

Міністерство освіти і науки України

Луцький національний технічний університет



ТЕОРІЯ ГОРІННЯ ТА ВИБУХУ

Конспект лекцій для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти освітньої програми «Цивільна безпека» галузі знань 26 (К) – Цивільна безпека (Безпека та оборона) спеціальності 263 (К10) – Цивільна безпека денної та заочної форм навчання

Луцьк-2026

УДК 614.8(07)

T33

До друку

Голова вченої ради факультету цифрових, освітніх та соціальних технологій
ЛНТУ _____ Г.А. Герасимчук

Затверджено вченою радою факультету цифрових, освітніх та соціальних
технологій ЛНТУ, протокол № _____ від « _____ » _____ 2026 року.

Електронна копія друкованого видання передана для внесення в репозитарій
ЛНТУ.

Директор бібліотеки _____ Н.П. Поліщук

Рекомендовано до видання на засіданні кафедри цивільної безпеки ЛНТУ,
протокол № _____ від « _____ » _____ 2026 року.

Завідувач кафедри цивільної безпеки _____ В.І. Федорчук-Мороз

Укладач: _____ В.І. Федорчук-Мороз, кандидат технічних наук, доцент,
завідувач кафедри цивільної безпеки ЛНТУ.

Рецензент: _____ М.В. Рудинець, кандидат технічних наук, доцент
кафедри цивільної безпеки ЛНТУ.

Відповідальний за випуск: _____ В.І. Федорчук-Мороз, кандидат
технічних наук, доцент, завідувач кафедри цивільної безпеки ЛНТУ.

Т33 Теорія горіння та вибуху [Текст]: конспект лекцій для здобувачів першого
(бакалаврського) рівня вищої освіти освітньої програми «Цивільна безпека» галузі
знань 26 (К) – Цивільна безпека (Безпека та оборона) спеціальності 263 (К10) –
Цивільна безпека денної та заочної форм навчання/ уклад. В.І. Федорчук-Мороз –
Луцьк: ЛНТУ, 2026. – 96 с.

Конспект лекцій укладено на основі освітньої програми підготовки здобувачів
вищої освіти на першому (бакалаврському) рівні за спеціальністю 263 (К10) –
Цивільна безпека з метою надання методичної допомоги у процесі вивчення
дисципліни.

©Федорчук-Мороз В.І., 2026

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
ТЕМА 1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ПРОЦЕСИ ГОРІННЯ.....	6
ТЕМА 2. САМОЗАЙМАННЯ ГОРЮЧИХ СИСТЕМ	17
ТЕМА 3. САМОЗАГОРЯННЯ ГОРЮЧИХ СИСТЕМ	28
ТЕМА 4. ВИМУШЕНЕ ЗАПАЛЮВАННЯ ГОРЮЧИХ СИСТЕМ.....	34
ТЕМА 5. РОЗВИТОК ПРОЦЕСІВ ГОРІННЯ.....	40
ТЕМА 6. ОЦІНКА ПОЖЕЖО- ТА ВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНОСТІ РЕЧОВИН І МАТЕРІАЛІВ.....	56
ТЕМА 7. ВИБУХ ТА ВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНІ РЕЧОВИНИ.....	72
ТЕМА 8. ЕКОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ, ПОВ'ЯЗАНІ З ГОРІННЯМ ПАЛИВА, У КОНТЕКСТІ ЦІЛЕЙ СТАЛОГО РОЗВИТКУ.....	83
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	93

ВСТУП

Згідно з навчальним планом підготовки здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського) рівня освітньої програми «Цивільна безпека» галузі знань 26 (К) – Цивільна безпека (Безпека та оборона) спеціальності 263 (К10) – Цивільна безпека денної та заочної форм навчання передбачено вивчення дисципліни «Теорія горіння та вибуху».

Метою вивчення дисципліни є теоретична та практична підготовка висококваліфікованих фахівців з цивільної безпеки, які володіють фаховими компетентностями, що необхідні для розуміння явищ горіння та вибуху, визначення пожежовибухонебезпечних властивостей речовин і матеріалів, умов та закономірностей виникнення процесів горіння і вибуху, а також механізму їх припинення та дотримання при цьому вимог охорони праці.

Основні завдання навчальної дисципліни «Теорія горіння та вибуху»:

- ознайомлення з теоріями теплового та ланцюгового вибуху, запалювання і розповсюдження полум'я, детонації і ударних хвиль;
- вивчення умов виникнення і розповсюдження горіння, умов переходу горіння у вибух, параметрів горіння газів, рідин та твердих речовин;
- оволодіння методами розрахунку об'єму і складу продуктів горіння, теплоти і температури горіння, основних показників пожежної небезпеки речовин і матеріалів.

Найменування та опис компетентностей, формування котрих забезпечує вивчення дисципліни.

Інтегральна компетентність:

Здатність розв'язувати складні спеціалізовані задачі та проблеми, що характеризуються комплексністю та невизначеністю умов, під час практичної діяльності або у процесі навчання, яка передбачає застосування теорій та методів проведення моніторингу, запобігання виникненню аварій, надзвичайних ситуацій, нещасним випадкам (на виробництві) і професійним захворюванням, оцінювання їх можливих наслідків та їх ліквідування.

Спеціальні (фахові, предметні) компетентності:

СК14. Здатність оперувати фізичними та хімічними термінами, розуміти

сутність математичних, фізичних та хімічних понять та законів, які необхідні для здійснення професійної діяльності.

СК19. Здатність до розуміння механізму процесів горіння і вибуху, обставин, дій та процесів, що спричиняють виникнення надзвичайної ситуації.

Результати навчання:

РН06. Пояснювати процеси впливу шкідливих і небезпечних чинників, що виникають у разі небезпечної події; застосовувати теорії захисту населення, території та навколишнього природного середовища від уражальних чинників джерел надзвичайних ситуацій, необхідні для здійснення професійної діяльності знання математичних та природничих наук.

РН11. Визначати фізичні, хімічні, біологічні та психофізіологічні шкідливі виробничі чинники та аналізувати безпечність виробничого устаткування.

РН13. Класифікувати речовини, матеріали, продукцію, процеси, послуги та суб'єкти господарювання за ступенем їх небезпечності.

РН14 Ідентифікувати небезпеки та можливі їх джерела, оцінювати ймовірність виникнення небезпечних подій та їх наслідки.

РН16. Обирати оптимальні способи та застосовувати засоби захисту від впливу негативних чинників хімічного, біологічного і радіаційного походження.

РН21. Аналізувати і обґрунтовувати інженерно-технічні та організаційні заходи щодо цивільного захисту, техногенної та промислової безпеки на об'єктах та територіях.

РН26. Знати властивості горючих речовин і матеріалів, механізм виникнення процесів горіння і вибуху.

ТЕМА 1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ПРОЦЕСИ ГОРІННЯ

1.1. Основні поняття горіння та вибуху.

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

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

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

Усі терміни та основні визначення наводяться згідно з державним стандартом України ДСТУ 2272:2006 «Пожежна безпека. Терміни та визначення основних понять».

Якщо горіння виходить з-під контролю людини, то може виникнути пожежа.

Пожежею називається позарегламентний процес знищення або пошкодження вогнем майна, під час якого виникають чинники, небезпечні для живих істот і довкілля. Таким чином, пожежа – це насамперед вогонь.

А що таке вогонь? Це об'ємна мінлива композиція розжарених речовин, які перебувають у процесі горіння.

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

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

Складовими процесу горіння є горючий матеріал, окисник і джерело

запалювання.

Звичайно ці складові представляють у схемі класичного трикутника. На рисунку 1.1. наведено класичний трикутник пожежі.

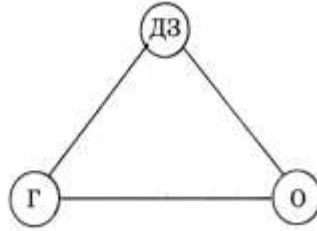


Рис. 1.1 Класичний трикутник пожежі.

1.2. Типи горіння

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

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

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

Горіння парів над поверхнею легко летючої рідини (гомогенне горіння) представлено на рисунку 1.2.

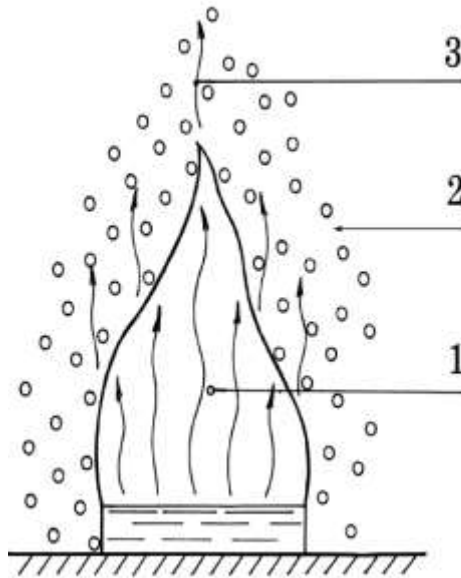


Рис. 1.2. Горіння парів над поверхнею легко летючої рідини (гомогенне горіння): 1 – пари рідини; 2 – повітря; 3 – продукти горіння.

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

За модель гетерогенного горіння краще всього приймати горіння антрациту. На відміну від горіння гомогенного, у цьому випадку для перемішування з киснем горючий матеріал може використовувати не об'єм, а лише поверхню, кисень дифундує до поверхні крізь продукти згорання.

При наближенні до зони горіння повітря все більше розводиться продуктами горіння. Концентрація кисню тим менша, чим ближча зона горіння. Горіння на поверхні антрациту (гетерогенне горіння) наведено на рисунку 1.3.

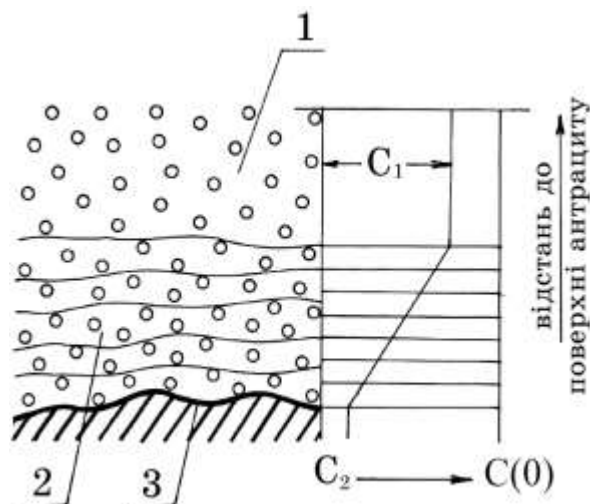


Рис. 1.3. Горіння на поверхні антрациту (гетерогенне горіння): 1 – повітря; 2 – продукти горіння; 3 – поверхня антрациту.

Як при гомогенному, так і при гетерогенному горінні ми маємо справу з двома процесами, двома стадіями:

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

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

$$\tau_r = \tau_\phi + \tau_x.$$

У випадку гомогенного горіння величина τ_ϕ називається часом сумішоутворення.

У випадку гетерогенного горіння величина τ_ϕ називається часом транспортування кисню з повітря до твердої поверхні горіння.

Співвідношення τ_ϕ і τ_x обумовлює тип горіння.

Якщо час фізичної стадії – стадії дифузії – дуже малий, наприклад, суміш було гомогенізовано до горіння, то $\tau_\phi \ll \tau_x$ і практично $\tau_r = \tau_x$, тобто стадією, що лімітує весь процес, є стадія хімічна. Таке горіння називається кінетичним.

Кінетичне горіння – це горіння горючого середовища без дифузійних обмежень.

Якщо ж час, необхідний для дифузії кисню у зону горіння, набагато більший за час хімічної реакції, то $\tau_\phi \gg \tau_x$ і, практично, $\tau_r = \tau_\phi$, тобто стадією, що

лімітує весь процес, є стадія фізична. Таке горіння називається дифузійним.

Дифузійне горіння – це горіння за умов, коли горюча речовина і окисник горючого середовища без дифузійних обмежень.

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

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

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

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

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

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

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

Коли Re менший за 2300, течія ламінарна і горіння ламінарне.

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

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

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

1.3. Основні області застосування процесів горіння

Процеси горіння рідких, твердих і газоподібних горючих речовин широко використовуються практично у всіх галузях сучасної техніки і технології. Відзначимо найбільш важливі напрямки використання процесів горіння.

Найбільш важливу роль процеси горіння відіграють у теплоенергетиці. Теплові електростанції використовують енергію горіння вугілля, горючих газів і рідких вуглеводнів.

У технології отримання чорних і кольорових металів, скла, кераміки, цементу, та інших необхідних матеріалів також використовується енергія горіння для нагрівання і плавлення відповідних компонентів і сировини.

Артилерія, стрілецька зброя та інші види озброєнь використовують як джерело енергії вибухові речовини різних класів.

Надзвичайно важливі у промисловості вибухові технології, застосовувані для видобутку вугілля та інших корисних копалин, при будівельних роботах (зведення гребель, прокладка тунелів і т.д.), при руйнуванні крижаних заторів.

Важливим напрямом у науці про горіння є екологічні аспекти горіння, що отримали значний розвиток останнім часом. До них відносяться технологія спалювання побутових відходів, вивчення механізмів утворення екологічно шкідливих продуктів згоряння (оксиди азоту, сажа, сполуки хлору). Ці дослідження дозволяють знайти умови, при яких концентрація токсичних речовин у викидах мінімальна.

Одним з найважливіших напрямків науки про горіння є вивчення пожеж (у житлових приміщеннях, лісових масивів і т.д.) і розробка методів пожежогасіння. Для гасіння пожеж використовуються як фізичні, так і хімічні способи, які сприяють обриву ланцюгів хімічної реакції горіння.

Окремо слід відзначити роль процесів горіння в двигунобудуванні, авіації і ракетній техніці. Процеси горіння використовуються для отримання рушійної енергії різноманітних транспортних засобів, починаючи від паровоза і аж до сучасних ракетних двигунів, автомобілів, літаків, суден і т.д.

Наука про горіння продовжує розвиватися. В останні роки з'явилися нові напрямки в науці про горіння і технології, засновані на ній. Це

високотемпературний синтез – процес переміщення хвилі хімічної реакції по суміші твердих дисперсних реагентів з утворенням твердих кінцевих продуктів. Дана технологія дозволяє синтезувати нові матеріали і речовини з особливими властивостями. Можна назвати ще цілий ряд технологій, число яких постійно поповнюються, де процеси горіння і вибуху відіграють визначальну роль.

Незважаючи на довгу історію, кількісний опис процесів горіння став розвиватися порівняно недавно. Це пов'язано зі складністю явища, яке включає в себе цілий ряд хімічних реакцій, а також такі аспекти, як потік газу, теплопровідність і дифузне перенесення речовин. В останні роки експериментальна техніка і техніка комп'ютерного моделювання піднялися до такого високого рівня, що багато проблем горіння можуть бути описані кількісно.

