH–	2,5	0	
–N<	2,5	0	Полагать r =1
–P<	6,2	-0,23	Полагать r =1
>POH	-4,8	6,9	Только для веществ с $m_c \leq 6$
–>PO	3,8	-0,38	Полагать r =1

Тройная связь C≡C увеличивает длину цепи, в которой она расположена, на $6/m_C$ атомов углерода. Двойная связь C=C длину цепи не изменяет.

Эквивалентная длина неароматического моноядерного углеродного цикла равна числу атомов углерода в цикле, уменьшенному на 0,5.

Эквивалентная длина $l_{эа}$ ароматического цикла определяется по формуле

$$l_{эа} = n_я - 0{,}5 + \sum l_{эф} , \qquad (55)$$

где $n_я$ – число ядер в цикле; $\sum l_{эф}$ – алгебраическая сумма эквивалентных длин функциональных групп, входящих в состав цикла. К ароматическим в данном случае отнесены все циклы, имеющие симметрию правильного многоугольника и удовлетворяющие равенству $\pi = 4n + 2$, где π – число π-электронов в цикле; n = 1, 2, 3 .

Эквивалентная длина неароматического моноядерного цикла равна алгебраической сумме общего числа атомов углерода и эквивалентных длин функциональных групп, составляющих цикл. Группы, только присоединенные к циклу, рассматриваются как самостоятельные и при подсчете эквивалентной длины цикла не учитываются.

Эквивалентная длина неароматического конденсированного цикла равна алгебраической сумме углеродных атомов

в ядре цикла (при этом учитываются только те атомы, которые не входят в другие ядра и функциональные группы), эквивалентных длин моноядерных неароматических циклов, ароматических циклов и функциональных групп, входящих в состав данного ядра.

Длина цепи молекулы l_j увеличивается на две единицы, если в ее состав входят две группы или цепи, присоединенные к ароматическому циклу в ортоположении друг к другу.

Если среднюю длину молекулы можно подсчитать различными способами из указанных выше, то предпочтительнее выбирать среднее значение из всех величин подсчитанных длин.

Средняя квадратическая погрешность расчета по формулам (49), (50) для органических соединений, состоящих из атомов C, H, O и N, составляет 70 °C для значений в интервале 300-400 °C и 40 °C в остальных случаях.

2.13.2. *Метод расчета температуры самовоспламенения фосфорорганических соединений*

Температура самовоспламенения фосфорорганических соединений более точно рассчитывается по формулам:

$$t_{св} = 300 + 127\sqrt{5 - l_{ср}} \quad l_{ср} \le 5; \qquad (56)$$

$$t_{св} = 300 - 44\sqrt{l_{ср} - 5} \quad l_{ср} \ge 5. \qquad (57)$$

Погрешность расчета по формулам (56) и (57) составляет несколько процентов.

2.13.3. *Метод расчета температуры самовоспламенения отдельных классов органических соединений*

Температура самовоспламенения отдельных классов органических соединений рассчитывается с большей точность, чем по формулам (49), (50), с помощью уравнений из табл. 21.

Таблица 21

Формулы для расчета температуры самовоспламенения отдельных классов органических соединений

Соединения	Формулы для расчета	Погрешность расчета, °С
Спирты	$t_{св} = 0{,}6796 \cdot t_{св}^{(алк)*} + 121{,}2$	28
Соединения с группами H_2–	$t_{св} = 0{,}4722 \cdot t_{св}^{(алк)*} + 170{,}4$	19,8
Ароматические соединения	$t_{св} = 0{,}6412 \cdot t_{св}^{(алк)} + 252{,}9$	15
Формиаты	$t_{св} = 0{,}7719 \cdot t_{св}^{(алк)} + 81{,}5$	19,2
Ацетаты	$t_{св} = 0{,}7909 \cdot t_{св}^{(алк)} + 52{,}0$	15
Пронионаты	$t_{св} = 0{,}7158 \cdot t_{св}^{(алк)} + 91{,}3$	10
Кислоты	$t_{св} = 0{,}7556 \cdot t_{св}^{(алк)} + 86{,}0$	17
Прочие соединения с одной группой –СОО–	$t_{св} = 0{,}8439 \cdot t_{св}^{(алк)} + 46{,}4$	19

* $t_{св}^{(алк)}$ – температура самовоспламенения алкана, соответствующего соединению.

Экспериментальные значения температур самовоспламенения для ряда соединений приведены в табл. 22.

Таблица 22

Температура самовоспламенения для ряда соединений

Вещество	Структурная формула	$t_{св}$, °С
Бензол	C_6H_6	562
Толуол	$C_6H_5CH_3$	536
М-Ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	530
Этилбензол	$C_6H_5C_2H_5$	432
Изопропилбензол	$C_6H_5\ CH(CH_3)_2$	424
Бутилбензол	$C_6H_5C_4H_9$	412
Изобутилбензол	$C_6H_5\ CH_2\ CH(CH_3)_2$	428
1,4-Диэтилбензол	$(C_2H_5)_2C_6H_4$	430
Диизопропилбензол	$C_6H_4(C_3H_7)_2$	449

Продолжение табл. 22

Вещество	Структурная формула	$t_{св}$, °С
2-Метил-2-фенилпропан	$C_6H_5C(CH_3)_3$	450
2-Метил-3-фенилпропан	$CH(CH_3)_2\ CH_2C_6H_5$	418
Дифенил	$(C_6H_5)_2$	566
Изопропилдифенил	$CH(CH_3)_2C_6H_4C_6H_5$	440
Метанол	CH_3OH	440
Этанол	$CH_3\ CH_2OH$	400
н-Пропанол	$CH_3\ CH_2\ CH_2OH$	400
Изопропанол	$CH(CH_3)_2OH$	430
н-Бутанол	$CH_3(CH_2)_3OH$	405
Изобутанол	$(CH_3)_2\ CH\ CH_2OH$	405
втор-Бутанол	$CH_3\ CH_2\ CH(OH)\ CH_3$	395
трет-Бутанол	$(CH_3)_3COH$	460
н-Пентанол	$CH_3(CH_2)_4OH$	300
Изопентанол	$CH(CH_3)_2(CH_2)_2OH$	340
втор-Пентанол	$CH_3(CH_2)_2\ CH(OH)\ CH_3$	330
трет-Пентанол	$(CH_3)_2C(OH)\ CH_2\ CH_3$	410
трет-Бутилкарбинол	$CH_3\ CH_2C(CH_3)_2OH$	420
Диэтилкарбинол	$CH_3\ CH_2\ CH(OH)\ CH_2\ CH_3$	365
н-Гексанол	$CH_3(CH_2)_5OH$	285
Метилизобутил карбинол	$CH_3\ CH_2\ CH(CH_3)\ CH(OH)\ CH_3$	340
2-Метил-2-пентанол	$CH_3\ CH_2\ CH_2C(OH)(\ CH_3)_2$	415
н-Гептанол	$CH_3(CH_2)_6OH$	275
4-Гептанол	$CH_3(CH_2)_2\ CH(OH)(\ CH_2)_2\ CH_3$	295
Диизопропилкарбинол	$(CH_3)_2\ CH\ CH(OH)\ CH(CH_3)_2$	395
н-Октанол	$CH_3(CH_2)_7OH$	260
втор-Октанол	$CH_3(CH_2)_5\ CHOH\ CH_3$	265
2-Этилгексанол	$CH_3(CH_2)_3\ CH(OH)C_2H_5$	270
2,2,4-Триметил-1-пентанол	$CH(CH_3)_2\ CH_2C(CH_3)_2\ CH_2OH$	395
н-Нонанол	$CH_3(CH_2)_8OH$	260
Диизобутилкарбинол	$CH(CH_3)_2\ CH(OH)(\ CH_2)_2\ CH(CH_3)_2$	300
н-Деканол	$CH_3(CH_2)_9OH$	250
н-Лауриновый спирт	$CH_3(CH_2)_{11}OH$	250
Миристиновый спирт	$CH_3(CH_2)_{13}OH$	240
7-Этил-2-метил-4-ундеканол	$C_2H_5CHCH_3(CH_2)_2CHOHCH_2\ CH(CH_3)_2$	250

Продолжение табл. 22

Вещество	Структурная формула	$t_{св}$, °С
Этилформиат	$HCOOC_2H_5$	435
Пропилформиат	$HCOOC_3H_7$	435
Изопропилформиат	$HCOO\ CH(CH_3)_2$	440
Бутилформиат	$HCOOC_4H_9$	285
Изобутилформиат	$HCOO\ CH_2\ CH(CH_3)_2$	425
Амилформиат	$HCOOC_5H_{11}$	265
Изоамилформиат	$HCOO(CH_2)_2\ CH(CH_3)_2$	320
Гексилформиат	$HCOOC_6H_{13}$	250
Цетиловый спирт	$CH_3(CH_2)_{15}OH$	245
Стеариловый спирт	$C_{18}H_{38}O$	245
Метилацетат	$CH_3COO\ CH_3$	475
Этилцетат	$CH_3COO\ CH_2\ CH_3$	455
Пропилацетат	$CH_3COO(CH_2)_2\ CH_3$	435
Изопропилацетат	$CH_3COO\ CH(CH_3)_2$	425
Бутилацетат	$CH_3COO(CH_2)_3\ CH_3$	330
Изобутилацетат	$CH_3COO\ CH_2\ CH(CH_3)_2$	420
втор-Бутилацетат	$CH_3COO(CH_2)_2\ CH_3$	410
трет-Бутилацетат	$CH_3COO{-}C(CH_3)_3$	435
Амилацетат	$CH_3COO(CH_2)_4\ CH_3$	290
Изоамилацетат	$CH_3COO(CH_2)_2\ CH(CH_3)_2$	370
втор-Амилацетат	$CH_3COO\ CH\ CH_3(CH_2)_2\ CH_3$	390
трет-Амилацетат	$CH_3COO(CH_3)_2\ CH_2\ CH_3$	410
Гексилацетат	$CH_3COO(CH_2)_5\ CH_3$	255
2-Этилбутилацетат	$CH_3COO\ CH_2\ CHC_2H_5\ CH_2\ CH_3$	285
Октилацетат	$CH_3COO(CH_2)_7\ CH_3$	220
Этилгексилацетат	$CH_3COO(CH_2)_4\ CH\ CH_3\ CH_2\ CH_3$	230
Децилацетат	$CH_3COO(CH_2)_9\ CH_3$	215
Метилпропионат	$CH_3\ CH_2COO\ CH_3$	455
Этилпропионат	$CH_3\ CH_2COO\ CH_2\ CH_3$	445
Пропилпропионат	$CH_3\ CH_2COO(CH_2)_2\ CH_3$	430
Изопропилпропионат	$CH_3\ CH_2COO\ CH(CH_3)_2$	425
Бутилпропионат	$CH_3\ CH_2COO(CH_2)_3\ CH_3$	385
Изобутилпропионат	$CH_3\ CH_2COO\ CH_2\ CH(CH_3)_2$	435
Изоамилпропилнат	$CH_3\ CH_2COO(CH_2)_2\ CH(CH_3)_2$	395
Гексилпропионат	$CH_3\ CH_2COO(CH_2)_5\ CH_3$	260
Метилбутират	$CH_3(CH_2)_2COO\ CH_3$	455

Продолжение табл. 22

Вещество	Структурная формула	$t_{св}$, °С
Этилбутират	$CH_3(CH_2)_2COO\ CH_2\ CH_3$	440
Пропилбутират	$CH_3(CH_2)_2COO(CH_2)_2\ CH_3$	420
Изопропилбутират	$CH_3(CH_2)_2COO\ CH(CH_3)_2$	435
Бутилбутират	$CH_3(CH_2)_2COO(CH_2)_3$	350
Изоамилбутират	$CH_3(CH_2)_2COO(CH_2)_2\ CH(CH_3)_2$	335
Гексилбутират	$CH_3(CH_2)_2COO(CH_2)_5\ CH_3$	255
Октилбутират	$CH_3(CH_2)_2COO(CH_2)_7\ CH_3$	230
Метилизобутират	$(CH_3)_2\ CHCOO\ CH_3$	450
Этилизобутират	$(CH_3)_2\ CHCOO\ CH_2\ CH_3$	440
Изопропилизобутират	$(CH_3)_2\ CHCOO\ CH(CH_3)_2$	465
Изоамилизобутират	$(CH_3)_2\ CHCOO(CH_2)_2\ CH(CH_3)_2$	390
Метилвалерат	$CH_3(CH_2)_3COO\ CH_3$	420
Этилвалериат	$CH_3(CH_2)_3COO\ CH_2\ CH_3$	395
Пропилвалериат	$CH_3(CH_2)_2COO(CH_2)_2\ CH_3$	370
Этилизовалериат	$(CH_3)_2\ CH\ CH_2COO\ CH_2\ CH_3$	420
Изоалмилизовалериат	$(CH_3)_2\ CH\ CH_2COO(CH_2)_2\ CH(CH_3)_2$	310
Октилвалериат	$(CH_3)_2\ CH\ CH_2COO(CH_2)_7\ CH_3$	235
Метилкапронат	$CH_3(CH_2)_4COO\ CH_3$	255
Этилкапронат	$CH_3(CH_2)_4COO\ CH_2\ CH_3$	255
Бутилкапронат	$CH_3(CH_2)_4COO(CH_2)_3\ CH_3$	240
Метиловый эфир гептановой кислоты	$CH_3(CH_2)_5COO\ CH_3$	245
Этиловый эфир гептановой кислоты	$CH_3(CH_2)_5COO\ CH_2\ CH_3$	250
Этилкаприлат	$CH_3(CH_2)_6COO\ CH_2\ CH_3$	235
Муравьиная кислота	$HCOOH$	510
Уксусная кислота	CH_3COOH	480
Пропионовая кислота	$CH_3\ CH_2COOH$	440
Масляная кислота	$CH_3(CH_2)_2COOH$	445
Изомасляная кислота	$(CH_3)_2\ CHCOOH$	460
Валериановая кислота	$CH_3(CH_2)_3COOH$	390
Изовалериановая кислота	$(CH_3)_2\ CH\ CH_2COOH$	425
Пивалевая кислота	$(CH_3)_3CCOOH$	450

Продолжение табл. 22

Вещество	Структурная формула	$t_{св}$, °С
Капроновая кислота	$CH_3(CH_2)_4COOH$	330
2-Этилмасляная кислота	$CH_3\ CH(CH_2\ CH_3)\ CH_2COOH$	390
Гептановая кислота	$CH_3(CH_2)_5COOH$	275
Каприловая кислота	$CH_3(CH_2)_6COOH$	245
Каприновая кислота	$CH_3(CH_2)_8COOH$	230
Лауриновая кислота	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	230
Миристиновая кислота	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	235
Пальмитиновая кислота	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	240
Стеариновая кислота	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	245
Этаналь	$CH_3\ CHO$	175
Пропаналь	$CH_3\ CH_2\ CHO$	207
Бутаналь	$CH_3(CH_2)_2\ CHO$	193
Пентаналь	$CH_3(CH_2)_3\ CHO$	230
Деканаль	$CH_3(CH_2)_3\ CHO$	175
2-Метилпропаналь	$(CH_3)_2\ CH\ CHO$	261
3-Метилбутаналь	$CH_3\ CH_2\ CH\ CH_3\ CHO$	257
2-Этилгексаналь	$CH_3\ CH(CH_2\ CH_3)(\ CH_2)_3\ CHO$	190
Метилноканаль	$(CH_3)_2\ CH(CH_2)_6\ CHO$	175
Метиламин	CH_3NH_2	430
Этиламин	$CH_3\ CH_2NH_2$	380
Пропиламин	$CH_3(CH_2)_2\ NH_2$	320
Изопропиламин	$(CH_3)_2CH\ NH_2$	402
Бутиламин	$CH_3(CH_2)_3\ NH_2$	312
Изобутиламин	$(CH_3)_2CHCH_2\ NH_2$	378
Гексаметилендиамин	$NH_2(CH_2)_6\ NH_2$	280
Метиламин	$CH_3\ NH_2$	430
Этиламин	$CH_3CH_2\ NH_2$	380