1.4. Умови, необхідні для горіння

Горіння речовин можливе лише за наявності горючої речовини, кисню повітря (або іншого окисника) і досягнення температури, здатної викликати процес горіння.

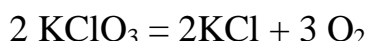
Повітря і горюча речовина складають систему, здатну горіти, а температурні умови зумовлюють можливість самозаймання та горіння системи. При сталому режимі горіння зміна складу системи і температурних умов веде до зміни швидкості горіння або його припинення. Наприклад, зміна концентрації горючої речовини в газових або пилових сумішах спочатку змінює швидкість горіння в ту чи іншу сторону, а потім веде до зменшення швидкості і припинення горіння.

Із складових частин повітря у горінні бере участь тільки кисень. Азот і рідкі гази, що знаходяться в повітрі, в цьому процесі не беруть участь. Змінюючи концентрацію кисню в повітрі, можна змінити швидкість горіння речовин. Найбільша швидкість горіння виходить при горінні речовини в чистому кисні, найменша (припинення горіння) – при вмісті 14-15 % кисню.

Горіння речовин може відбуватися за рахунок кисню, що знаходиться у складі інших речовин, здатних легко його віддавати. Такі речовини називаються окисниками. Наведемо найбільш відомі окисники:

- бертолетова сіль (KClO_3);
- калійна селітра (KNO_3);
- натрієва селітра (NaNO_3);
- нітрат амонію (NH_4NO_3);
- перманганат калію (KMnO_4);
- перхлорат амонію (NH_4ClO_4).

У складі окисників міститься кисень, який може бути виділений шляхом розкладання солі, наприклад:



Розкладання окисників відбувається при нагріванні, а деяких з них навіть під впливом сильного удару. Для того, щоб речовина горіла за рахунок кисню окисника, необхідно як горючу речовину, так і окисник подрібнити і ретельно перемішати для збільшення площі зіткнення реагуючих речовин. Горіння таких сумішей відбувається з великою швидкістю, так як кисень в момент виділення знаходиться в атомарному стані. Приклад таких сумішей – чорний порох, терміт, піротехнічні суміші, сумішеві тверді ракетні палива.

Для припинення горіння необхідно порушити умови, що його викликають. При гасінні водою відбувається охолодження речовини, яка горить, і зменшення концентрації горючих газів за рахунок утворення водяної пари. При гасінні нафти піною припиняється подача теплоти від полум'я до нафти і утруднюється його надходження в зону горіння.

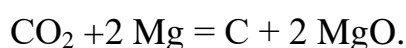
1.5. Продукти горіння

Продукти горіння – це газоподібні, рідкі або тверді речовини, що утворюються в процесі горіння. Склад продуктів згорання залежить від складу горючої речовини та від умов її горіння. Органічні і неорганічні горючі речовини складаються, головним чином, з вуглецю, кисню, водню, сірки, фосфору та азоту. З них вуглець, водень, сірка і фосфор здатні окислюватися при температурі горіння і утворювати продукти горіння: CO , CO_2 , SO_2 , P_2O_5 . Азот при температурі горіння не окислюється і виділяється у вільному стані, а кисень

витрачається на окислення горючих елементів речовини. Всі зазначені продукти згоряння (за виключення окису вуглецю CO) горіти в подальшому більше не здатні. Вони утворюються при повному згорянні, тобто при горінні, яке протікає при доступі достатньої кількості повітря і при високій температурі.

При неповному згорянні органічних речовин в умовах низьких температур і нестачі повітря утворюються більш різноманітні продукти – окис вуглецю, спирти, кетони, альдегіди, кислоти та інші складні хімічні сполуки. Вони виходять при частковому окисленні як горючої речовини, так і продуктів її сухої перегонки (піролізу). Ці продукти утворюють їдкий і отруйний дим. Крім того, продукти неповного горіння самі здатні горіти і утворювати з повітрям вибухові суміші. Такі вибухи бувають при гасінні пожеж у підвалах, сушарках і в закритих приміщеннях з великою кількістю горючого матеріалу. Розглянемо коротко властивості основних продуктів горіння.

Вуглекислий газ. Вуглекислий газ або двоокис вуглецю (CO₂) – продукт повного горіння вуглецю. Не має запаху і кольору. Густина його по відношенню до повітря $\rho=1,52$. Густина вуглекислого газу при температурі $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ і при нормальному тиску $p = 760$ міліметрів ртутного стовпчика (мм рт.ст.) дорівнює $1,96\text{ кг/м}^3$ (густина повітря при цих же умовах дорівнює $\rho = 1,29\text{ кг/м}^3$). Вуглекислий газ добре розчинний у воді (при $T = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ в одному літрі води розчиняється один літр газу). Вуглекислий газ не підтримує горіння речовин, за винятком лужних і лужноземельних металів. Горіння магнію, наприклад, відбувається в атмосфері вуглекислого газу за рівнянням:



Токсичність вуглекислого газу незначна. Концентрація вуглекислого газу в повітрі 1,5 % нешкідлива для людини тривалий час. При концентрації вуглекислого газу в повітрі, що перевищує 3-4,5%, знаходження в приміщенні і вдихання газу протягом півгодини небезпечно для життя. При температурі $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ і тиску $p = 3,6$ МПа вуглекислий газ переходить у рідкий стан. Температура кипіння рідкої вуглекислоти становить $T = -78\text{ }^{\circ}\text{C}$. При швидкому випаровуванні рідкої вуглекислоти газ охолоджується і переходить у твердий стан. Як у

рідкому, так і твердому стані, краплі і порошки вуглекислоти застосовуються для гасіння пожеж.

Оксид вуглецю. Оксид вуглецю або чадний газ (CO) – продукт неповного згоряння вуглецю. Цей газ не має запаху і кольору, тому особливо небезпечний. Відносна густина $\rho = 0,97$. Густина чадного газу при $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ і $p = 760\text{ мм рт}$ становить $1,25\text{ кг/м}^3$. Цей газ легший за повітря і накопичується у верхній частині приміщення при пожежах. У воді оксид вуглецю майже не розчиняється. Здатний горіти і з повітрям утворює вибухові суміші. Чадний газ при горінні дає полум'я синього кольору. Чадний газ є дуже токсичним. Вдихання повітря з концентрацією чадного газу 0,4% смертельно для людини. Стандартні протигази від чадного газу не захищають, тому при пожежах застосовуються спеціальні фільтри або кисневі ізолюючі прилади.

Сірчистий газ. Сірчистий газ (SO₂) – продукт горіння сірки і сірчистих сполук. Безбарвний газ з характерним різким запахом. Відносна густина сірчистого газу $\rho = 2,25$. Густина цього газу при $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ і $p = 760\text{ мм рт}$ становить $2,9\text{ кг/м}^3$, тобто він набагато важчий за повітря. Сірчистий газ добре розчиняється у воді, наприклад, при температурі $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ в одному літрі води розчиняється вісімдесят літрів SO₂, а при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ – сорок літрів. Сірчистий газ горіння не підтримує. Діє подразнюючим чином на слизові оболонки дихальних шляхів, внаслідок чого є дуже токсичним.

Дим. При горінні багатьох речовин, крім розглянутих вище продуктів згоряння, виділяється дим – дисперсна система, що складається з найдрібніших твердих часток, що знаходяться в підвішеному стані у будь-якому газі. Діаметр частинок диму становить 10^{-4} – 10^{-6} см (від 1 до 0,01 мкм). Відзначимо, що 1 мкм (мікрон) дорівнює 10^{-6} м або 10^{-4} см. Більші тверді частинки, що утворюються при горінні, швидко осідають у вигляді кіптяви і сажі. При горінні органічних речовин дим містить тверді частинки сажі, зважені в CO₂, CO, N₂, SO₂ та інших газах. Залежно від складу і умов горіння речовини виходять різні за складом і за кольором диму. При горінні дерева, наприклад, утворюється сірувато-чорний дим, тканини – бурий дим, нафтопродуктів – чорний дим, фосфору – білий дим, паперу, соломи – білувато-жовтий дим.

ТЕМА 2. САМОЗАЙМАННЯ ГОРЮЧИХ СИСТЕМ

2.1. Перебіг і швидкість реакцій горіння

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

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

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

У випадку гетерогенної реакції вимірюють зміну концентрації на одиниці поверхні.

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

Насамперед це пояснюється міцністю зв'язків в існуючих молекулах: чим вони слабші, тим легше під дією зовнішнього імпульсу енергії розриваються. При хімічних реакціях існуючі зв'язки між атомами в молекулі розриваються, молекула гине.

Натомість утворюються нові зв'язки, нові молекули. Розрив старих зв'язків вимагає витрат енергії, а при утворенні нових – енергія виділяється. Якщо при утворенні нових зв'язків енергії виділяється більше, ніж потрібно для розриву старих, реакція йде з прискоренням.

Якщо ж нових зв'язків утворюється мало, або вони мають більшу енергію утворення, реакція припиняється.

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

Для того, щоб почалася реакція горіння суміші треба передати якусь енергію шляхом підпалу, нагріву або внесенням активних частинок горіння, частинок з неспареним електроном. Енергія, яка потрібна для початку конкретної хімічної реакції називається енергією її активації ($E_{\text{акт.}}$).

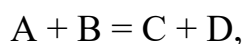
Якщо $E_{\text{акт.}}$ більша за 120 кДж/моль, реакція важко розпочинається і йде дуже повільно, розтягуючись на роки. Якщо ж енергія активації, менша за 40 кДж/моль, взаємодія відбувається дуже швидко і зовні спостерігається як вибух. При реакціях дифузійного горіння $E_{\text{акт.}}$ має порядок 60-80 кДж/моль.

Зумовлюється енергія активації природою речовини.

Другий фактор, від якого залежить швидкість реакції, – це концентрація

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

Якщо ми маємо бімолекулярну реакцію, тобто реакцію двох речовин



у концентраціях відповідно A та B , то за цим законом:

$$v = k \cdot [A] \cdot [B],$$

де v – швидкість реакції;

k – коефіцієнт пропорційності, який називають константою швидкості реакції. Останній залежить від природи речовин, що реагують, і від температури середовища. При участі у реакції більшої кількості речовин швидкість залежить від усіх концентрацій з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів враховувати кожного з учасників реакції. При чому ці коефіцієнти відображаються як показники ступеня при відповідних концентраціях:

$$mA + nB = C \quad v = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n.$$

Останній фактор, від якого залежить швидкість хімічної реакції – температура середовища. Чим більша температура, тим з більшою кінетичною енергією рухаються молекули, тим частіше вони зіштовхуються і тим більше енергії при цьому виділяється.

За рівнянням Ареніуса:

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

де k_0 – це константа швидкості реакції при початковій температурі;

k_T – константа швидкості реакції при даній температурі;

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

e – основа натурального логарифма;

R – універсальна газова стала;

T – температура за шкалою Кельвіна.

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

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

Як впливає з цього рівняння, із збільшенням T при постійних k , E , R і концентраціях значення RT зменшується, абсолютне значення $e^{-\frac{E}{RT}}$ збільшується і весь вираз із збільшенням T збільшується. А значить, і швидкість реакції зростає. Збільшення швидкості реакції із збільшенням температури прийнято називати температурним коефіцієнтом реакції. Цей коефіцієнт показує, в скільки разів зростає швидкість реакції при підвищенні температури на 10°C . За емпіричним правилом Вант-Гоффа, таке збільшення досягає 2-4 рази. Наведене рівняння швидкості хімічної реакції справедливе для гомогенних процесів. Швидкість гетерогенної реакції теж залежить від температури, природи речовин, що реагують, і їх концентрації, але концентрація лімітується площею поверхні розділу і швидкістю підводу речовин в зону реакції.

В гетерогенних процесах виділяють три стадії:

- підвід речовини, що реагує, до поверхні;
- хімічна реакція на поверхні;
- відвід продуктів реакції.

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

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

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

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

Вважається, що каталізатор може діяти за одним з двох альтернативних

фізико-хімічних механізмів.

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

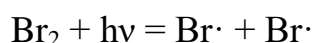
За другим механізмом, каталізатор (переважно твердий, який діє гетерогенно) володіє селективною здатністю адсорбувати на поверхні саме ці реагуючі речовини, що в десятки і сотні разів збільшує на даній ділянці їх концентрацію.

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

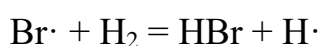
У ланцюгових реакціях розрізняють три стадії: виникнення ланцюга; розвиток ланцюга; обрив ланцюга.

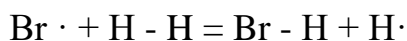
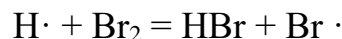
Виникнення ланцюга викликається потраплянням в систему порції енергії ззовні, або за рахунок внутрішніх процесів. Ця енергія викликає появу активної частинки, яка передає свою енергію новим частинкам і починає ланцюг послідовних перетворень (розвиток ланцюга). Обрив ланцюга можливий або за рахунок взаємодії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

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

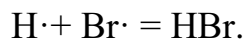


Розвиток ланцюга проходить за рахунок почергових процесів взаємодії радикалу бром у з молекулою гідрогену, радикалу гідрогену, що при цьому утворився, з новою молекулою бром у з утворенням нового радикалу бром у і т.д.:





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



2.2 . Теплова теорія самозаймання

Температура, до якої необхідно нагріти горючу речовину, щоб вона запалала, називається температурою самозаймання T^* . Хімічна реакція може закінчитися самозайманням за наступних умов: виділення теплоти в результаті реакції – екзотермічність реакції; можливість протікання реакції при температурах нижчих, ніж температура самозаймання; здатність реакції до різкого прискорення при підвищенні температури (за законом Арреніуса).

Процес самозаймання речовин відбувається наступним чином. При нагріванні горючої суміші (наприклад, суміші парів бензину з повітрям) можна досягти такої температури, при якій в суміші починає протікати повільна реакція – окислення. Ця реакція супроводжується виділенням теплоти, і суміш починає нагріватися вище тієї температури, до якої її нагріли.

Одночасно з тепловиділенням і нагріванням суміші відбувається тепловіддача від суміші в навколишнє середовище за рахунок теплопровідності, конвекції і випромінювання. Якщо швидкість реакції окислення мала, то тепловіддача перевищує виділення теплоти. При цьому, після деякого підвищення температури, швидкість реакції починає знижуватися і самозаймання не відбувається.

Якщо суміш нагріти ззовні до більш високої температури, то разом із збільшенням швидкості реакції збільшується і кількість теплоти, що виділяється в одиницю часу. При досягненні певної температури T^* , яка залежить від зовнішніх умов, швидкість тепловиділення починає перевищувати швидкість тепловіддачі, в результаті чого реакція інтенсивно прискорюється. У цей момент

відбувається самозаймання речовини. Таким чином, температура самозаймання реагуючої речовини – це таке значення температури, при якому швидкість тепловиділення Q_+ (Дж /с) стає рівною швидкості тепловідведення Q_- (Дж /с) :

$$Q_+(T) = Q_-(T).$$

Залежності $Q_+(T)$ і $Q_-(T)$, побудовані на одному графіку, називаються діаграмою Семенова (рис. 2.1). Точка перетину кривих теплонадходження і тепловідведення визначає величину температури самозаймання T^* (рис. 2.1).