Окончание табл. 22

Вещество	Структурная формула	$t_{св}$, °С
Пропиламин	$CH_3(CH_2)_2\,NH_2$	320
Изопропиламин	$(CH_3)_2CH\,NH_2$	402
Бутиламин	$CH_3(CH_2)_3\,NH_2$	312
Изобутиламин	$(CH_3)_2CHCH_2\,NH_2$	378
Гексаметилендиамин	$NH_2(CH_2)_6\,NH_2$	280

Пример 1. Рассчитать температуру самовоспламенения изопропилбензола $C_6H_5CH(CH_3)_2$ по формулам (49), (50). Структурная формула изопропилбензола имеет вид

$$\begin{array}{l} {}^{1}CH_3 \\ -{}^{2}C-{}^{3}CH_3 \\ H \end{array}$$

Число концевых групп в молекуле равно 3 (две группы CH_3 и фенильное ядро). Общее число углеводородных цепей в молекуле равно трем (это цепи следующих атомов: 1-2-3, 1-2-фенил, 3-2-фенил). Длину углеродных цепей, в состав которых входит фенильное ядро, уменьшаем на единицу. Имеем: $n_{C_1} = 3$; $m_1 = 1$; $n_{C_2} = 1$; $m = 2$. Вычисляем среднюю длину углеродной цепи молекулы изопропилбензола по формуле (51)

$$l_{ср} = \frac{2(1\cdot 3 + 2\cdot 1)}{3(3-1)} = 1{,}7\,.$$

Так как $l_{ср} = 1{,}7 \le 5$, то по формуле (49) находим:

$$t_{св} = 300 + 116\sqrt{5 - 1{,}7} = 432\ °C.$$

Экспериментальное значение температуры самовоспламенения составляет 424 °С, относительная погрешность расчета − 1,85 %.

Пример 2. Рассчитать температуру самовоспламенения изоамилового эфира изомасляной кислоты по формулам из табл. 21. Структурная формула соединения имеет вид

$$\begin{array}{l} CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \end{array}$$

Наибольшую длину цепи имеет группа

$$-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

В связи с этим аналогом является 2-метилбутан $CH_3-CH_2-CH-CH_3$, температура самовоспламенения которого 432 °С. Температура самовоспламенения изоамилового эфира изомасляной кислоты равна

$$t_{св} = 0{,}8439 \cdot 432 + 46{,}4 = 411\,°C.$$

Экспериментальное значение температуры самовоспламенения равно 390 °С, относительная погрешность расчета равна 5,4 %.

2.14. Методы расчета критического диаметра огнегасящего канала и безопасного экспериментального максимального зазора

Расчёт критического диаметра $d_{кр}$ длинного цилиндрического огнегасящего канала производится по формуле

$$d_{кр} = \frac{Pe_{кр}\lambda RT}{S_u C_{pv} PM}, \qquad (58)$$

где $Pe_{кр} = 72$ — число Пекле; S_u — нормальная скорость горения; C_{pv} — удельная теплоёмкость, Дж/(кг·К); λ — коэффициент теплопроводности исходной смеси, Вт/(м·К); Т — температура, К; Р — давление, Па; R — универсальная газовая постоянная, равная 8,31, Дж/(моль·К); М — молярная масса, кг/моль.

Максимальный экспериментальный безопасный зазор (БЭМЗ) рассчитывается по формуле

$$БЭМЗ = \frac{d_{кр}}{3}. \qquad (59)$$

Относительная средняя квадратическая погрешность расчёта составляет 18 %.

2.15. Метод расчета максимальной скорости распространения пламени вдоль поверхности горючей жидкости

Максимальная скорость распространения пламени вдоль поверхности горючей жидкости вычисляется по формуле

$$S_L = (0,8 + 0,4\Delta V) \cdot S_u, \qquad (60)$$

где ΔV – максимальная степень расширения продуктов горения, вычисляемая по п. 2.11; S_u – максимальная нормальная скорость горения смеси паров жидкости с воздухом, вычисляемая по п. 2.12.

Пример. Рассчитать максимальную скорость распространения пламени вдоль поверхности бензола. Исходные данные: максимальная нормальная скорость горения смеси паров бензола с воздухом 0,45 м/с, максимальная степень расширения продуктов горения смеси паров бензола с воздухом 8,0.

Используя формулу (60), получаем:

$$S_L=(0,8+0,4 \cdot 8,0) \cdot 0,45=1,8 \text{ м/с}.$$

3. МЕТОДЫ РАСЧЕТА ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТИ АЭРОВЗВЕСЕЙ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

3.1. Исходные данные для расчета показателей пожаровзрывоопасности аэровзвесей твердых веществ

В настоящем разделе руководства рассматриваются методы расчета показателей пожаровзрывоопасности органических дисперсных материалов. Данные методы расчета были использованы применительно к комбикормовым и зерновым пылям, а также к органическим химическим и биохимическим реактивам.

Для использования этих методов требуются исходные данные по исследуемым образцам материалов, а именно теплота сгорания вещества и элементный состав материала. При отсутствии этих сведений возможно экспериментальное определение указанных физико-химических характеристик вещества по известным методикам, либо использование обобщенных значений показателей, величина которых выбрана исходя из условий надежности результатов оценки пожаровзрывоопасности вещества.

Действие методов расчета распространяется только на органические вещества, в состав которых входят атомы С, Н, О, N, доля примесей других атомов в горючем веществе не должна превышать 6 % (масс.), при этом в расчетах используется информация только об атомах С, Н, О, N, входящих в состав вещества. Например, в состав шрота подсолнечного (ГОСТ 11246) входят элементы С, Н, О, N, S в соотношении соответственно, 41,72; 6,5; 2,8; 0,44 и 0,038 % (масс). Принимая во внимание, что содержание серы в веществе менее 6 % (масс.), в дальнейшем рассматриваем шрот подсолнечный как вещество, в состав которого входят только атомы С, Н, О, N в указанном выше соотношении.

Для индивидуальных веществ молекулярная масса М определяется выражением

$$M = 12m_C + m_H + 16m_O + 14m_N, \qquad (61)$$

где m_C, m_H, m_O, m_N — соответственно число атомов углерода, водорода, кислорода и азота, входящих в молекулу вещества.

Если структурная формула отсутствует (смеси индивидуальных веществ, полимеры, зерновые и комбикормовые пыли и т. д.) или о ней нет сведений, то молекула вещества моделируется набором атомов С, Н, О, N в количестве, вычисляемом следующим образом:

$$m_C = \frac{C_C}{12};\ m_H = C_H;\ m_O = \frac{C_O}{16};\ m_N = \frac{C_N}{14}, \qquad (62)$$

где C_C, C_H, C_O, C_N — содержание атомов С, Н, О, N в составе горючего материала, % (масс.).

При этом количество атомов того или иного вида в молекуле (m_C, m_H,m_O, m_N) может быть дробным.

Пример 1. Определить величину М для аминоуксусной кислоты $C_2H_5O_2N$.

По формуле (61) вычисляем:

$$M = 12 \cdot 2 + 5 + 16 \cdot 2 + 14 \cdot 1 = 75.$$

Пример 2. Определить количество атомов С, Н, О, N и молекулярную массу ячменя дробленого (ГОСТ 16470).

Исходные данные: содержание, С, Н, О, N в веществе соответственно 43,47; 6,0; 46,01; 3,1% (масс.).

По формулам (62) получим:

$$m_C = \frac{43,47}{12} = 3,6;\ m_H = 6,0;\ m_O = \frac{46,01}{16} = 2,9;\ m_N = \frac{3,1}{14} = 0,22.$$

$$M = 12 \cdot 3,6 + 6,0 + 16 \cdot 2,9 + 14 \cdot 0,22 = 98,6.$$

3.2. Метод расчета нижнего концентрационного предела распространения пламени

Величина нижнего концентрационного предела распространения пламени по аэровзвесям вычисляется по формуле

$$НКПР = 8 \cdot 10^5 / (-\Delta H^o_{сг}), \qquad (63)$$

где НКПР – нижний концентрационный предел распространения пламени, г/м^3; $\Delta H^o_{сг}$ – теплота сгорания вещества, кДж/кг.

Относительная средняя квадратическая погрешность расчета по формуле (63) составляет 19 %.

Пример. Вычислить НКПР для шрота подсолнечного (ГОСТ 11246) и полистирола, теплота сгорания которых составляет соответственно – минус $18,4 \cdot 10^3$ и минус $42 \cdot 10^3$ мДж/кг. Экспериментальная величина предела равна соответственно 40 г/м^3 и 20 г/м^3.

Используя формулу (63), получаем:

для подсолнечного шрота

$НКПР = 8 \cdot 10^5 / (18,4 \cdot 10^3) = 43,7$ г/м^3,

для полистирола

$НКПР = 8 \cdot 10^5 / (4,2 \cdot 10^4) = 19$ г/м^3.

Относительная погрешность расчета для выбранных материалов составляет соответственно 9,2 и 5 %.

При отсутствии возможности использовать для оценки величины НКПР формулу (63), допускается полагать значение НКПР равным 40 г/м^3 – для зерновых и комбикормовых пылей и 15 г/м^3 – для органических химических и биохимических реактивов.

3.3. Метод расчета максимального давления взрыва

Величина максимального избыточного давления взрыва аэровзвесей P_{max}, находившихся первоначально в нормальных

условиях (начальное давление воздуха 101,3 кПа, начальная температура аэровзвеси 25 °С), вычисляется по формуле

$$P_{max} = 0{,}7 \cdot P^{o}_{max}, \qquad (64)$$

где P_{max} – максимальное давление взрыва аэровзвеси, кПа; P^{o}_{max} – максимальное давление взрыва, рассчитанное в предложении адиабатичности процесса горения и отсутствии диссоциации продуктов горения, кПа.

Величина P^{o}_{max} рассчитывается по формуле

$$P^{o}_{max} = 0{,}34 \cdot C_7 \cdot C_1 - 101{,}3, \qquad (65)$$

где

$C_7 = 2000 + 24{,}4 \cdot C_2 \cdot (C_6 - C_5)/(C_1 - C_3) - C_4/C_3$;

$C_1 = 1 + (m_O + m_N + 1/2\, m_H)/9{,}6\beta$ Б;

$C_2 = m_C + 1/2\, m_H + 1/2\, m_N + 3{,}8\beta$;

$C_3 = 53m_C + 23m_H + 14m_N + 110\beta$;

$C_4 = (0{,}83m_C + 0{,}33m_H + 0{,}24m_N + 1{,}8\beta) \cdot 10^5$;

$C_5 = 8{,}5\,(7{,}6m_C + 19{,}2m_H - 4{,}3m_O - 4{,}3m_N)/\beta + 255$;

$C_6 = 8{,}5 \cdot 10^{-3}(\Delta H^{o}_{cr}) \cdot M/\beta$;

где M – молекулярная масса, рассчитываемая по формуле (61); β – стехиометрический коэффициент кислорода:

$$\beta = m_C + (1/4)m_H - (1/2)m_O. \qquad (66)$$

Относительная средняя квадратическая погрешность расчета по формуле (64) составляет 23 %.

При разработке систем пожаровзрывозащиты производства, когда расчетное значение показателя соответствует результатам крупномасштабных огневых испытаний, рекомендуется использовать оценку показателя P_{max} по формуле

$$P_{max} = P^{o}_{max}. \qquad (67)$$

При отсутствии возможности расчета показателя по формуле (64) допускается принимать значение P_{max}, равное 1,2 МПа.

Пример 1. Рассчитать максимальное даление взрыва аэровзвеси мелкодисперсного шрота подсолнечного (ГОСТ 11246). Экспериментальное значение показателя составляет 532 кПа.

Исходные данные (см. приложение): $m_C = 3{,}5$; $m_н = 6{,}5$; $m_O = 2{,}8$; $m_N = 0{,}44$; $(-\Delta H^o_{сг}) = 18{,}4 \cdot 10^3$ кДж/кг.

Рассчитываем вспомогательные коэффициенты формулы (65):

$$M = 12 \cdot 3{,}5 + 6{,}5 + 16 \cdot 2{,}8 + 14 \cdot 0{,}44 = 99{,}5;$$

$$\beta = 3{,}5 + 6{,}5/4 - 2{,}8/2 = 3{,}73;$$

$$C_1 = 1 + (2{,}8 + 0{,}44 + 6{,}5/2)/(9{,}6 \cdot 3{,}73) = 1{,}18;$$

$$C_2 = 3{,}5 + 6{,}5/2 + 0{,}44/2 + 3{,}8 \cdot 3{,}73 = 21;$$

$$C_3 = 53 \cdot 3{,}5 + 23 \cdot 6{,}5 + 14 \cdot 0{,}44 + 110 \cdot 3{,}73 = 748;$$

$$C_4 = (0{,}83 \cdot 3{,}5 + 0{,}33 \cdot 6{,}5 + 0{,}24 \cdot 0{,}44 + 1{,}8 \cdot 3{,}73) \cdot 10^5 = 1{,}2 \cdot 10^6;$$

$$C_5 = 8{,}5 \cdot (7{,}6 \cdot 3{,}5 + 19{,}2 \cdot 6{,}5 - 4{,}3 \cdot 2{,}8 - 4{,}3 \cdot 0{,}44)/3{,}73 + 255 = 570;$$

$$C_6 = 8{,}5 \cdot 10^{-3} \cdot (18{,}4 \cdot 10^3) \cdot 99{,}5/3{,}73 = 4{,}2 \cdot 10^3;$$

$$C_7 = 2000 + 24{,}4 \cdot 21(4{,}2 \cdot 10^3 - 570)/(1{,}18 \cdot 748) - 1{,}2 \cdot 10^6/748 = 2503.$$

Отсюда в соответствии с формулами (65, 64) следует:

$$P^o_{max} = 0{,}34 \cdot 2503 \cdot 1{,}18 - 101{,}3 = 903 \text{ кПа};$$

$$P_{max} = 0{,}7 \cdot 903 = 632 \text{ кПа}.$$

Относительная ошибка расчета равна 18 %.

Рекомендуемое значение параметра P_{max} для разработки систем взрывозащиты

$$P_{max} = P^o_{max} = 903 \text{ кПа}.$$

Пример 2. Рассчитать максимальное давление взрыва аэровзвеси мелкодисперсного полистирола. Химическая формула элементарного звена $-C_8H_8$. Теплота сгорания $(-\Delta H^o_{сг}) = 42 \cdot 10^3$ кДж/кг. Экспериментальное значение показателя 610 кПа.