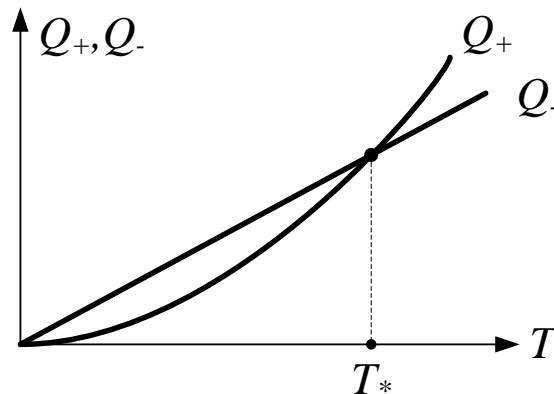


Рис. 2.1 Діаграма Семенова

Кількісна теорія теплового самозаймання була розвинена академіком М.М. Семеновим в 1928 р. на основі механізму ланцюгових реакцій. Відповідно до цього механізму, збільшення температури суміші веде до збільшення довжини ланцюга і числа утворюваних внаслідок теплового руху активних молекул. При деякому значенні температури T^* довжина ланцюга стає такою, що число розгалужень в ній стає більше числа обривів. Реакція при цьому набуває прискорення та відбувається самозаймання суміші. З цього випливає, що умовою ланцюгового самозаймання є рівність числа розгалужень з кількістю обривів.

Температура самозаймання однієї і тієї ж речовини залежить від зовнішніх умов і може змінюватися в широких межах. Величина T^* характеризує ступінь пожежонебезпечності речовини – чим нижче температура самозаймання T^* , тим більше пожежонебезпека.

Для визначення температури самозаймання використовується метод займання суміші нагрітим кулькою або ниткою. В останньому випадку виміряна величина T^* залежатиме як від розміру кульки, так і від його матеріалу. Чим

менше діаметр кульки, тим вище повинна бути його температура, що забезпечує самозаймання газової суміші. Значний вплив на величину T^* чинить каталітична дія матеріалу кульки або нитки. Графік залежності T^* від діаметра платинової кульки D для деяких горючих газів наведено на рис. 2.2.

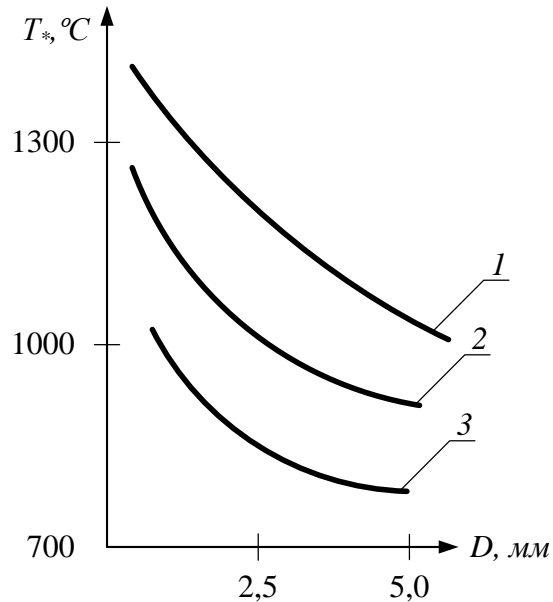


Рис. 2.2. Залежність температури самозаймання газів від діаметра нагрітої кульки: 1 – пентан , 2 – світільний газ , 3 – водень

2.3. Область самозаймання

Величина температури самозаймання T^* сильно залежить від тиску реагуючих газів. На рисунку 2.3 наведені межі області самозаймання типових вуглеводнів (суміші горючих газів і парів з повітрям) залежно від тиску середовища.

Для сумішей, параметри яких – тиск p і температура T – лежать вище кривої ABCDEF, відбудеться самозаймання. Якщо параметри суміші p , T лежать нижче кривої ABCDEF, то самозаймання не відбувається. Розглянемо зміну температури самозаймання T^* вуглеводневих сумішей при підвищенні та зниженні тиску. При підвищенні тиску суміші вище атмосферного ($p > 0,1$ МПа) величина T^* різко знижується, особливо при $p > 0,2$ МПа (ділянка DE). При $p > 0,3$ МПа величина температури самозаймання стає постійною, тобто $T^* = \text{const}$ (ділянка EF). При тисках нижче атмосферного величина температури самозаймання T^* спочатку різко підвищується, досягаючи максимуму (точка C),

а потім знижується, утворюючи півострів ABC.

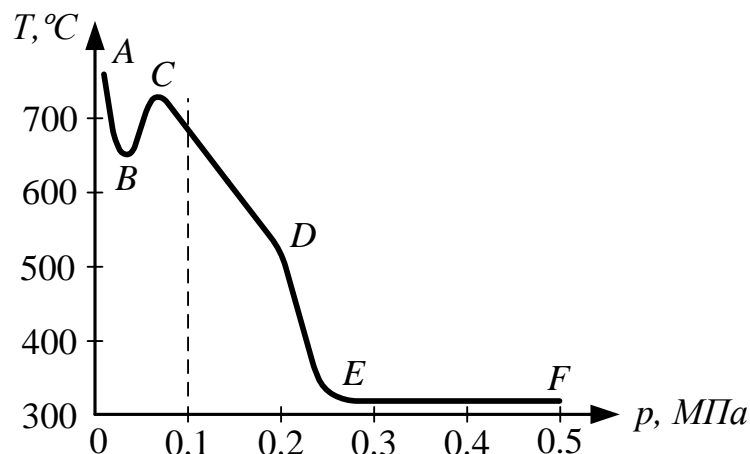


Рис. 2.3. Область самозаймання вуглеводнів в залежності від тиску суміші.

Крім параметрів навколишнього середовища, тобто тиску і температури, величина T^* залежить від складу горючої суміші. На рисунку 2.4 наведена залежність температури самозаймання T^* від процентного вмісту метану (CH_4) в повітрі. Як видно з графіка, найбільш низьке значення T^* відповідає суміші, що містить 6% метану в повітрі, а найбільш високе значення T^* – суміші, що містить 14% метану (верхня межа вибуху). Відзначимо, що залежність T^* від складу суміші завжди має мінімум, наведений на рис. 2.4. При цьому найменшою температурою самозаймання із сумішей горючих парів і газів з повітрям має суміш, близька до стехіометричної.

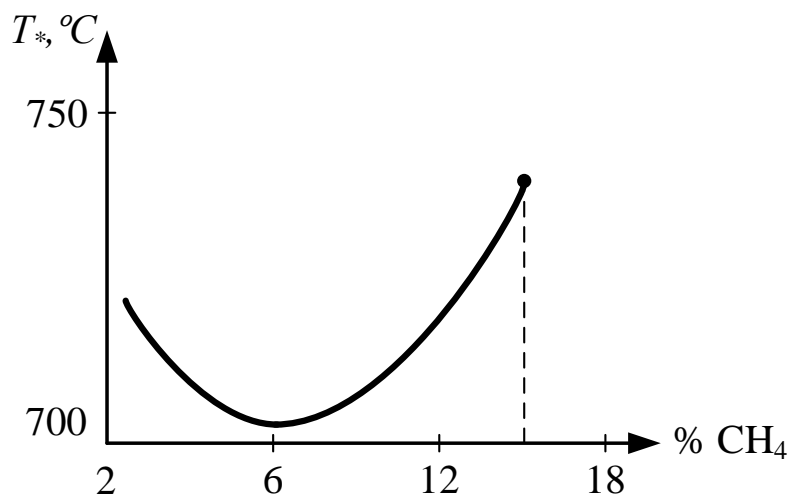


Рис. 2.4 . Залежність T^* від вмісту метану в повітрі.

2.4 . Період індукції

Горюча речовина, введена в нагріту посудину, запалюється не відразу, а через деякий проміжок часу. Час з моменту введення горючої речовини в нагріту посудину до його самозаймання називається періодом індукції t^* . Величина періоду індукції t^* залежить від складу горючої суміші, а також змінюється в залежності від кількості речовини, тиску, температури судини, його розмірів та інших факторів. На рисунку 2.5 наведена залежність t^* від тиску для суміші диметилового етеру (CH_3OCH_3) з киснем при температурі в посудині $T = 245^\circ\text{C}$. Як випливає з графіка, із зростанням тиску період індукції різко зменшується.

На рисунку 2.6 наведена залежність періоду індукції t^* суміші метану (CH_4) з киснем від тиску для різних значень температури посудини. Як видно з наведеного графіка, період індукції також різко зменшується із збільшенням тиску. Для однакових значень тиску суміші, наприклад, для $p = p_0$ (рис. 2.6), величина періоду індукції t^* тим більша, чим нижча температура посудини.

Крім термодинамічних параметрів середовища – температури і тиску, величина t^* залежить і від складу газової суміші. У табл. 2.1 наведені дані по t^* для метано–повітряної суміші з різним вмістом метану.

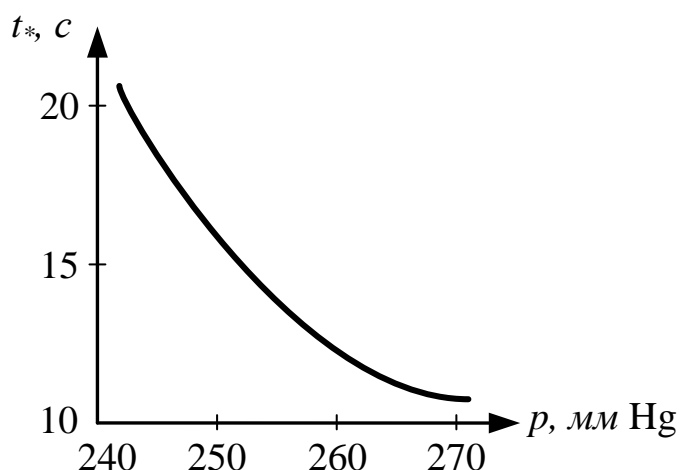


Рис. 2.5 . Вплив тиску на величину періоду індукції суміші ($\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{O}_2$) при $T = 245^\circ\text{C}$

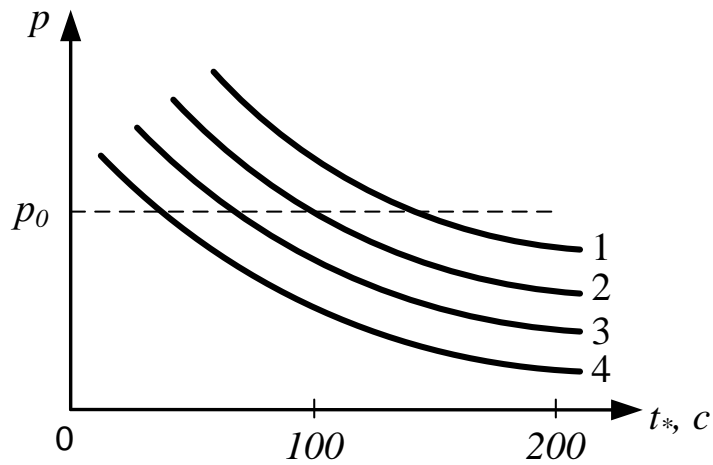


Рис. 2.6. Вплив температури на величину періоду індукції суміші ($\text{CH}_4 + \text{O}_2$): 1 – $T = 730^\circ\text{C}$, 2 – $T = 750^\circ\text{C}$; 3 – $T = 780^\circ\text{C}$; 4 – $T = 800^\circ\text{C}$.

Таблиця 2.1

Значення періоду індукції (t^* , с) залежно від температури і складу метано-повітряної суміші

Вміст CH_4 в суміші, %	t^* при 775°C	t^* при 825°C	t^* при 875°C
6	1,08	0,58	0,35
7	1,15	0,60	0,36
8	1,23	0,62	0,37
9	1,30	0,65	0,39
10	1,40	0,68	0,41
12	1,64	0,74	0,44

Як випливає з наведених даних, із збільшенням вмісту горючого газу в суміші, період індукції зростає.

ТЕМА 3. САМОЗАГОРЯННЯ ГОРЮЧИХ СИСТЕМ

3.1. Визначення процесів самонагрівання і температури самонагрівання

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

Температурою самонагрівання називається найнижча температура речовини (матеріалу, суміші), при якій виникає її самонагрівання, тобто та температура, вище якої речовина за рахунок внутрішніх процесів починає підвищувати свою температуру самостійно. Експериментально температуру самонагрівання визначають у термостаті. Зразок матеріалу певний час нагрівають при заданій температурі, вимірюючи кількість тепла, яка підводиться, і кількість тепла, яка виділяється. Якщо кількість тепла, що виділяється більша за ту, що була підведена, значить при даній температурі система схильна до самонагрівання. Проводячи дослід при різних температурах, визначають ту мінімальну, при якій і починається самонагрівання. В найбільш загальному випадку самонагрівання спостерігається при контакті певних горючих речовин з повітрям. Температура самонагрівання тут визначається природою речовини і площею поверхні її контакту з повітрям. Час, який проходить від температури самонагрівання до займання (самозаймання), також

залежить від природи речовини і поверхні її контакту з повітрям. Температуру, при якій виникає самонагрівання, і час розігріву до спалахування можна визначити за емпіричними формулами:

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

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

t – температура оточуючого середовища, °C;

S – питома поверхня зразка, м²/м³ (м⁻¹);

t – час нагрівання зразка, год.;

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

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

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

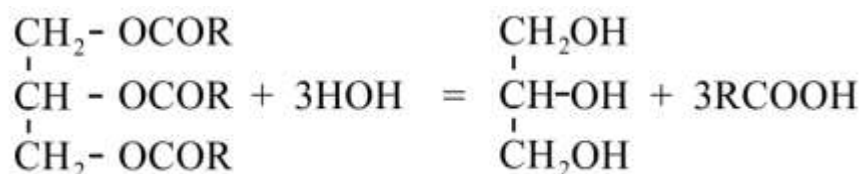
Залежно від причини виділення тепла у початковій фазі самонагрівання речовин розрізняють теплове, мікробіологічне та хімічне самозагорання.

3.2. Теплове самозагорання речовин

Тепловим називається самозагорання, що викликане самонагріванням, яке виникло під дією зовнішнього нагріву речовини (матеріалу, суміші) вище температури самонагрівання. Теплове самозагорання властиве багатьом речовинам і матеріалам, особливо це стосується пірофорів. До найбільш поширених відносяться олії й жири, кам'яне вугілля, сульфід заліза, білий

фосфор, фосфін, силіциди, силан, порошок деяких металів, деякі органічні речовини. Класичний приклад – це олії та жири. У виробництві і побуті використовуються мінеральні та тваринні масла, а також рослинні олії.