Рассчитываем вспомогательные коэффициенты формулы (65):

$$M = 12 \cdot 8 + 8 + 16 \cdot 0 + 14 \cdot 0 = 104;$$

$$\beta = 8 + 8/4 - 0/2 = 10;$$

$$C_1 = 1 + (0 + 0 + 8/2)/(9{,}6 \cdot 10) = 1{,}04;$$

$$C_2 = 8 + 8/2 + 0/2 + 3{,}8 \cdot 10 = 50;$$

$$C_3 = 53 \cdot 8 + 23 \cdot 8 + 14 \cdot 0 + 110 \cdot 10 = 1708;$$

$$C_4 = (0{,}83 \cdot 8 + 0{,}33 \cdot 8 + 0{,}24 \cdot 0 + 1{,}8 \cdot 10) \cdot 10^5 = 2{,}7 \cdot 10^6;$$

$$C_5 = 8{,}5 \cdot (7{,}6 \cdot 8 + 19{,}2 \cdot 8 - 4{,}3 \cdot 0 - 4{,}3 \cdot 0)/10 + 255 = 439;$$

$$C_6 = 8{,}5 \cdot 10^{-3} \cdot 42 \cdot 10^3 \cdot 104/10 = 3713;$$

$$C_7 = 2000 + 24{,}4 \cdot 50 \cdot (3713 - 439)/(1{,}04 \cdot 1708) - 2{,}7 \cdot 10^6/1716 = 2472.$$

Отсюда в соответствии с формулой (65) получим:

$$P^o_{max} = 0{,}34 \cdot 2665 \cdot 1{,}04 - 101{,}3 = 841 \text{ кПа}.$$

По формуле (64) получим искомый результат:

$$P_{max} = 0{,}7 \cdot 841 = 589 \text{ кПа}.$$

Относительная ошибка расчета составила 3,4 %.

Рекомендуемое для расчетов взрывозащиты технологического оборудования значения показателя P_{max} составляет

$$P_{max} = P^o_{max} = 841 \text{ кПа}.$$

3.4. Метод расчета максимальной скорости нарастания давления взрыва

Максимальная скорость нарастания давления при взрыве пылевоздушных смесей определяется по формуле

$$\left(\frac{dP}{d\tau}\right)_{max} = P_{max} \frac{S_n}{L}, \qquad (68)$$

где $(dP/d\tau)_{max}$ – максимальная скорость нарастания давления взрыва (в условиях стандартных испытаний), кПа/с; P_{max} – расчетное значение максимального давления взрыва аэровзвеси, кПа; S_n – максимальная эффективная скорость распространения пламени по аэровзвеси в условиях стандартных испытаний, м/с; L – характерный размер взрывного сосуда, м. В условиях стандартных испытаний L = 0,4 м.

Относительная средняя квадратическая погрешность расчета по формуле (68) для зерновых и комбикормовых пылей минимальна при величине S_n =6,67 м/с и составляет 80 %. Поскольку скорость распространения пламени по аэровзвеси существенно зависит от степени турбулентности последней, то

в качестве надежного значения скорости распространения пламени по аэровзвесям зерновых и комбикормовых пылей следует рекомендовать величину S_n =15 м/с. Эта же величина может быть использована при отсутствии сведений о физико-химических свойствах пыли этого класса.

Для органических химических и биохимических реактивов, если нет сведений о величине скорости распространения пламени по аэровзвеси, в условиях стандартных испытаний допускается полагать S_n =30 м/с.

Пример 1. Рассчитать величину $(dP/d\tau)_{max}$ для шрота подсолнечного (ГОСТ 11246). Расчетная величина P_{max} =632 кПа (см. пример 1 в п. 3.3). Экспериментальное значение показателя составляет 9,4 МПа/с.

В соответствии с формулой (68) для S_n = 6,67 м/с получим:

$$\left(\frac{dP}{d\tau}\right)_{max} = 632 \cdot \frac{6,67}{0,4} = 10,5 \cdot 10^3 \text{ кПа/с} = 10,5 \text{ МПа/с}.$$

Относительная ошибка расчета составляет 12 %.

Рекомендуемое для расчетов систем взрывозащиты значения показателя $(dP/d\tau)_{max}$ составляет (при S_n =15 м/с)

$$\left(\frac{dP}{d\tau}\right)_{max} = 632 \cdot \frac{15}{0,4} = 23,7 \text{ МПа/с}.$$

Пример 2. Рассчитать величину $(dP/d\tau)_{max}$ для полистирола.

Расчетная величина P_{max} = 589 кПа. Экспериментальное значение показателя составляет 40 МПа/с.

В соответствии с формулой (68) получаем искомое значение показателя (при S_n =30 м/с)

$$\left(\frac{dP}{d\tau}\right)_{max} = 589 \cdot \frac{30}{0,4} = 44,2 \text{ МПа/с}.$$

Относительная ошибка расчета составляет 10 %.

3.5. Метод расчета минимального взрывоопасного содержания кислорода

Расчет минимального взрывоопасного содержания кислорода в пылевоздушной смеси при разбавлении ее азотом производится по формуле

$$\text{МВСК} = \frac{100}{1 + C_1} + C_2, \qquad (69)$$

где МВСК – минимальное взрывоопасное содержание кислорода, % (об.); C_1, C_2 – параметры.

Величина C_1 вычисляется по формуле

$$C_1 = \left(-\Delta H^{\circ}_{cr} \cdot 10^{-3} \cdot M - 55{,}8m_C - 21{,}8m_H - 8{,}8m_N\right)/(35 \cdot \beta), \qquad (70)$$

где M – молекулярная масса, рассчитываемая по формуле (61); β – стехиометрический коэффициент кислорода, рассчитываемый по формуле (66).

Величина коэффициента C_2 для различных классов веществ меняется и находится экспериментально.

Относительная средняя квадратическая погрешность расчета по формуле (69) для комбикормовых и зерновых пылей минимальна при $C_2 = 3{,}6$ и составляет 12 %.

При отсутствии необходимых для расчета по формуле (69) сведений о веществе допускается полагать значение показателя МВСК равным 8 % – для зерновых и комбикормовых пылей и 6 % – для химических и биохимических реактивов.

Пример 1. Рассчитать величину МВСК шрота подсолнечного (ГОСТ 11246). Экспериментальное значение показателя – 11,3 % (об.). Исходные данные для расчета; $m_C = 3{,}5$; $m_H = 6{,}5$; $m_O = 2{,}8$; $m_N = 0{,}44$; $(-\Delta H^{\circ}_{cr}) = 18{,}4 \cdot 10^3$ кДж/кг.

Используя формулы (61), (66), (70), вычисляем:

$$M = 12 \cdot 3{,}5 + 6{,}5 + 16 \cdot 2{,}8 + 14 \cdot 0{,}44 = 99{,}5;$$

$$\beta = 3{,}5 + 6{,}5/4 - 2{,}8/2 = 3{,}73;$$

$$C_1 = \left(18{,}4 \cdot 10^3 \cdot 10^{-3} \cdot 99{,}5 - 55{,}8 \cdot 3{,}5 - 21{,}8 \cdot 6{,}5 - 8{,}8 \cdot 0{,}44\right)/(3{,}5 \cdot 3{,}73) = 11{,}4.$$

По формуле (69) получаем:

$$\text{МВСК} = \frac{100}{1 + 11{,}4} + 3{,}6 = 11{,}7 \ \% \text{ (об.)}.$$

Относительная ошибка расчета составляет 4,0 %. Рекомендуемое значение показателя составляет 8,1 % (об.).

Пример 2. Рассчитать МВСК в аэровзвеси параформальдегида. Экспериментальное значение показателя составляет 5,5 % (об.).

Поскольку отсутствуют сведения о величине коэффициента C_2 для класса вещества, к которому относится параформальдегид, полагаем МВСК = 6 % (об.).

Относительная ошибка расчета составляет 9 %.