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

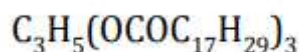


Якщо такі органічні кислоти подвійних зв'язків не містять, до самозагорання даний жир не схильний. Якщо ж у суміші є гліцериди ненасичених кислот, їх подвійні зв'язки здатні до реакцій з виділенням теплоти, до окиснення, або до полімеризації.

Схильність олій до самозагорання визначається чотирма показниками.

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

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



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

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

Для оцінки кількості ненасичених зв'язків у матеріалі введено йодне число. Йодне число – це кількість грамів йоду, що приєднується до 100 г олій в певних умовах. Молекула тригліцериду ліноленової кислоти приєднує 9 молекул йоду.

Молярна маса цього тригліцериду $C_3H_5(C_{17}H_{29}COO)_3$ дорівнює 872. Молярна маса молекули йоду (I_2) – 254. Йодне число чистого масла, що складається тільки з тригліцериду ліноленової кислоти, дорівнює

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

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

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

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

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

Проникнення повітря всередину купи прискорюється під впливом вітру, тож самозагорання починається з тої сторони, яка обдувається вітром.

Схильність вугілля до самозагорання, як і в усіх подібних випадках підвищується при розвиненні поверхні контакту горючої речовини і окисника тобто при подрібненні матеріалу.

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

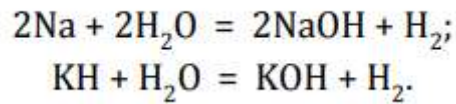
До теплового самонагрівання відносять також самонагрівання сульфідів металів, білого та жовтого фосфору, фосфінів, силіцидів, силану, карбідів металів і металів у подрібненому стані, особливо металів активних, тобто тих, що знаходяться у лівому нижньому кутку періодичної таблиці (рубідій, цезій).

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

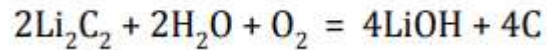
3.3. Мікробіологічне та хімічне самозагорання

Мікробіологічним називається самозагорання в результаті самонагрівання, що виникло під дією життєдіяльності мікроорганізмів. Перш за все, це – вологі матеріали рослинного походження: торф, сіно, листя, бавовна, тирса. Мікроорганізми, що завжди присутні в оточуючому середовищі, потрапивши у вологий полісахаридний матеріал, живляться ним і розмножуються. Багато з них при цьому розігріваються до температур в 60-70 °С. Таке підвищення температури викликає прискорення реакції окиснення субстрату і відщеплення від нього молекул води з обугленням. Утворюються порожнисте активоване вугілля, здатне і до активного окиснення і до адсорбції. Тобто до процесів розглянутих вище, процесів, що протікають при самозагоранні вугілля.

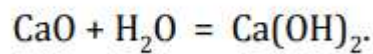
Хімічним вважається самозагорання в результаті самонагрівання, яке виникло під дією хімічної взаємодії речовин. Взагалі, різниця між хімічним і тепловим самозагоранням досить умовна. до теплового відносити самозаймання при взаємодії матеріалу з повітрям, а до хімічного – всі інші. У багатьох випадках причиною пожежі стає вода. Лужні метали і гідриди цих металів при взаємодії з водою утворюють гідроксид металу і водень. Реакція екзотермічна і водень займається:



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



Негашене вапно (CaO) при взаємодії з водою розігрівається:



і, якщо води недостатньо для того, щоб суміш охолодити, то надлишковий CaO розігрівається, розтріскується, розлітається розпеченими сколками і може підпалити горючий матеріал, яких на будівництві зазвичай досить багато. З виділенням великої кількості тепла, здатним викликати самозагорання, проходять і деякі інші реакції.

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

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

ТЕМА 4. ВИМУШЕНЕ ЗАПАЛЮВАННЯ ГОРЮЧИХ СИСТЕМ

4.1. Різниця між вимушеним запалюванням і самоспалахуванням. Види джерел запалювання

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

Запалюванням називається процес ініціювання горіння.

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

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

При вимушеному запалюванні стороннє джерело вносить енергію в цілком визначену ділянку холодної суміші і вносить її дуже швидко. Саме тут практично раптово досягається температура, не просто критична, а значно вища від останньої, і саме тут починається різке збільшення швидкості реакції і швидкості тепловиділення. Тепла виділяється значно більше і воно із зони підпалу поширюється на всю систему з великою швидкістю. Індукційний період практично не помітний. В цьому випадку, завдяки помітній різниці температур

між зоною запалювання і рештою суміші, тепловідведення всередину холодної суміші має значну величину і потрібен надлишок енергії для компенсації цього відведення. В результаті для всіх горючих систем температура вимушеного спалахування перевищує температуру самоспалахування.

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

4.2. Теплова теорія і критичні умови загорання

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

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

Математичну теорію запалювання нагрітим тілом розробив Я.Б. Зельдович. Він розглядав два варіанти, які представлено на рисунках 4.1. та 4.2.

Варіант А: негорюча суміш; суміш азоту з повітрям.

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

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

Випадок перший. Кулька має температуру T_1 , яка не набагато перевищує початкову температуру суміші. У варіанті А чим далі від поверхні, тим температура нижча. У варіанті Б підвищення температури на декілька градусів викликає незначне прискорення реакції окиснення і незначне виділення тепла. Крива залежності зниження температури від відстані до поверхні у цьому варіанті буде йти спочатку трохи вище, ніж у варіанті А. Але на певній відстані від поверхні кульки температура майже зрівняється з початковою.

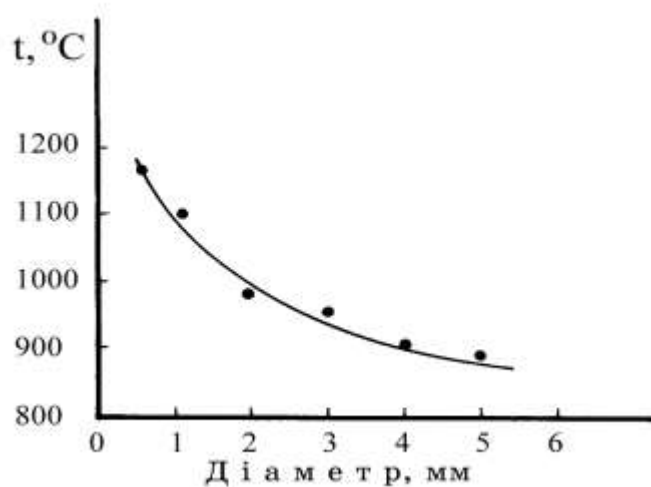


Рис. 4.1. Залежність температури загорання суміші від діаметра кульки, що підпалює.

Випадок другий. Температура кульки T_2 . У варіанті А залежність температури в суміші від відстані до поверхні знов експоненціальна, хоча крива цього разу стрімкіша. У варіанті Б реакція окиснення ще більше прискорюється. Стінка кульки ще віддає тепло в суміш, але вже менше. Вже більшу частину теплоти суміш отримує за рахунок екзотермічної реакції. Градієнт температури dT/du зменшується, але знаку не змінює, температура поверхні кульки більша за температуру точки на будь-якій відстані від поверхні кульки.

Третій випадок. При певній температурі кульки тепло, що виділяється за рахунок реакції, дорівнює теплу, що віддається стінкою кульки. У варіанті А крива знов іде по експоненті, ще стрімкішій, ніж у перших двох варіантах. У варіанті Б крива перетворюється на пряму, що йде паралельно осі, яка відтворює відстань від поверхні. Тобто у будь-якій точці суміші температура буде такою ж,

як і на поверхні кульки. У всякому разі в точках, не дуже віддалених від поверхні. Градієнт температури тут дорівнює 0:

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

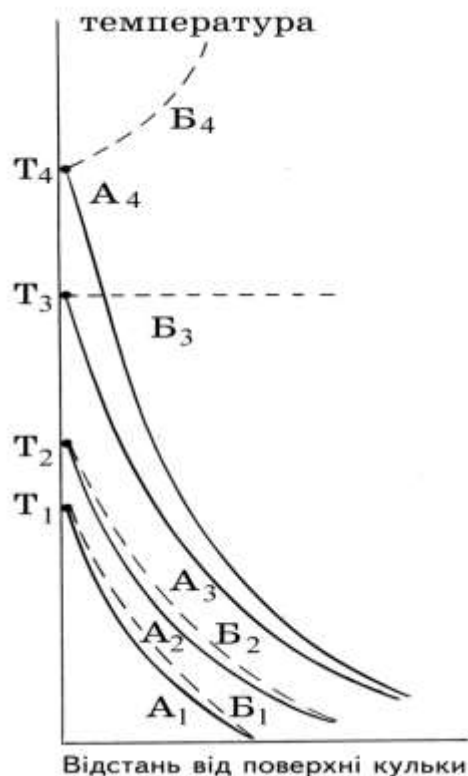


Рис. 4.2. Розподіл температури при нагріванні горючої і негорючої суміші.

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

У варіанті ж Б поверхня кульки суміш вже не нагріває, а охолоджує: вже суміш нагріває кульку. Чим далі від поверхні, тим менше реакція охолоджується поверхнею і тим вища в суміші температура. Градієнт температури dT/dy змінює знак на протилежний. Таким чином, згідно з тепловою теорією Я.Б. Зельдовича, умову $(dT/dy)_{\text{біл.ст.}}$ можна вважати критичною умовою вимушеного загорання.

4.3. Запалювання іскрами різного походження

Найчастішими причинами вимушеного запалювання є відкрите полум'я і іскри різного походження. Полум'я практично завжди має температуру набагато більшу, ніж необхідна для запалювання критична. А от ситуація з іскрами не так однозначна.

Іскри виникають від електричного розряду, тертя і від удару, що виникли від удару, тертя або електричного розряду. Останні два випадки підкоряються наведеним вище закономірностям з урахуванням нестационарності процесу, швидкості, з якою іскра влітає в горючу суміш.

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

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

За цією теорією, для кожної горючої суміші існує деяке найменше значення потужності електричного розряду (критична енергія запалювання даної суміші), перевищення якого призводить до вимушеного запалювання цієї суміші. Ця енергія залежить, від складу, тиску і температури суміші, а також від діаметра і типу електродів. Іскра, що влетіла в суміш, потрапляє в холодне середовище і енергійно, особливо при великій швидкості руху, віддає тепло оточуючим шарам суміші. Ці шари нагріваються, а сама іскра охолоджується. Якщо тепла було достатньо, енергія іскри була більшою, ніж критична, в суміші виникає велика кількість центрів хімічної реакції, виділяється велика кількість тепла, яке не встигає без наслідків відводитися в холодну суміш. Реакція окиснення

прискорюється, тепла виділяється все більше і в процес включаються все нові ділянки. Якщо енергія іскри менша від критичної, охолодження нагрітої нею ділянки проходить інтенсивніше, ніж нагрів за рахунок тепла поодиноких центрів хімічної реакції.

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

$$T = T_n + \frac{Q}{c_p \cdot \rho (4 \cdot \pi \cdot \alpha \cdot \tau)^{\frac{3}{2}}} \cdot e^{-\frac{r^2}{4 \cdot \alpha \cdot \tau}},$$

у формулі:

Q – кількість витраченого джерелом тепла, кДж;

T_n – початкова температура суміші, К;

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

c_p – теплоємність суміші, кДж/кг·К;

ρ – питома густина суміші при T_n , кг/м³;

α – температуропровідність суміші, м²/с.

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

5. РОЗВИТОК ПРОЦЕСІВ ГОРІННЯ

5.1. Горіння парогазових сумішей

Полум'я здатне довільно поширюватися, захоплюючи все нові і нові об'єми і площі. Це поширення відбувається з певною швидкістю.

Визначення зв'язку швидкості поширення полум'я зі швидкістю хімічної реакції горіння та теплофізичними характеристиками горючої суміші є однією з основних задач теорії горіння. Знання законів розповсюдження горіння дозволяє визначати або прогнозувати динаміку розвитку пожежі. Основними кількісними параметрами, які характеризують динаміку розвитку пожежі, якраз і є швидкість поширення полум'я і швидкість вигорання.

Для виникнення пожежі, горіння, необхідна наявність в одному місці і в той самий час трьох речей: горючого матеріалу, окисника і джерела запалювання. За цієї умови в зоні дії джерела запалювання прискорюється реакція окиснення і починається горіння. Як вже говорилося, речовини різного агрегатного стану при горінні проходять певні стадії.

Найменше цих стадій при горінні газоподібних речовин, газів. Основні положення теорії горіння газів були висунуті в 1942 р. академіком Я.Б. Зельдовичем. Залежно від динаміки горіння теорія поділяє його на дефлаграційне і детонаційне. У свою чергу, в дефлаграційному горінні розрізняють кінетичне і дифузійне.

Кінетичне горіння – це взаємодія попередньо перемішаних кількостей горючого матеріалу й окисника. За ДСТУ 2272:2006 кінетичне горіння – це горіння без дифузійних обмежень. В теоретичному плані ця система є найпростішою. В реальному житті зустрічається досить рідко і за зовнішнім виглядом спостерігається як вибух або спалах. Але для розуміння механізму поширення полум'я саме цей тип горіння підходить найкраще.

Полум'я, що початково виникає в якомусь малому (елементарному) об'ємі суміші, поширюється на все середовище. Теорія доводить, що навіть кінетичне горіння, не кажучи вже про дифузійне, – явище не миттєве.

На межі суміші, що вже горить, з рештою середовища виникає фронт

полум'я. Фронт – це зовнішня межа зони полуменевого горіння, вузька смуга, що світиться і відокремлює вихідну суміш від продуктів горіння.

У зоні горіння і починається, і завершується хімічна реакція взаємодії горючої речовини з окисником. Тут виділяється вся потенційна енергія, хімічна енергія. Виділяється вона здебільшого у вигляді тепла, тому температура тут піднімається до максимального значення – температури горіння. Залежно від складу горючої суміші температура піднімається до 1000 градусів і більше.