3.6. Метод расчета минимальной энергии зажигания

Минимальная энергия зажигания аэровзвеси W вычисляется по формуле

$$W = K_W \cdot 10^{-7}\left[(9{,}4 \cdot M/\beta)(t_{св} - 20) + \right.$$
$$\left. + (-23 + 0{,}97 t_{св} - 4{,}5 \cdot 10^{-4} t_{св}^2) \cdot 10^3\right] l_к^3 \ , \qquad (71)$$

где W – минимальная энергия зажигания, мДж; K_W – молекулярная масса горючего вещества; β – стехиометрический коэффициент кислорода; $t_{св}$ – температура самовоспламенения вещества, °С. При отсутствии сведений о величине $t_{св}$ допускается полагать $t_{св}$ = 400 °С; $l_к$ – величина критического зазора, мм. При отсутствии экспериментальных сведений о величине $l_к$ допускается полагать $l_к$ = 3,5 мм.

Относительная средняя квадратическая погрешность расчета по формуле (71) для зерновых и комбикормовых пылей составляет 5 % при K_W =5,1. Для увеличения надежности результата рекомендуется использовать коэффициент K_W=1,7.

При отсутствии возможности использовать формулу (71) для расчета показателя допускается полагать значение минимальной энергии зажигания равным 3 мДж – для зерновых и комбикормовых пылей и 1 мДж – для химических и биохимических реактивов.

Пример 1. Рассчитать величину W для шрота подсолнечного (ГОСТ 11246). Экспериментальное значение показателя составляет 8,9 мДж.

Исходные данные для расчета: M = 99,5; β = 3,73; $t_{св}$ = 440; $l_к$ = 3,5.

По формуле (71) получаем:

$$W = 5{,}1 \cdot 10^{-7} \cdot \left[9{,}4 \frac{99{,}5}{3{,}73} \cdot (400 - 20) + \right.$$

$$\left. + \left(-23 + 0{,}97 \cdot 400 - 4{,}5 \cdot 10^{-4} \cdot 400^2 \right) \cdot 10^3 \right] \cdot 3{,}5^3 = 8{,}5 \text{ мДж}.$$

Относительная ошибка расчета составила 4,5 %.

Рекомендуемое значение показателя:

$$W = 1{,}7 \cdot 10^{-7} \cdot \left[9{,}4 \frac{99{,}5}{3{,}73} \cdot (400 - 20) + \right.$$

$$\left. + \left(-23 + 0{,}97 \cdot 400 - 4{,}5 \cdot 10^{-4} \cdot 400^2 \right) \cdot 10^3 \right] \cdot 3{,}5^3 = 2{,}8 \text{ мДж}.$$

Пример 2. Рассчитать значение минимальной энергии зажигания для аэровзвеси полистирола. Экспериментальное значение показателя 5 мДж. Поскольку оптимальная величина K_W для класса веществ, к которому относится полистирол, не известна, принимаем W = 1 мДж.

3.7. Метод расчета условий теплового самовозгорания по результатам экспериментальных исследований

Необходимые для расчета данные: кинетические характеристики реакции горения изучаемых продуктов, полученные по результатам экспериментальных исследований условий теплового самовозгорания изучаемых продуктов.

Рассчитываются параметры уравнений (характеризующих возможность возгорания продукта) для формы и размеров скопления вещества, встречающегося на практике, а также значение критической температуры $T_{кр}$ для реальных скоплений материала. Температура окружающей среды, превышающая значения $T_{кр}$, приведет к самовозгоранию выдерживаемого при ней скопления вещества.

Для выполнения расчетов используются следующие теоретические зависимости. Кинетические параметры реакции горения связаны с параметром Франк-Каменецкого δ соотношением

$$\delta = \frac{Qpk_0}{\lambda}\frac{E}{RT_0^2}r^2 e^{-\frac{E}{RT_0}}, \qquad (72)$$

где E – энергия активации, Дж/(моль · K); Q – тепловой эффект реакции, Дж/кг; R = 8,314 – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · K); T_0 – температура окружающей среды, K; k_0 – константа скорости реакции горения исследуемого вещества; λ – теплопроводность реагирующего материала, Дж/(мс · K); r – характеристический размер контейнера для сыпучего материала, равный половине наименьшего размера тарного объема, м; ρ – плотность дисперсного материала, кг/м^3.

Для определения условий теплового самовозгорания исследуемого вещества необходимо рассчитать критическое значение параметра Франк-Каменецкого, определяющего условия хранения или транспортирования продукта.

Величина этого параметра описывается функциональной зависимостью

$$\delta_{кр} = \delta_0 \varphi(Bi)\left(1 + 2{,}4\gamma^{2/3}\right)(1+\beta), \qquad (73)$$

где δ_0 – критическое значение параметра δ при Bi = ∞, зависящее от формы образца;

$$\gamma = \frac{cRT_0^2}{QE} \quad \text{– параметр, определяющий выгорание вещества;} \qquad (74)$$

$$Bi = \alpha r/\lambda \quad \text{– параметр Био;} \qquad (75)$$

α – коэффициент теплоотдачи, Дж/(м^2 · с · K);

$$\beta = RT_0/E \quad \text{– параметр, характеризующий качество взрыва;} \qquad (76)$$

с – теплоемкость, Дж/(кг · K).

Функция

$$\varphi(Bi) = \frac{Bi}{2}\left(\sqrt{Bi^2+4} - Bi\right)\exp\frac{\sqrt{Bi^2+4} - Bi - 2}{Bi} \qquad (77)$$

определяет зависимость критического параметра Франк-Каменецкого от условий теплообмена сыпучего материала с окружающей средой.

Значение $T_{кр}$ вычисляется при подстановке в уравнение (72) рассчитанной величины $\delta_{кр}$, определенных кинетических

характеристик реакции горения исследуемого материала, характеристического размера предполагаемого скопления вещества и соответствующего значения ρ.

Описание получаемых результатов удобно излагать в следующей последовательности, соблюдаемой в прилагаемом примере расчета.

Пример расчета

Для примера рассчитаем условия теплового самовозгорания хлопка, хранящегося и транспортируемого в прессованных кипах.

Хлопок – горючее волокнистое легковоспламеняющееся вещество, способное тлеть длительное время от источника зажигания (искра, тлеющая сигарета и др.) с поглощением газообразных продуктов горения.

Температура самонагревания хлопка-сырца 60 °С. Температура тления 205 °С. Теплоемкость хлопка C_p = 1505 Дж/(кг · К). Теплота реакции горения хлопка 17501000 Дж/кг. Теплопроводность λ хлопка плотностью ρ = 80 кг/м^3 составляет 0,042 Дж/(м · с · К).

Теплопроводность хлопка в прессованных кипах (плотность – 420 кг/м^3) определялась по следующему выражению:

$\lambda = 6{,}913 \cdot 10^{-7} \rho^2 - 1{,}101 \cdot 10^{-5}\rho - 5{,}31 \cdot 10^{-10}\rho^3 + 0{,}0215 =$ 0,103 Дж/(м · с · К).

Хлопковое волокно хранится и перевозится в прессованных кипах шириной 0,6 м, длиной 0,97 м и высотой 0,73 м.

Рассчитаем все параметры, входящие в равенство (75), для кипы хлопка.

Расчет параметра δ_0 для кипы хлопка проведем, считая форму кипы эквивалентной прямоугольному брусу со сторонами $2a = 0{,}6$; $2b = 0{,}73$; $2c = 0{,}97$ и отношением сторон $q = c/a = 1{,}617$; $p = b/a = 1{,}217$.

Отношение квадратов полуширины вагона к эквивалентной сфере Франк-Каменецкого для прямоугольного бруса определяется следующим выражением:

$$\frac{a^2}{R_0^{\,2}} = \frac{2}{3\pi}\left[\operatorname{arctg}\left(\frac{pq}{\sqrt{1+p^2+q^2}}\right) + \frac{1}{p^2}\operatorname{arctg}\left(\frac{q}{p\sqrt{1+p^2+q^2}}\right) + \Psi\right], \quad (78)$$

где

$$\Psi = \frac{1}{q^2}\operatorname{arctg}\left(\frac{p}{q\sqrt{1+p^2+q^2}}\right) + \frac{\sqrt{1+p^2+q^2}}{pq}. \quad (79)$$

Подставляя p, q в (78) и (79), получим $\Psi = 1{,}2702$ и

$$\frac{a^2}{R_0^{\,2}} = 0{,}498. \quad (80)$$

Средний радиус эквивалентной сферы Семенова равен

$$R_c = \frac{3V}{S} = \frac{3 \cdot 0{,}6 \cdot 0{,}73 \cdot 0{,}97}{2(0{,}6 \cdot 0{,}73 + 0{,}6 \cdot 0{,}97 + 0{,}73 \cdot 0{,}97)} = 0{,}369,$$

где V, S – объем и поверхность кипы.

Отношение квадратов радиусов эквивалентных сфер Франк-Каменецкого и Семенова составит

$$\chi = \frac{R_0^{\,2}}{R_c^{\,2}} = \frac{a^2}{0{,}498(0{,}369)^2} = \frac{0{,}3^2}{0{,}498 \cdot 0{,}369^2} = 1{,}327. \quad (81)$$

Фактор формы прямоугольного бруса:

$$j = 3\chi - 1 = 3 \cdot 1{,}327 - 1 = 2{,}981 \quad (82)$$

$$\text{Функция } F(j) = \frac{(2j+6)}{(j+7)} = \frac{2 \cdot 2{,}981 + 6}{2{,}981 + 7} = 1{,}198. \quad (83)$$

Параметр δ_0 получим с помощью (83) и выражения (80):

$$\delta_0 = \frac{3F(j)a^2}{R_0^{\,2}} = 3 \cdot 1{,}198 \cdot 0{,}498 = 1{,}79. \quad (84)$$

Для расчета параметров γ и β по соотношениям (74) и (76) необходимо знать кинетические параметры реакции горения хлопка. Такие сведения можно получить, выполнив соответствующие эксперименты.

Условия теплового самовозгорания экспериментально изучены для хлопка второго сорта плотностью 80 кг/м^3, содержащего 93,75 % целлюлозы, 0,0035 % жиров, восков и смолы; с

зольностью 1,25 %, с влажностью 4,5 %. Эксперименты по определению температуры самовозгорания хлопка выполнялись в соответствии с методикой, изложенной в ГОСТ 12.1.044-89. По этому методу образцы одного и того же материала помещают в корзиночки кубической формы различных размеров. Использовались корзинки со следующими размерами высоты ячеек – 35, 50, 70, 100, 140 и 200 мм. Корзиночки с образцами подвешивались в центре воздушного термостата, температуру в котором поддерживали постоянной с помощью терморегулятора. Контроль за продолжительностью и ходом испытаний осуществлялся с помощью термопар. При этом фиксировались температура окружающей среды и разность между температурой окружающей среды и температурой в центре образца. Испытания повторяли при различных температурах с образцами одинакового объема до достижения минимальной температуры, при которой происходит самовозгорание. Если при температуре на 10° ниже при этом самовозгорание не происходило, то за температуру самовозгорания принимали среднеарифметическое значение этих температур.

Перепишем (72) в виде

$$M = Ne^{-\frac{E}{RT_0}}, \tag{85}$$

где $M = \frac{\delta R T_0^2}{r^2 \rho}$; $N = \frac{EQk_0}{\lambda}$. (86)

Величина M известна, и ее значения, определенные для образцов кубической формы при $\delta = 2{,}52$ и $\rho = 80$ кг/м^3 приводятся в табл. 23. Поэтому величины N и E могут быть найдены из (85). Найденные методом наименьших квадратов величины N , E и предэкспоненциальный множитель реакции горения Qk_0/λ приведены табл. 23.

Далее рассчитываем критическое значение параметра Франк-Каменецкого для кипы хлопка с учетом результатов определения кинетических характеристик реакции его горения.

Для определения коэффициента теплоотдачи α предварительно рассчитаем критерий Грасгофа:

$$Gr = \frac{\beta_0 g D^3 R T_0^2}{\nu^2 E} = \frac{1 \cdot 9{,}8 \cdot 0{,}73^3 \cdot 8{,}3 \cdot 300^2}{273 \cdot 132473 \cdot \left(2{,}57 \cdot 10^{-5}\right)^2} = 1{,}192 \cdot 10^8, \quad (87)$$

где $\beta_0 = 1/273$ – коэффициент объемного расширения воздуха; $g = 9{,}8$ – ускорение силы тяжести, м/с^2; $D = 0{,}73$ – высота кипы, м; $\nu = 2{,}57 \cdot 10^{-5}$ – кинематическая вязкость воздуха, м^2/с; $E = 132473$ – значение энергии активации для для хлопкового волокна, определенное по экспериментальным данным (табл. 23), Дж/моль; $T_0 = 300$ К – температура окружающего воздуха.

Таблица 23

Расчет кинетических параметров уравнения реакции горения хлопка

r, м	$T_{кр}$, К	M, Дж · м · К / (кг · моль)	N, Дж · м · К / (кг · моль)	E, Дж/моль	Qk_0/λ, м · К/кг
0,01525	485	$20{,}1 \cdot 10^7$	$3{,}488024 \cdot 10^{22}$	132473	$2{,}633 \cdot 10^{17}$
0,025	475	$9{,}45 \cdot 10^7$			
0,035	466	$4{,}64 \cdot 10^7$			
0,05	456	$2{,}18 \cdot 10^7$			
0,07	446	$1{,}063 \cdot 10^7$			
0,10	436	$0{,}498 \cdot 10^7$			

Учитывая, что число Прандтля для воздуха $Pr = 0{,}7$, критерий Нуссельта рассчитаем по формуле

$$Nu = 0{,}135 \cdot (Gr \cdot Pr)^{1/3} = 0{,}135 \cdot (1{,}192 \cdot 10^8 \cdot 0{,}7)^{1/3} = 58{,}99. \quad (88)$$

Тогда коэффициент теплоотдачи будет равен

$$\alpha = \frac{Nu\lambda_b}{D} = \frac{58{,}99 \cdot 3{,}34 \cdot 10^{-2}}{0{,}73} = 2{,}699, \quad (89)$$

где $\lambda_b = 0{,}034$ – коэффициент теплопроводности воздуха, Вт/(м · с · К), а критерий Био

$$Bi = \frac{\alpha r}{\lambda}. = \frac{2{,}699 \cdot 0{,}3}{0.103} = 7{,}861, \quad (90)$$

где r – половина наименьшего размера кипы, м.

Подставляя (81) в (77), получим:

$\varphi(Bi) = 0{,}7879$ (91)

Рассчитаем параметры β и γ при температуре $T_0 = 300$ К:

$$\beta = \frac{RT_0}{E} = \frac{8,3 \cdot 300}{132473} = 0,0188; \qquad (92)$$

$$\gamma = \frac{cRT_0^2}{QE} = \frac{1505 \cdot 8,3 \cdot 300^2}{17501000 \cdot 132473} = 0,00049. \qquad (93)$$

Тогда в соответствии с уравнениями (73), (77), (85), (86) и (87) критическое значение параметра Франк-Каменецкого для кипы хлопка составит:

$$\delta_{кр} = \delta_0 \varphi(Bi)\left(1 + 2,4\gamma^{2/3}\right)(1 + \beta) =$$

$$= 1,79 \cdot 0,7879 \cdot (1 + 2,4 \cdot 0,00049^{2/3})(1 + 0,0188) = 1,458. \qquad (94)$$

Теперь можно определить значения критической температуры окружающей среды $T_{кр}$ для индивидуальных прессованных кип хлопка. Температура окружающей среды, превышающая значения $T_{кр}$, приведет к самовозгоранию, выдерживаемой при ней кипы хлопка. Подставляем в уравнение (72) значения кинетических параметров, определенные в результате обработки экспериментальных данных, ρ=420 кг/м^3, соответствующее плотности материала значение λ, значения характеристического размера r = 0,3 м, а также рассчитанную величину $\delta_{кр}$.

$$\delta_{кр} = \frac{Qk_0}{\lambda} \cdot \frac{E \cdot \rho \cdot r^2}{R \cdot T_{кр}^2} \cdot e^{-\frac{E}{RT_{кр}}} \text{ или}$$

$$1,458 = \frac{2,633 \cdot 10^{17} \cdot 132473 \cdot 420 \cdot 0,3^2}{8,31 \cdot T_{кр}^2} \cdot e^{\frac{132473}{8,31 \cdot T_{кр}}}.$$

В результате решения трансцендентного уравнения получено значение критической температуры $T_{кр}$, равное 388 К или 115 °С.