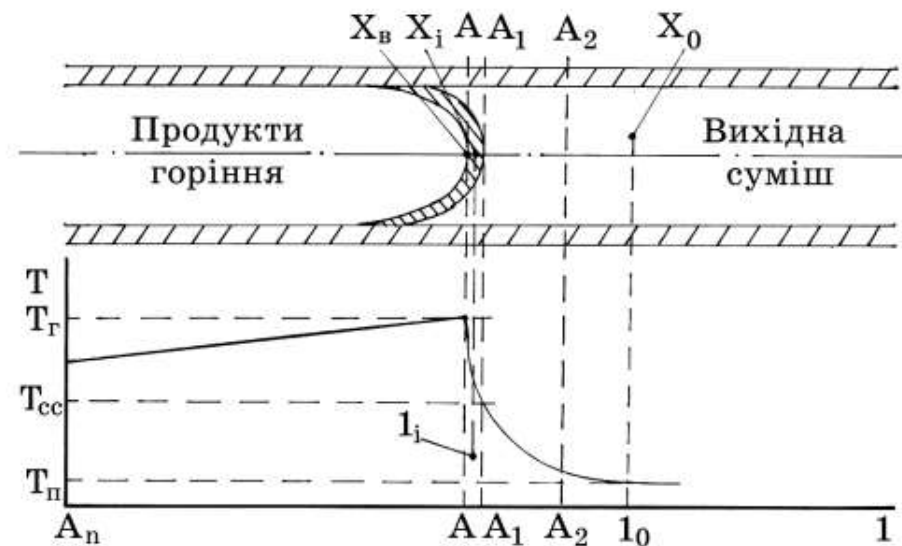


Рис. 5.1. Розподіл концентрації горючої речовини, температури і тиску в газоповітряній суміші, яка горить.

По горючій суміші полум'я поширюється в бік свіжих компонентів.

Полум'я має вигляд сфери. Товщина фронту полум'я, як правило, не перевищує часток міліметра, тому при теоретичних викладах фронт часто розглядають як поверхню.

Давайте розглянемо, як змінюються по зонах горіння температура, концентрації речовин і тиск.

Щодо тиску. Температура продуктів горіння в кількасот разів вища за температуру вихідних речовин. Об'єм газу зі збільшенням температури різко підвищується. Тому тиск у зоні горіння і в зоні продуктів горіння в 10 і більше разів перевищує початковий. Цей тиск передається і вихідним речовинам. Безпосередньо перед зоною горіння він майже такий, як і у зоні горіння. А далі

по вихідній суміші поступово (по кривій) знижується до початкового.

Щодо температури. У зоні горіння вона найвища (область А - А1). За зоною горіння, в продуктах горіння, внаслідок тепловіддачі в навколишнє середовище вона поступово знижується (А - Аn). На передній поверхні зони горіння вона дорівнює температурі самозагорання, а далі дуже повільно знижується. Перед фронтом полум'я вихідна суміш нагріта, і чим ближче до фронту, – тим більше. Чим це пояснюється? Причин аж чотири. По-перше, підвищений тиск, про який згадувалося. В ізохорному процесі (процесі при постійному об'ємі) підвищення температури однозначно результується в підвищення тиску. При горінні, при поширенні полум'я, процес не є ізохорним в повному розумінні цього слова, але й об'єм повністю поширюватися слідом за підвищенням температури не встигає. Так що якась частка ізохорності існує, і температура підвищується. По-друге, тепло передається через теплопровідність, тобто Броунівським рухом. По-третє, має місце випромінювання тепла. І по-четверте, у вихідну суміш дифундує якась частина нагрітих продуктів реакції горіння, яка несе із собою фізичне тепло, має якийсь тепловміст.

Щодо концентрації. В об'ємі вихідної суміші, розташованому досить далеко від зони горіння, від фронту полум'я, концентрація горючого газу й окисника майже такі, якими були до початку горіння. Безпосередньо перед фронтом, перед зоною хімічної реакції, їх концентрація дещо знижується внаслідок розведення продуктами реакції. У самій зоні горіння концентрації вихідних речовин різко знижуються; тієї речовини, якої було менше, ніж стехіометрично потрібно, – теоретично до нуля.

Існують дві теорії, які пояснюють природу поширення полум'я по горючій суміші: дифузійна і теплова. Згідно з першою з них, переміщення зони хімічної реакції в просторі пов'язане з дифузією активних частинок – радикалів; із зони горіння, де вони при високій температурі утворюються у великій кількості, радикали переходять у свіжу суміш. Висока реакційна здатність спонукає ці частинки навіть при нормальній температурі ініціювати хімічну реакцію взаємодії горючого з окисником. Хімічна реакція дає теплоту, що підтримує горіння, й утворює нові активні частинки, які дифундують у нові порції свіжої

суміші. Згідно з тепловою теорією, головним є розігрів передфронтної смуги свіжої суміші за рахунок теплопроводності, потоку тепла. Розігріваючись до температури самозагорання, суміш загоряється і розігріває наступні передфронтні смуги. В дійсності важливі обидва механізми: і тепловитік, і ланцюгова реакція, започаткована активними частинками – вільними радикалами, проте як теорія більше розроблена теплова.

5.2. Розрахунок концентраційних меж поширення полум'я

Мінімальний вміст горючої речовини в однорідній суміші з окислювальним середовищем, при якому можливе поширення полум'я по суміші на будь-яку відстань від джерела запалювання, називається нижньою концентраційною межею поширення полум'я (НКМПП).

Максимальний вміст горючої речовини в однорідній суміші з окислювальним середовищем, при якому можливе поширення полум'я по суміші на будь-яку відстань від джерела запалювання, називається верхньою концентраційною межею поширення полум'я (ВКМПП).

Таким чином, вибухонебезпечними і пожежонебезпечними є суміші газоподібної горючої речовини з повітрям, концентрація горючої речовини в яких більша нижньої концентраційної межі поширення полум'я, але менша верхньої концентраційної межі поширення полум'я. Суміші, які містять горючу речовину у концентрації, нижчій НКМПП, є вибухо- і пожежобезпечними. Подальше проникнення в такі суміші повітря веде до все більшої безпечності; так само, як і проникнення такої суміші в навколишнє середовище.

На рисунку 5.2. показано розташування вибухо- і пожежонебезпечної зони концентрацій газоповітряної горючої суміші.

Суміші, які містять горючу речовину у концентрації, більшій, ніж ВКМПП, є умовно вибухо- і пожежобезпечними, оскільки проникнення в таку суміш повітря знижує концентрацію горючої речовини до того, що вона може стати нижчою ВКМПП, тобто буде між нижньою і верхньою межею.

Область безпечних концентрацій	Область вибухо- і пожежонебезпечних концентрацій	Область умовно безпечних концентрацій
НКМПП	ВКМПП	
Концентрація	горючої	речовини, %

Рис. 5.2. Розташування вибухо- і пожежонебезпечної зони концентрацій газоповітряної горючої суміші.

Отже, верхня і нижня концентраційні межі поширення полум'я показують, при яких найнижчих і найвищих значеннях концентрації горючого компонента у суміші, суміш стає здатною поширювати полум'я навіть після вилучення джерела запалювання. Розраховують ці межі за апроксимаційними формулами, які враховують кількість кисню, необхідного для спалювання однієї молекули речовини, або теж апроксимаційними, але більш точними, які враховують ще й адіабатичну теплоту згорання речовини.

5.3. Оцінка ступеня пожежо- та вибухонебезпечності парогазових систем

Для кожної суміші існує мінімальна енергія запалювання. Якщо іскра має тільки таку енергію, і не більшу, вона здатна запалити тільки суміш із стехіометричним співвідношенням горючої речовини й окисника. Зі збільшенням потужності джерела запалювання концентраційні межі поширення полум'я розширюються, але не безмежно. Існує межа, вище якої зміна потужності іскри змін меж поширення полум'я не викликає. Таку іскру і називають насиченою. Розпечені тіла, полум'я діють так, ніби вони є насиченою іскрою.

Введення негорючих газів і парів не просто розводить суміш, знижуючи концентрацію горючої речовини і кисню. Така домішка (її ще називають флегматизатором), ще й впливає на систему за рахунок своїх теплофізичних характеристик, знижуючи температуру горіння. Флегматизатор із більшою теплоємністю більше забирає тепла, сильніше знижує температуру горіння і

швидкість хімічної реакції. Тому його вплив на звуження концентраційних меж поширення полум'я буде більшим. Флегматизатор із більшою теплопровідністю інтенсивніше відводить тепло від зони хімічної реакції, інтенсивніше розширює цю зону і, відповідно, інтенсивніше розширює концентраційні межі поширення полум'я. Таким чином, ефективність дії, що флегматизує, для будь-якого негорючого домішка вважається пропорційною відношенню $\frac{c_p}{\lambda}$.

Так, теплопровідності аргону і вуглекислого газу дуже близькі:

$$\lambda_{Ar} = 0,0163 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}; \quad \lambda_{CO_2} = 0,0138 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}.$$

Але теплоємність другого майже вдвічі більша за теплоємність першого:

$$c_p(Ar) = 0,532 \text{ кДж/кг}\cdot\text{К}; \quad c_p(CO_2) = 0,909 \text{ кДж/кг}\cdot\text{К}.$$

Звідси:

$$\left(\frac{c_p}{\lambda}\right)_{Ar} = \frac{0,532}{0,0163} = 32,6 \frac{\text{кДж}\cdot\text{м}}{\text{кг}\cdot\text{Вт}}; \quad \left(\frac{c_p}{\lambda}\right)_{CO_2} = \frac{0,909}{0,0138} = 65,8 \frac{\text{кДж}\cdot\text{м}}{\text{кг}\cdot\text{Вт}}.$$

Отже, CO_2 майже вдвічі ефективніший за аргон. Флегматизатори здебільшого діють на ВКМПП. Типовим графіком впливу флегматизатора є крива для флегматизації CH_4 домішками CO_2 . Дію флегматизаторів, як уже говорилося, слід відрізняти від дії інгібіторів. Останні теж звужують КМПП, але, здебільшого, не за рахунок концентрацій речовин, що реагують, і не за рахунок додаткової маси, яку треба нагріти, а за рахунок дезактивації активних частинок. Тому для досягнення однакового кінцевого результату інгібітора необхідно у 5-10 разів менше, ніж будь-якого флегматизатора.

Нормальна швидкість поширення полум'я – величина, відносно невелика, порядку десятків метрів за секунду. Але буває горіння, коли полум'я поширюється з величезною швидкістю, до 5 км/с. Така швидкість перевищує швидкість звуку. Мова йде про детонацію.

За ДСТУ 2272:2006 детонаційне горіння – це кінетичне горіння, за якого швидкість поширення горіння перевищує швидкість звуку.

Детонацію треба відрізняти від вибуху. Вибух – це вивільнення великої кількості енергії в обмеженому об'ємі за короткий проміжок часу. Вибух за

рахунок кінетичного горіння – це миттєве горіння в замкненому об'ємі. У випадку нормального кінетичного горіння, дифузійного горіння або детонації тиск в решті-решт зрівнюється з попереднім, у більшості випадків з нормальним, тому спалювання тут розглядається як спалювання при сталому тиску. Вибух же – це спалювання при сталому об'ємі, коли продукти згорання не поширюються, а значить, і не виконують роботу. Енергія, яка при інших видах горіння йде на нагрівання, в даному випадку частково витрачається на стискування газу. Така кількість тепла, як відомо з фізики, визначається за формулою:

$$Q = - RT\Delta n,$$

а загальне тепловиділення вибуху:

$$Q_{\text{заг}} = \Delta H_{\text{гор}} - RT\Delta n,$$

де $\Delta H_{\text{гор}}$ – теплота горіння;

R – універсальна газова стала;

Δn – різниця числа молів продуктів горіння і вихідних речовин.

На практиці більше поширене горіння дифузійне, швидкість проходження якого лімітується не кінетикою хімічної реакції, а швидкістю підводу до зони реакції горючої речовини або окисника. Типове дифузійне горіння реалізується, наприклад, при згоранні горючого газу, що витікає з трубки (пальника) у повітря.

За ДСТУ 2272:2006 дифузійне горіння – це горіння за умов, коли горюча речовина і окисник розділені зоною горіння.

Внаслідок турбулізації, яка поширюється і на вихідні компоненти, дифузія в турбулентному потоці прискорюється. Чим більша турбулентність, тобто чим більше Re , тим краще перемішування і тим ближча швидкість даного дифузійного горіння до горіння кінетичного. Турбулентний режим горіння дає полум'я, в якому відношення висоти до швидкості подачі газу в тисячі разів більше, ніж при ламінарному режимі. Звідси випливає, що інтенсивність турбулентного горіння на декілька порядків вища за інтенсивність горіння ламінарного.

5.4. Випаровування та горіння рідин

Горіння рідини як обов'язкову стадію включає процес її випаровування. Причиною випаровування рідини є Броунівський рух. Молекули рідини в її об'ємі постійно рухаються, причому не тільки в різних напрямках, а й з різними швидкостями, мають різну енергію.

Отже, випаровування – процес ендотермічний. Коли система відкрита, вона має необмежені можливості і для теплообміну, і для масообміну. Так що відкрита рідина при будь-якій температурі буде випаровуватися до тих пір, поки повністю не перейде в газоподібний стан і не продифундує в навколишнє середовище. Питання може бути тільки в тому, з якою швидкістю це відбуватиметься; випарується вона за кілька секунд чи процес розтягнеться на роки. Останнє залежить від умов навколишнього середовища, насамперед від температури, і від природи рідини: її температури кипіння, а точніше, тиску насиченої пари даної рідини при даній температурі. Щоб зрозуміти, що ж таке насичена пара, давайте уявимо, що рідина міститься у закритій посудині. Вільного, нескінченно можливого масообміну вже немає. Виникають умови для зворотного процесу – конденсації. Молекули, що перебувають у газоподібному стані, але опинилися біля поверхні рідини і з якихось причин мають енергію, меншу, ніж середня енергія газоподібних молекул, захоплюються поверхнею, переходять у рідину. У початковий момент, коли газоподібних молекул ще немає, або зовсім мало, швидкість випаровування перевищує швидкість конденсації. Але поступово різниця зменшується, а потім і зовсім зникає. В певний момент кількість молекул, що перейшла з рідини у газову фазу, буде дорівнювати кількості молекул, що повернулися з газової фази у рідку. Такий стан співіснування рідини і пари називається динамічною рівновагою, а пара такого стану називається насиченою парою.

Коли тиск насиченої пари досягає рівня загального тиску системи, рідина кипить. Якщо система відкрита, такий стан досягається при зовнішньому тиску. При нормальному атмосферному тиску в 760 мм рт. ст. вода має температуру кипіння 100 °С. При поганій погоді, коли тиск знижується до 730-740 мм рт. ст., вода закипає при 98,9 - 99,3 °С. Те саме спостерігається в горах: на висоті 1-2

тисячі метрів над рівнем моря вода кипить при температурі в 97-98 °С.

Визначення температури горіння, концентрації та тиску насиченої пари речовин розглядається у практичній роботі 5 цього курсу.

Концентрацію насиченої пари рідини розраховують для того, щоб порівняти її з НКМПП та ВКМПП. Загальна схема така. За апроксимаційними формулами розраховують для даної рідини (або суміші) НКМПП і ВКМПП. Потім знаходять тиск насиченої пари даної рідини або суміші, який відповідає НКМПП та ВКМПП. Далі визначають реальний тиск насиченої пари і порівнюють його з тиском для НКМПП та ВКМПП. Можна і дещо по-іншому: знайти реальний тиск насиченої пари даної рідини при даній температурі і за ним концентрацію в повітрі парів даної рідини при даній температурі. Лишається порівняти цю концентрацію з НКМПП та ВКМПП – і можна робити висновок про ступінь безпечності нашого випадку. Якщо значення реальної концентрації буде між значеннями НКМПП та ВКМПП для даної рідини, то суміш вибухонебезпечна. Якщо ж вона нижча НКМПП, то дана рідина або суміш безпечні: спалаху або вибуху не буде. Зважаючи, однак, на те, що прилади можуть давати похибки, а технологічні умови можуть раптово змінитися, гранично допустиму вибухонебезпечну концентрацію (ГДВК) приймають «із запасом», і великим.

$$\text{ГДВК} = \text{НКМПП} \cdot K_{\text{б}}$$

де: $K_{\text{б}}$ – коефіцієнт безпеки, менший 1.

Для виробничих приміщень $K_{\text{б}} < 0,1$. Для приміщень, у яких передбачається ведення вогневих робіт, $K_{\text{б}} = 0,05$.

Таким чином, над поверхнею будь-якої рідини у звичайних умовах є суміш парів цієї рідини з повітрям. Якщо температуру піднімати, то концентрація парів буде збільшуватися. При певній температурі досягається концентрація, значення якої перебуває між значенням НКМПП та ВКМПП. Якщо тепер до поверхні піднести джерело запалювання, відбудеться спалах.

Далі ситуація може розвиватися в двох напрямках. Якщо нова порція пари не встигає утворитися, поки вже готова згорить, то полум'я тільки з'явиться і відразу ж згасне. Це так і називається – «спалах». Інший варіант спостерігається,

коли температура рідини достатньо велика, – така, що фізичного тепловмісту рідини плюс тепло згорання перших порцій суміші достатньо для випаровування нових порцій рідини. У цьому випадку виникає стійке горіння, рідина загорається. Загорання для рідин завжди супроводжується появою полум'я, на відміну від речовин твердих, де можливе і тління.

Спалах, загорання, займання не треба плутати. ДСТУ 2272:2006 дає чіткі формулювання для кожного з понять.

Займання – це виникнення полуменевого горіння.

Загорання – виникнення горіння.

Спалах – це короткочасне полуменеве горіння, яке не супроводжується виникненням ударної хвилі; стійке горіння при цьому не виникає.

Та найнижча температура, при якій спостерігається спалах, називається температурою спалаху. Якщо рідина нагріта до температури спалаху, то електрична або інша іскра, розпечене тіло чи полум'я сірника обов'язково викликають спалах, а за деяких умов і пожежу.

Залежно від температури спалаху рідини поділяють на легкозаймисті і горючі.

До легкозаймистих (ЛЗР) відносяться рідини, що мають температуру спалаху в закритій посудині (закритому тиглі) $61\text{ }^{\circ}\text{C}$ і нижче.

До горючих – рідини з температурою спалаху, більшою за $61\text{ }^{\circ}\text{C}$. Чому тут наголошується, що в закритому тиглі? Справа в тому, що у відкритому тиглі пара має змогу розсіюватися в навколишнє середовище і тому для створення необхідної концентрації у відкритому тиглі температура повинна бути більшою. Іноді ця різниця досягає десятків градусів.

За ступенем небезпечності ЛЗР поділяються на розряди:

1 – особливо небезпечні – рідини з температурою спалаху від $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ і нижче у закритому або нижче $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ у відкритому тиглі. До них відносяться: гексан, ізопентан, петролейний ефір, бензини, ацетон, діетиловий етер, акролеїн, сульфуркарбон (сірковуглець), циклогексан, етиламін, фуран та ін.;

2 – постійно небезпечні – рідини з температурою спалаху від $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+23\text{ }^{\circ}\text{C}$ у закритому та від $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+23\text{ }^{\circ}\text{C}$ у відкритому тиглі. Це – октан, ізооктан,

бензол, толуол, етилацетат, метилацетат та ін.;

3 – небезпечні при підвищеній температурі – рідини з температурою спалаху від 23-61 °С у закритому та 27-66 °С у відкритому тиглі. До них відносяться: скипидар, ксилол, уайт-спирит, циклогексанон, бутанол, ацетилацетон та ін.

Особливістю ЛЗР 1-го розряду є високий тиск насичених парів при нормальній температурі, що у випадку поганої герметизації посудин обумовлює їх підвищений вміст у повітрі робочої зони. При цьому можливе утворення горючої пароповітряної суміші, здатної зайнятися від стороннього джерела запалювання.

Пари ЛЗР 2-го розряду у суміші з повітрям не здатні займатися і утворювати вибухонебезпечне середовище при кімнатній температурі, але тиск парів цих рідин нижчий, ніж ЛЗР 1-го розряду, тому вибухонебезпечні суміші утворюються переважно у місцях відсутності помітного руху повітря (приямки, колодязі та ін.).

Пари ЛЗР 3-го розряду здатні займатися у суміші з повітрям лише при підвищених температурах.

Від місця прогріву рідини, де вона займається, полум'я поширюється по поверхні рідини. Це поширення відбувається з певною швидкістю, яка залежить від природи рідини і її початкової температури. Чим більш летка рідина, чим меншу температуру спалаху і теплоту випаровування вона має і чим ближча початкова температура рідини або суміші рідин до тієї, що забезпечує стехіометричність, тим із більшою швидкістю поширюється полум'я по поверхні цієї рідини або суміші рідин.

Швидкість поширення полум'я в глиб рідини (вигорання рідини) залежить від природи рідини й умов вигорання: початкової температури, діаметра резервуара, відстані рівня рідини від краю резервуара, швидкості і напрямку вітру, домішок води. Прогрівання маси рідини в резервуарі відбувається двома шляхами: або тільки через теплопровідність шару рідини (розподіл температур першого роду), або переважно через теплопровідність стінки (гомотермічний розподіл температур). Наявність води в нафтопродуктах, які мають температуру

кипіння, вищу за температуру кипіння води, може викликати явища спінення і викиду.

Отже, першою стадією горіння рідин є випаровування. Концентрація пари рідини над її поверхнею залежить від природи рідини і температури і може бути розрахована. Температури, при яких досягаються концентрації пари рідини, що дорівнюють нижній та верхній концентраційним межах поширення полум'я, називаються відповідно нижньою та верхньою температурною межею поширення полум'я; ці межі визначають пожежо- та вибухонебезпечність даної рідини. При внесенні в пари рідини джерела запалювання спостерігаються явища спалаху із припиненням горіння після видалення джерела запалювання або займання з розвитком горіння та поширенням полум'я по поверхні рідини і в глиб її.

5.5. Горіння твердих речовин

З хімічної точки зору принципової різниці між горінням газоподібних, рідких чи твердих матеріалів немає. У всіх випадках – це реакція окиснення. Більше того, у більшості випадків і механізм процесу однаковий. Перетворення більшості твердих речовин у продукти горіння в кінцевій фазі проходить теж у газовій зоні в дифузійному режимі. Цей процес лімітується змішуванням: при горінні твердих речовин повітря змішується з продуктами термічного піролізу речовини або продуктами її плавлення і випаровування.

Тверді речовини вимагають для горіння більшої підготовки, ніж рідини, а тим паче гази. У газоподібних речовинах уся підготовка до горіння зводиться до перемішування їх із окисником і нагріву суміші. Горіння рідин вимагає попереднього випаровування рідини і потім знов-таки перемішування з повітрям і нагріву суміші.

Тверді ж речовини займаються не так легко. Одні з них при нагріванні плавляться, потім випаровуються, як, наприклад, парафін, стеарин і под. Інші плавляться і розкладаються, так, як полістирол або органічне скло (поліметилметакрилат).

Є речовини, які без залишку, не розкладаючись, просто переходять з

твердої фази у газоподібну, наприклад, нафталін. Такий процес носить назву сублімація.

Більшість же твердих матеріалів при нагріванні піролізуються, тобто розкладаються, із залишком. Залишок може бути чисто органічним, горючим – вуглецем або неорганічним, негорючим – попелом, який є сумішшю оксидів і солей металів. До матеріалів, які горять, даючи залишок, відносяться деревина, торф, викопне вугілля, горючі сланці, композиційні полімерні матеріали.

Існують і матеріали, які горять, не плавлячись, не сублімуючись і не розкладаючись. Ці речовини горять гетерогенно, тобто реакція окиснення тут проходить на поверхні. Так горять антрацити, так горять залишки піролізованої деревини (деревний кокс, деревне вугілля).

Таким чином, горіння газів і рідин проходить обов'язково в гомогенному середовищі, горіння ж твердих речовин, залежно від будови, може відбуватись за гомогенним, гомогенно-гетерогенним або тільки за гетерогенним механізмом. Процеси плавлення і випаровування – процеси ендотермічні, проходять із поглинанням енергії. Піроліз (розклад) у більшості випадків теж вимагає витрат енергії, хоча іноді розклад або, частіше, взаємодія продуктів розкладу між собою виділяють енергії більше, ніж треба для розриву старих зв'язків. Але це відбувається дуже рідко; набагато частіше матеріал перед горінням повинен бути нагрітий.

Основними компонентами деревини є геміцелюлози, целюлоза та лігніни. При нагріванні деревини у першу чергу випаровується фізична вода з порожнин, потім виділяється вода, зв'язана хімічно. Розклад деревини починається з розкладу похідних геміцелюлоз – низькомолекулярних карбонових кислот, при підвищенні температури йде піроліз геміцелюлоз, целюлози і в останню чергу – лігнінів. Розклад деревини дає газоподібні речовини, які і забезпечують полум'яне горіння. Більшість із полімерних матеріалів перед початком полум'яного горіння теж піролізуються, іноді перед тим розплавляючись. Залишок розкладених вуглецевих матеріалів – обвуглений залишок – здатен до гетерогенного горіння, тління.

Горіння металів розглядається окремо. Їх відміна – у тому, що при горінні

утворюються не газоподібні CO_2 , H_2O і т. ін., а оксиди металів. Серед останніх є легкоплавкі і навіть легкокиплячі, а є дуже висококиплячі. Особливості їх взаємодії з розпеченою поверхнею металу дають особливості горіння – енергійно горить метал чи ні, утворюються при горінні димоподібні продукти чи ні. За температурою кипіння метали розподіляють на леткі і нелеткі. Леткі закипають при температурах, не вищих $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Калій, натрій, літій, магній, кальцій стають рідкими при температурах відповідно 64 , 98 , 179 , 651 , $851\text{ }^\circ\text{C}$. Температура кипіння цих, тепер вже, рідин складає відповідно 760 , 883 , 1107 , 1370 , $1482\text{ }^\circ\text{C}$.

Якщо температура кипіння металу нижча від температури плавлення його оксиду, то виникає ситуація, коли під кіркою твердого оксиду міститься рідкий метал, що починає інтенсивно випаровуватися. Наприклад, температура плавлення оксиду літію – $1700\text{ }^\circ\text{C}$, для цього металу подібна ситуація виникає вже при температурі біля $1110\text{ }^\circ\text{C}$. Кірка оксиду – не суцільна, вона пориста, або, як кажуть, «нещільно запакована», тому пари металу легко виходять назовні, згорають у повітрі й утворюють дрібні частинки твердого оксиду – дим. Найбільша частина парів металу згорає біля самої поверхні, там, де пари металу стикаються з повітрям. Тепло, що виділяється, передається металу і плівці оксиду; плівка розривається, розтріскується, а метал випаровується і горить.

Нелеткі метали мають температуру кипіння більшу за $2300\text{-}2500\text{ }^\circ\text{C}$, температура плавлення їх оксидів на кілька сотень градусів нижча. Наприклад, алюміній плавиться при $659\text{ }^\circ\text{C}$, а кипить при $2406\text{ }^\circ\text{C}$; оксид алюмінію (Al_2O_3) плавиться при $2145\text{ }^\circ\text{C}$, а кипить при $3527\text{ }^\circ\text{C}$. Є ще третій тип металів, ті, в яких оксид металу добре розчиняється в рідкому металі; при застиганні суміші метал і оксид не розшаровуються, а утворюють так званий твердий розчин. Метал, вигоряючи, утворює порожнини, крізь які легко дифундує повітря. Оксид металу при цьому перебуває у рідкому стані, але кінетика горіння дозволяє парам металу прориватися крізь рідкий оксид, розштовхуючи молекули останнього. Диму при горінні таких металів (наприклад, титану) немає.

Як і у випадку горіння рідин, після загорання полум'я поширюється по поверхні твердого матеріалу і в його глибину. Кількісною характеристикою поширення полум'я по поверхні є, як і у випадку з рідинами, лінійна швидкість

поширення полум'я. Вона визначається як відстань, що долає фронт полум'я за одиницю часу.

Швидкість поширення полум'я по поверхні твердого матеріалу залежить від природи матеріалу, його вологості, орієнтації поверхні в просторі, швидкості і напрямку вітру, щільності і подрібненості, а також від матеріалу і маси підложки. При вигоранні твердої речовини вглибину розрізняють масову, лінійну та приведену швидкість вигорання.

Тверді матеріали перед горінням повинні бути прогріті і, здебільшого, розкладені до газоподібних речовин; саме газоподібні продукти розкладу забезпечують полум'яне горіння. Вуглецевий залишок розкладених матеріалів здатний до гетерогенного горіння. Більшість металів згорає з утворенням диму оксидів металів. Поширення полум'я по поверхні і вглиб твердого матеріалу залежить від природи матеріалу і зовнішніх факторів.

5.6. Горіння пилоповітряних сумішей

Тверді речовини, подрібнені до часток розміром 100 мікрон і менше, можуть перебувати в двох станах. Перший – вони підвішені в повітрі, утворюючи з останнім колоїднодисперсну систему. Другий – ці частинки пилу осіли на поверхню: підлогу, шафу, землю тощо.

Пил, що перебуває у стані осаду, називається аерогелем (пил – гель), а пил, що висить у повітрі, – аерозолем.

Аерогелі та аерозолі – гетерогенні суміші повітря з пилом. У придатних умовах аерозоль може поступово переходити в аерогель, а аерогель – в аерозоль (наприклад, під дією вітру, вибуху і т. ін.).

З точки зору горіння, для аерогелю найважливішою рисою є саме перехід в аерозоль, оскільки горіння в стані аерогелю проходить аналогічно горінню твердих речовин. Аерозолі ж у поведінці при горінні схожі на газо- та пароповітряні суміші. Тому аерозоль більш небезпечний, ніж аерогель.

З властивостей, що характеризують аерозоль, найбільш важливими є дисперсність, хімічна активність, адсорбційна здатність та схильність до електризації.

Дисперсність – це ступінь подрібненості часток пилу. Визначається дисперсність, або ступінь дисперсності, як величина, зворотна найбільш визначальному розміру. Таким чином, ступінь дисперсності $n = 1/D$, або $n = 1/a$, де D – еквівалентний діаметр, a – характерний розмір.