Так как значение критической температуры оказывается выше верхней границы диапазона климатического перепада температур воздуха (+ 60 °С), можно на основании вышеизложенного заключить, что тепловое самовозгорание индивидуальных прессованных кип хлопка невозможно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ И ПОКАЗАТЕЛЯМ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТИ НЕКОТОРЫХ ОБРАЗЦОВ ЗЕРНОВЫХ И КОМБИКОРМОВЫХ МАТЕРИАЛОВ, ВЫСУШЕННЫХ ДО ПОСТОЯННОЙ МАССЫ

Таблица 1

Элементный состав и теплота сгорания образцов*

Образец	Элементный состав										Теплота сгорания ΔH^{o}_{cr}, кДж/кг
	C		H		O		N		S		
	% (масс.)	m_C	% (масс.)	m_H	% (масс.)	m_O	% (масс.)	m_N	% (масс.)	m_S	
Ячмень дробленый, ГОСТ 16470	43,47	3,6	6,00	6,0	46,01	2,87	3,10	0,22	1,42	0,044	-17372
Кукуруза дробленая, ГОСТ 13634	43,50	3,6	5,40	5,4	47,15	3,0	2,60	0,19	1,35	0,044	-17543
Отруби пшеничные, ГОСТ 7169	43,60	3,6	7,00	7,0	44,70	2,8	3,43	0,24	1,25	0,038	-17677
Дрожжи кормовые, ГОСТ 20083,74	35,58	3,0	6,20	6,2	44,58	2,8	7,87	0,56	5,80	0,18	-19087

Окончание табл. 1

Образец	Элементный состав										Теплота сгорания $\Delta H^{o}_{сг}$, кДж/кг
	C		H		O		N		S		
	% (масс.)	m_C	% (масс.)	m_H	% (масс.)	m_O	% (масс.)	m_N	% (масс.)	m_S	
Пшеница дробленая (некондиционное зерно)	46,98	3,9	6,95	7,0	41,11	2,5	3,66	0,26	1,30	0,04	-17322
Горох дробленый, ГОСТ 23843	45,80	3,8	6,50	6,5	42,80	2,6	3,60	0,26	1,30	0,04	-18292
Шрот подсолнечный ГОСТ 11246	41,72	3,5	6,46	6,5	44,44	2,8	6,13	0,44	1,25	0,38	-18368
Шрот соевый, ГОСТ 13220	42,96	3,6	6,57	6,6	42,32	2,6	6,95	0,50	1,20	0,041	-18485
Овес дробленый, ГОСТ 12771	46,57	3,88	6,77	6,77	43,23	2,7	3,09	0,22	0,34	0,011	-19206
Просо дробленое, ГОСТ 10249-62	44,08	3,73	6,82	6,81	46,02	2,9	2,5	0,18	0,58	0,02	-18972
Шрот хлопковый, ГОСТ 606-75	45,05	3,75	6,41	6,41	41,72	2,6	5,26	0,38	1,56	0,05	-21786

* Образцы материалов (фракция менее 100 мкм) высушивались в течение 4 ч при температуре 105 °С, шроты высушивались в течение 8 ч при температуре 79 °С.

Таблица 2

Показатели пожаровзрывоопасности образцов

Образец	НКПР, г/м³	P_{max}, кПа	$(dP/d\tau)_{max}$, мПа/с	МВСК, % (об.)	W, мДж
Ячмень дробленый, ГОСТ 16470	47	645	11,4	12,3	-
Кукуруза дробленая, ГОСТ 13634	37	651	6,9	11,5	-
Отруби пшеничные, ГОСТ 7169	55	483	6,2	11,8	-
Дрожжи кормовые, ГОСТ 20083	36	650	9,2	11,0	8,3
Пшеница дробленая, (некондиционная)	38	524	14,2	12,8	-
Горох дробленый, ГОСТ 23843	52	620	19,3	11,5	-
Шрот подсолнечный, ГОСТ 11246	40	532	9,4	11,3	8,9
Овес дробленый, ГОСТ 12776	54	650	4,67	12,0	-
Просо дробленое, ГОСТ 10249	36	-	-	-	-
Шрот хлопковый, ГОСТ 606	42	547	4,07	12,5	-
Шрот соевый	49	673	12,5	16,0	-

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ПОКАЗАТЕЛИ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТИ 3

2. МЕТОДЫ РАСЧЕТА ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ 6

2.1. Методы расчета концентрационных пределов распространения пламени для газо- и паровоздушных смесей 6

2.2. Метод расчета минимальной флегматизирующей концентрации флегматизатора и минимального взрывоопасного содержания кислорода 8

2.3. Метод расчета минимальной огнетушащей концентрации газовых средств пожаротушения. 10

2.4. Методы расчета температуры вспышки и воспламенения 11

2.5. Методы расчета температурных пределов распространения пламени 19

2.6. Метод расчета температур вспышки, воспламенения и температурных пределов распространения пламени при давлении, отличном от (101,3±1,3) кПа.. 24

2.7. Метод расчета минимальной энергии зажигания газо- и паровоздушных смесей. 24

2.8. Метод расчета стехиометрической концентрации горючего вещества в воздухе 27

2.9. Методы расчета адиабатической температуры горения стехиометрических смесей горючего с воздухом $T_{ад}$ при постоянном давлении 27

2.10. Методы расчета максимального давления взрыва и максимальной скорости нарастания давления взрыва 39

2.11. Метод расчета максимальной степени расширения продуктов горения 41

2.12. Методы расчета максимальной нормальной скорости горения парогазовых смесей с воздухом 41

2.13. Методы расчета температуры самовоспламенения газов и паров 46

2.14. Методы расчета критического диаметра огнегасящего канала и безопасного экспериментального максимального зазора 56

2.15. Метод расчета максимальной скорости распространения пламени вдоль поверхности горючей жидкости 57

3. МЕТОДЫ РАСЧЕТА ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТИ АЭРОВЗВЕСЕЙ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ 57
3.1. Исходные данные для расчета показателей пожаровзрывоопасности аэровзвесей твердых веществ 57
3.2. Метод расчета нижнего концентрационного предела распространения пламени 59
3.3. Метод расчета максимального давления взрыва 59
3.4. Метод расчета максимальной скорости нарастания давления взрыва 62
3.5. Метод расчета минимального взрывоопасного содержания кислорода 64
3.6. Метод расчета минимальной энергии зажигания 65
3.7. Метод расчета условий теплового самовозгорания по результатам экспериментальных исследований 66
ПРИЛОЖЕНИЕ. Экспериментальные данные по физико-химическим свойствам и показателям пожаровзывроопасности некоторых образцов зерновых и комбикормовых материалов, высушенных до постоянной массы 73

— ♦ —

Редактор Г.В. Проковенко
Технический редактор Л.А. Буланова
Ответственный за выпуск А.К. Костюхин

Подписано в печать 30.08.2002 г. Формат 60x84/16. Печать офсетная. Усл. печ. 4,65 л. Уч.-изд. 4,25 л. Т. – 1000 экз. Заказ № 7 (второй завод).

Типография ФГУ ВНИИПО МЧС России.
, *Московская обл., Балашихинский р-н, пос. ВНИИПО, д. 12*

gost.e-ecolog.ru