З точки зору колоїдної хімії, аерозоль – це гетерогенна дисперсна система типу т/г – тверде у газоподібному. Дисперсна фаза – частинки твердої речовини (пилу), дисперсійне середовище – повітря. Дуже близькі до аерозолів за властивостями – тумани, системи р/г (рідке у газоподібному). У хімії їх горіння окремо не розглядають, тому що властивості туманів горючих рідин практично не відрізняються від властивостей горючих аерозолів.

Дисперсність разом із природою речовини є найбільш визначною характеристикою аерозолів, усі інші властивості напряду залежать від цих двох факторів. Із підвищенням ступню дисперсності (із зменшенням розмірів частинок) збільшується хімічна активність пилу, його адсорбційна здатність, схильність до електризації; знижуються температура самозагорання і величина нижньої концентраційної межі поширення полум'я.

Температура самозагорання пилу також залежить від його стану – знаходиться пил у стані гелю чи у стані золю.

Аерогелі здатні до тління і полум'яного горіння. Температура тління і температура загорання аерогелю залежить від його природи, ступню дисперсності і вологості, а також від потужності джерела запалювання. За умов найменшого струсу або вибуху аерогель здатен переходити в аерозоль і вибухати, викликаючи підйом у повітря наступних порцій пилу і повторні вибухи.

Пил може існувати в стані осаду (аерогель), або в стані пилоповітряної суміші (аерозоль). Аерозолі здатні вибухати і горіти полум'яним горінням; за поведінкою вони мають багато спільного з газоповітряними сумішами, зокрема мають нижню концентраційну межу поширення полум'я, яка може бути розрахована за емпіричними формулами. Аерогелі здатні до полум'яного горіння і до тління. Струс аерогелю викликає перехід частини його в аерозоль; як наслідок, аерогелі здатні до подвійного, потрійного і т. д. вибуху.

ТЕМА 6. ОЦІНКА ПОЖЕЖО- ТА ВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНОСТІ РЕЧОВИН І МАТЕРІАЛІВ

6.1. Класифікація речовин за групами горючості

Пожежна небезпечність речовин оцінюється за певними правилами.

У ДСТУ зазначені основні показники пожежної небезпечності, які визначаються при загальній оцінці пожежонебезпечності речовин. Основні з цих показників зведено у таблицю 4.1.

Таблиця 4.1.

Показники пожежо- та вибухонебезпечності

Показник	Агрегатний стан речовини (матеріалу)			
	Газ	Рідина	Тверде	Пил
Група горючості	+	+	+	+
Температура спалаху	-	+	-	-
Температура загорання	-	+	+	+
Температура самозагорання	+	+	+	+
Концентраційні межі поширення полум'я	+	+	-	+
Температурні межі поширення полум'я	-	+	-	-
Температура тління	-	-	+	+
Умови теплового займання	-	-	+	+
Мінімальна енергія запалювання	+	+	-	+
Кисневий індекс	-	-	+	-
Здатність вибухати і горіти при взаємодії з водою, киснем повітря та іншими речовинами	+	+	+	+
Нормальна швидкість поширення полум'я	+	+	-	-
Швидкість вигорання	-	+	-	-
Коефіцієнт димоутворення	-	-	+	-
Індекс поширення полум'я	-	-	+	-
Показник токсичності продуктів горіння полімерів	-	-	+	-
Мінімальний вибухонебезпечний вміст кисню	+	+	-	+
Мінімальна концентрація флегматизатора при гасінні	+	+	-	+
Максимальний тиск вибуху	+	+	-	+
Швидкість нарощування тиску вибуху	+	+	-	+

Отже, для оцінки пожежної небезпечності речовини обов'язково треба знати її фізико-хімічні властивості. Таким чином, щоб свідомо уявляти собі пожежну небезпечність даної речовини, треба насамперед знати, з якою саме речовиною маєш справу: до якого класу вона відноситься, в якому агрегатному стані перебуває і які властивості має. Крім природи речовини, показники її пожежної небезпечності залежать від агрегатного стану й умов використання. При визначенні пожежонебезпечності речовин і матеріалів розрізняють:

- гази – речовини, тиск насиченої пари яких при температурі 25 °C і тиску 101,3 кПа перевищує 101,3 кПа. Інше визначення – речовини, критична температура яких нижче 50 °C або тиск насиченої пари яких при температурі 50 °C не нижчий 300 кПа;

- рідини – речовини, тиск насиченої пари яких при температурі 25 °C і тиску 101,3 кПа менший 101,3 кПа; до рідин відносять також тверді, плавкі речовини, температура плавлення або краплепадіння яких менша 50 °C;

- тверді речовини і матеріали – індивідуальні речовини та їх сумішеві композиції з температурою плавлення або краплепадіння, більшою 50 °C, а також речовини, що не мають температури плавлення (деревина, тканина й інше);

- пил – дисперговані у повітрі, або існуючі у стані осаду, тверді речовини і матеріали з розміром частинок, меншим 850 мкм.

Згідно ДСТУ 8829:2019 за здатністю до горіння, за горючістю, речовини і матеріали поділяють на три групи.

Перша з них – це негорючі речовини і матеріали, тобто не здатні горіти у повітрі. Негорючі, однак, не є синонімом слова “пожежобезпечні”. Будучи негорючими, вони, проте, можуть становити пожежо- та вибухонебезпечність. Як, наприклад, окисники (калій перманганат, нітратна кислота) чи речовини, що виділяють горючі продукти при взаємодії з водою або одне з одним (кальцію карбід і ін.).

Друга група – важкогорючі речовини і матеріали, тобто ті, які здатні горіти у повітрі при дії джерела запалювання, але не здатні горіти самостійно після його видалення.

Найбільш важлива третя група – горючі. Це речовини і матеріали, здатні

самозайматися, а також займатися при дії джерела запалювання і самостійно горіти після його видалення. Горючими можуть бути тверді речовини, гази і рідини.

Горючі рідини з температурою спалаху не більше $61\text{ }^{\circ}\text{C}$ у закритому тиглі або $66\text{ }^{\circ}\text{C}$ у відкритому тиглі для зафлегматизованих сумішей, що не мають температури спалаху у закритому тиглі, відносять до таких, які легко займаються (до легкозаймистих рідин, ЛЗР). Рідини, що мають температуру спалаху не більшу $28\text{ }^{\circ}\text{C}$, називають особливо небезпечними.

Результати оцінки групи горючості застосовують при класифікації речовин і матеріалів за горючістю, при визначенні категорії приміщень за вибухо- та пожежонебезпечністю, при розробці заходів щодо забезпечення пожежної безпеки.

Питання горючості речовин розглядається у практичній роботі 1 цього курсу.

Експериментальні методи оцінки горючості речовин і матеріалів більш трудомісткі, ніж розрахункові, але дають надійніші результати. Горючість газів і парів визначають за наявністю в суміші їх із повітрям концентраційних меж поширення полум'я; горючість рідин і твердих речовин – за методом керамічної труби; або спеціальним методом для будівельних матеріалів.

Залежно від будови та агрегатного стану, горючі речовини становлять більшу або меншу загрозу виникнення полум'я. Для оцінки цієї загрози розроблено комплекс стандартних показників, найважливішим із яких є показник горючості речовин і матеріалів. Відповідно до горючості, речовини і матеріали поділяють на групи горючості. Як і інші показники пожежної небезпечності речовин і матеріалів, горючість визначають розрахунковими та експериментальними методами.

6.2. Властивості та пожежна небезпека вуглеводнів

Найбільша кількість горючих речовин – речовини органічні, вивченням яких займається спеціальна наука – органічна хімія. Властивості органічної сполуки залежать від природи і кількості атомів у її молекулі і від порядку

з'єднання цих атомів. Речовини, які мають однаковий кількісний та якісний склад, але відрізняються хімічною будовою, тобто порядком зв'язку атомів між собою, називаються ізомерами. Найбільш вдалі хімічні назви – номенклатура органічних сполук – базуються на підрахунку кількості атомів карбону в головному ланцюзі і позначенні кількості і місця замісників, у тому числі функціональних груп.

Найбільш поширений і найбільш відомий із насичених вуглеводнів – перший член цього ряду – метан (CH_4). Це – основний компонент природного газу, який широко використовується в побуті. Метан безперервно утворюється в природі за рахунок анаеробного, тобто безповітряного, розкладу рослинних залишків деякими видами мікроорганізмів. Тому він часто виділяється з дна болота (болотний газ) або в шахтах та рудниках (рудничний газ). В останньому випадку він утворює з повітрям, яке подається в шахту, вибухонебезпечні суміші і є причиною дуже багатьох важких аварій на шахтах та рудниках.

Крім використання як паливо, метан є сировиною для багатьох хімічних виробництв – із нього отримують хлороформ, чотирихлористий вуглець, нітрометан, тетранітрометан, високоякісну сажу для наповнення гуми, ацетилен і багато чого іншого.

Значне застосування знаходять і гомологи метану. Етан, пропан, бутан, ізобутан і інші теж входять до складу природного газу і нафти; пропан-бутанова фракція – головна частина балонного газу. Рідкі і розчинені в них тверді насичені вуглеводні входять до складу палива для двигунів:

у бензині це переважно гомологи метану – з C_4 - C_{12} ,

у гасі – з C_9 - C_{16} ,

у дизпаливі – з C_{15} - C_{25} ,

у мастильних маслах – з C_{20} - C_{70} .

Еталоном бензину з октановим числом 100 є 2,2,4- триметилпентан, який спрощено називають ізооктан.

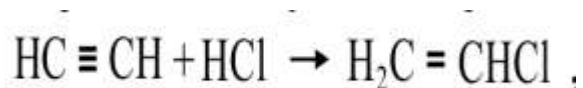
Із гомологів метану хіміки-синтетики також виробляють багато корисних продуктів: дихлоретан, тетрахлоретан, алкансульфокислоти (миючі засоби) й інше.

Таким чином, зустрічатися з насиченими вуглеводнями людині доводиться досить часто, і, на жаль, пожежі за участю цих сполук – річ далеко не рідкісна. Отже, запобігати їх горінню і гасити це горіння доводиться досить часто.

Найбільш відомі з моноетенових сполук – етилен і пропилен. З етилену отримують синтетичний спирт, поліетиленові плівки, труби, конструкційні матеріали. Із пропілену – плівки, конструкційні матеріали, полімер для штучних килимів – винісін. Крім того, обидва мономері є базою для синтезу великої кількості іншої хімічної продукції: етилен- і пропіленгліколів – основи тосолів; галогенопохідних, що використовуються як розчинники й антипірени, й інше. Сполуки з двома подвійними зв'язками – дивиніл, хлоропрен, ізопрен – основа синтетичних каучуків. Таким чином, ненасичені вуглеводні використовуються не менш активно, ніж алкани, і тому горять і вибухають теж досить часто.

Олефінові вуглеводні – це сполуки, що складаються з карбону та гідрогену і мають один або декілька подвійних зв'язків. Для олефінових вуглеводнів можливі три види ізомерії: ізомерія карбонного кістяку, ізомерія положення функціональної групи та цистранс ізомерія. Олефіни широко використовуються при виготовленні полімерних матеріалів і як проміжні сполуки для отримання інших речовин. У хімічному відношенні вони проявляють високу активність, вступаючи у численні реакції приєднання і полімеризації, а також реакції окиснення і горіння. Особливої уваги пожежників вимагають можливість вибуху і горіння сумішей ненасичених вуглеводнів із галогенами, галогеноводнем, киснем та озоном. Крім того, не треба допускати безконтрольного контакту олефінів із каталізаторами полімеризації, як радикальної, так і йонної.

Серйозне значення з ацетиленових вуглеводнів має лише сам ацетилен. Крім відомого ацетиленового зварювання, він широко використовується як проміжна сполука для отримання винілхлориду:



а також ацетатного альдегіду, полівинилового спирту, полівинілацетату, акрилонітрильного та інших синтетичних волокон, сировини для каучуків і багато чого іншого. Поводитись із ацетиленом треба дуже обережно. При

підвищеному (більше 196 кПа) тиску, а також у твердому і рідкому стані він вибухає від удару і раптового нагріву, розкладаючись із виділенням великої кількості тепла. Реагуючи з солями аргентуму, купруму, ртуті, утворює нестійкі вибухонебезпечні ацетиленіди. Зберігають ацетилен, розчиненим в ацетоні, у балонах, заповнених твердим пористим сорбентом.

Ацетиленові вуглеводні складаються з карбону і гідрогену і мають один або декілька потрійних зв'язків. Для ацетиленових вуглеводнів можливі два види ізомерії: ізомерія карбонного кістяку та ізомерія положення потрійного зв'язку. Ацетилен знаходить широке використання як високотермічне паливо і як відносно дешева сировина для отримання великої кількості цінних синтетичних продуктів. У хімічному відношенні – дуже активний: вступає у реакції приєднання, полімеризації, заміщення «ацетиленового» атому гідрогену, окиснення (горіння) і розкладу. Особливої уваги пожежників вимагає можливість вибухового розкладу ацетилену, викликаного різким нагрівом або ударом, а також можливість утворення дуже небезпечних ацетиленідів.

Найголовнішим представником ароматичних вуглеводнів є бензол. У хімічній промисловості він застосовується дуже широко: як напівпродукт для отримання барвників; ліків (наприклад, аспірину); стиролу і, далі, полістиролу та бутадієнстирольних каучуків; капрону; фенолу й ін.

Метилбензол (толуол) найголовніше застосування знаходить як напівпродукт для виробництва вибухових речовин (тринітротолуол і подібні), а також хлористого бензилу $C_6H_5CH_2Cl$, який, у свою чергу, використовується в анілінобарвниковій, парфумерній і інших галузях промисловості.

Кумол (ізопропілбензол) $C_6H_5CH(CH_3)_2$ потрібен майже виключно для гідропероксиду кумолу, який, крім виробництва фенолу та ацетону, використовується також як ініціатор процесів радикальної полімеризації. Стирол $C_6H_5-CH=CH_2$ – це сполука, яка містить у боковому ланцюзі подвійний зв'язок, здатна до реакцій полімеризації і співполімеризації, утворюючи при цьому полістирол або інші полімерні похідні.

Знаходять своє застосування і багатоядерні ароматичні сполуки. Але це тверді речовини або дуже висококиплячі рідини, і в пожежному відношенні вони

не так небезпечні, як бензол та його найближчі гомологи.

Ароматичні сполуки – це сполуки, що містять як мінімум одне ароматичне ядро з атомів карбону, з'єднаних між собою особливою системою зв'язків, які умовно вважають поперемінно одинарними та подвійними. Для ароматичних вуглеводнів властиві два види ізомерії: положення замісників і будови карбонного кістяка замісників. Використовуються ці вуглеводні здебільшого як напівпродукти в хімічній промисловості; здатні, переважно, до реакцій заміщення. У пожежному відношенні особливої уваги вимагають нижчі представники гомологічного ряду: бензол, толуол, ксилоли.

6.3. Нафта, її добування, властивості, застосування

Нафта в наш час є головним джерелом для виробництва палива до всіх двигунів внутрішнього згорання, як карбюраторних, так і дизельних; а також головним джерелом сировини для хімічної промисловості. Нафта – викопна речовина, найбільші запаси якої знайдено в Малій Азії (Ірак, Іран, Кувейт), у Росії (Західний Сибір), Сполучених Штатах Америки (штат Техас). Мають поки що промислове значення і деякі інші родовища (Азербайджан, шельф Північного моря, Румунія, Індія). За приблизними даними, світовий видобуток нафти перевищує 2 млрд. тон на рік.

Дуже багато теорій, які пояснюють походження нафти. Основними з них є органічна, неорганічна і космічна.

Згідно з неорганічною теорією, автором якої був Д.І. Менделєєв, нафта – продукт перетворення в товщі Землі ацетилену, який виділювався при взаємодії води з розпеченими карбідами металів.

Космічна теорія стверджує, що нафта утворилася в період формування Землі прямим синтезом із вуглецю та водню, які існують і існували в космічному просторі у вільному стані.

Найбільшого поширення набула органічна теорія, яка розглядає нафту як залишки рослин та живих організмів. Під дією тиску в тисячі атмосфер за мільйони років ці залишки губили кисень та воду і перетворювалися у вуглеводні. За своїм складом нафта якраз є сумішшю вуглеводнів із деякими

іншими органічними сполуками (сірчистими, азотистими, кисневими).

Нафта – масляниста рідина здебільшого коричнево-чорного кольору, густиною від 0,7 до 1,04 г/см³, тобто, зазвичай, вона легша води, але деякі родовища дають важку нафту, з густиною, що практично дорівнює густині води. У більшості випадків добування нафти супроводжується добуванням попутних газів, так що рідку і газоподібну частини доводиться розділяти. Залежно від родовища, умов добування, повноти розділення та умов зберігання, нафта може бути високо- або низькокиплячою. Рідко, але зустрічаються зразки, які починають кипіти при температурі, нижчій за 20 °С. У більшості ж випадків перші фракції з'являються саме при 20-30 °С. Бувають і менш леткі, з початком кипіння при 100 °С і більше.

Теплота згорання всіх нафт коливається в досить вузьких межах – від 43,5 тис. кДж/кг до 46 тис. кДж/кг. В'язкість же окремих нафт відрізняється дуже помітно. Залежить вона від хімічного складу, насамперед від вмісту асфальто-смолистих речовин. Від хімічного складу, від вмісту парафінів із високою молекулярною масою та від вмісту легколетючих фракцій залежить і температура застигання. Чим більше перших і менше других, тим нижча температура застигання.

Нафта, розчиняючись у всіх органічних розчинниках, практично нерозчинна у воді, але може утворювати з нею стійкі емульсії.

Основним первинним процесом переробки нафти (після стабілізації, зневоднення та знесолювання) є перегонка. Залежно від мети відбирають фракції:

бензин (автомобільний, авіаційний) 30-120 °С;

лігроїн 110-150 °С;

уайт-спірит 150-210 °С;

керосин (у тому числі гас) 180-280 °С;

газойль 270-300 °С.

Як залишок, при перегонці отримують мазут. Останній використовують як паливо або переробляють далі, виділяючи соляріві та мастильні масла, і під кінець – перегонкою під зменшеним тиском або перегонкою з водою – вазелін і

твердий парафін.

Первинна переробка дає відносно мало цінних продуктів, таких як, наприклад, високооктанове карбюраторне паливо або олефінові вуглеводні. Для збільшення виходу таких речовин нафту або продукти її первинної переробки піддають вторинним процесам: крекінгу, риформінгу, платформінгу, піролізу й ін. Така переробка дає високооктанове паливо, а також сировину для хімічної промисловості: для виготовлення пластичних мас, синтетичного волокна, синтетичного каучуку, тощо.

Більшість нафт відноситься до рідин, що легко займаються. Температура спалаху лежить у межах (-34) – $(+34)$ °С, а температура самозаймання – в межах 250–450 °С. Леткі продукти переробки нафти – бензин, лігроїн, гас – теж рідини, що легко займаються, саме вони і забезпечують легкість займання нафти. Мазильні і соляріві масла, парафін до легкозаймистих рідин не відносяться. Завдяки широкому використанню, і нафта, і нафтопродукти зберігаються та транспортуються в дуже великих кількостях, тому вивченню їх властивостей, правил поводження з ними повинна приділятися дуже серйозна увага.

Нафта і нафтопродукти – найпоширеніші й одні з найнебезпечніших у пожежному відношенні речовин. Основною складовою частиною нафти є вуглеводні, велика кількість яких відноситься до рідин, що легко займаються.

6.4. Властивості, пожежна і токсична небезпека галогено- та азотовмісних сполук

Галогенопохідні, нітро- та аміносполуки можна розглядати як продукти заміщення у вуглеводнях одного чи декількох атомів гідрогену атомами галогену або угрупованнями, які містять азот.

Галогенопохідні вуглеводнів розглядають як вуглеводні, в яких один чи декілька атомів гідрогену заміщені атомами галогену. Кількість типів ізомерів галогенопохідного залежить від типу вуглеводню, з якого він походить. За сучасною номенклатурою, назви галогенопохідних утворюють, ставлячи перед назвою вуглеводню назву галогену з цифрами, які вказують положення галогенів у молекулі.

CH_3Cl	$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{-Cl}$
хлористий метил	хлористий виніл	хлористий аліл
хлорметан,	хлоретен,	1-хлор-2-пропен.

Розглядаючи небезпеку, що може статися від галогенопохідних, слід розрізнити їх пожежну і токсичну небезпечність.

У пожежному відношенні вони потребують менше уваги, ніж вуглеводні. Збільшення вмісту галогену в сполуці знижує її горючість і збільшує температуру загорання і самозагорання. У формулу Елея (практична робота 1) вміст галогену, як і вміст кисню, входить із мінусом. Сполуки з великим вмістом галогену не тільки не горять самі, а в недалекому минулому і використовувалися як засоби для гасіння пожеж. Якщо хлористий метил CH_3Cl і хлористий метилен CH_2Cl_2 ще здатні горіти ($K=4 \cdot 1+3-2=5$ і $K=4+2-4=2$), то вже хлороформ CHCl_3 і карбон чотирихлорид CCl_4 мають відповідно

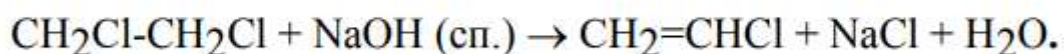
$K=4+1-6=-1$ та $K=4+0-8=-4$ і горіти у звичайних умовах не будуть.

Поліфторхлорвуглеводні і полібромфторвуглеводні (хладони; фреони) в деяких країнах і зараз використовуються як інгібітори горіння. Детально засоби гасіння пожеж, що інгібують, розглядаються у спеціальному розділі останньої теми курсу.

На відміну від пожежної, токсична небезпечність галогенопохідних із збільшенням вмісту галогенів зростає. Більшість галогенопохідних шкідливі і самі по собі, вони діють як подразники шкіри, подразники органів дихання та внутрішніх органів, насамперед печінки. Деякі, наприклад, дихлоретен, при вдиханні більш-менш значної кількості його парів або при прийомі всередину спричиняють летальність. При горінні ж таких речовин у повітря виділяється значна кількість галогеноводнів: HCl , HBr , HF , HI . Поєднуючись із вологою повітря, вони дають розсіяні в повітрі сильні кислоти – соляну і подібні, які викликають серйозні травми дихальних шляхів, аж до повного їх паралічу.

Галогенопохідні дуже широко використовуються у господарчій діяльності. Хлористий метилен CH_2Cl_2 – прекрасний розчинник, малогорючий і леткий, що

дає можливість розчинену в ньому речовину легко звільнити від розчинника. Температура кипіння 41°C. Хлороформ CHCl_3 раніше застосовувався як анестезуюча речовина. Зараз – тільки як розчинник і як проміжний продукт у промисловості органічного синтезу. 1,2-дихлоретан $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ – дешева, але дуже токсична речовина; використовується як розчинник і як проміжний продукт при синтезі деяких видів пластичних мас. Хлористий виніл $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ отримують із дихлоретану:



Його полімеризація дає поліхлорвиніл – основу багатьох синтетичних полімерних матеріалів: пластмас, волокон, клейонки і т. ін.

Хлоропрен $\text{CH}_2=\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ – головний мономер при одержанні дуже цінного каучуку, який відзначається стійкістю до стирання і виключно низькою газопроникливістю, завдяки чому цей каучук використовується для виготовлення повітряних куль, дирижаблів і високоякісних (щоправда, дорогих) автопокришок.

Тетрафторетилен $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ при полімеризації дає тефлон. Цей матеріал відзначається високою термічною і хімічною стійкістю. Стійкість тефлону проти гарячих концентрованих кислот, лугів, органічних розчинників, окисників перевищує стійкість навіть благородних металів.

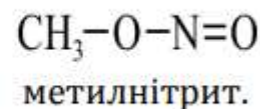
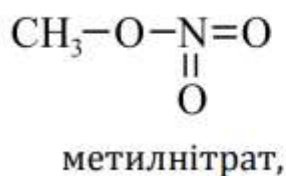
Фізичні властивості галогеновмісних похідних вуглеводнів залежать від типу і вмісту в них галогену і молекулярної маси сполуки. Чим більше в речовині галогену, тим вища її густина і тим вища температура плавлення, температура кипіння, температура загорання та температура самозагорання. Хімічні властивості визначаються здатністю галогенів досить легко замінюватися іншими атомами і групами. Галогеновмісні сполуки – менш пожежонебезпечні, ніж вуглеводні, але вимагають більшої уваги, як токсичні реактиви і як такі, що утворюють сильні кислоти при горінні.

Найбільше застосування серед амінів знайшов амінобензол (анілін), який широко використовується переважно у виробництві барвників і лікарських препаратів.

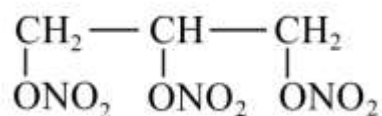
Виробництво смол АВ-17, найпоширеніших серед аніонообмінних матеріалів, як останню стадію включає алкілування триметиламіном. Гексаметилендіамін $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ – одна з двох головних складових при виготовленні штучного волокна найлон-6.

Аміни можна розглядати як похідні амоніаку, в якого один або декілька атомів гідрогену заміщено на алкільні або арильні групи. Фізичні властивості амінів залежать від розмірів алкільних (арильних) замісників.

Атом нітрогену аміносполук має зв'язки тільки з атомами карбону та гідрогену, тобто перебуває в неокисненому стані. Естери нітратних кислот містять атом нітрогену, який має зв'язки тільки з атомами кисню; з атомом карбону атом нітрогену з'єднаний через атом кисню:



Назви естерів нітратних кислот складаються з назви алкілу і назви аніона кислоти (нітрит чи нітрат). Алкілнітрити поширені мало, використовуються здебільшого як лікарські препарати, наприклад, амілнітрит. Із алкілнітратів широке застосування знайшли естери гліцерину та целюлози. Гліцеринтринітрат, який частіше називають нітрогліцерин,



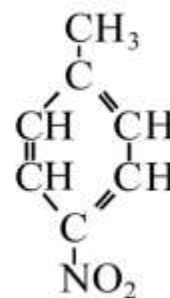
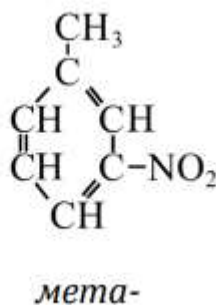
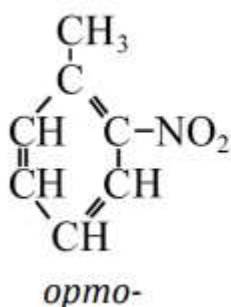
отримують обробкою гліцерину сумішшю нітратної та сульфатної кислот при температурі не вище 25 °С. Це – густа безбарвна рідина з густиною, в 1,6 рази більшою за густину води. У воді розчиняється погано, розчинна у більшості органічних розчинників. Температура плавлення від 2 до 13 °С. Найхарактернішою рисою тринітрогліцерину є його здатність вибухати під дією удару, тертя або швидкого прогріву до 180 °С. При цьому він миттєво розкладається за реакцією



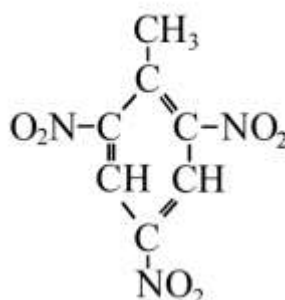
утворюючи величезний об'єм газів і водяної пари, з 1 кг тринітрогліцерину – до 715 літрів. Висока чутливість тринітрогліцерину перешкоджає застосуванню його в чистому вигляді; для більшої безпеки вибухівку готують у вигляді динаміту: 75 % тринітрогліцерину і 25 % інфузорної землі. Остання – це гірська порода, яка складається переважно з оксидів силіцію.

Нітробензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ – основний продукт анілінобарвникової промисловості. Отримують його обробкою бензолу сумішшю нітратної та сульфатної кислот. Використовують здебільшого для наступної переробки в анілін (амінобензол). Він є жовтою рідиною з питомою густиною $1,2 \text{ г/см}^3$ і досить приємним запахом, запахом гіркої мигдалю. У воді не розчиняється. Температура кипіння $210,9 \text{ }^\circ\text{C}$, температура плавлення $5,7 \text{ }^\circ\text{C}$, спалаху – $90 \text{ }^\circ\text{C}$, самозагорання – $495 \text{ }^\circ\text{C}$. Вибухати не здатен, але горить, виділяючи велику кількість тепла.

Нітротолуоли – рідини темно-червоного кольору.



Особливе місце займає симетричний 2,4,6-тринітротолуол (скорочено «тол»):



Це основна складова частина сучасних вибухових речовин. Малочутлива до удару і тертя, ця тверда жовта речовина вибухає при нагріві або детонації. Питома густина $1,66 \text{ г/см}^3$. У воді тол не розчиняється, але гарячою водою може бути виплавлений. Добре розчиняється в органічних розчинниках – спирті, бензолі і т. ін. Для спорядження мін та снарядів переважно використовують суміші толуолу з амонійною селітрою. Крім пожежної небезпеки, нітросполуки несуть у собі токсичну небезпеку. Вони токсичні самі по собі, а при спалюванні або вибуху здатні утворювати дуже токсичні гази: чадний газ CO, а також NO, NO₂ та інші оксиди нітрогену.

Нітросполуки та органічні естери нітратних кислот містять в одній молекулі як відновники (гідроген та карбон), так і групу окисника. За фізичними властивостями це здебільшого рідини та тверді речовини з питомою густиною, більшою, ніж питома густина води. У воді нерозчинні. Наявність великої кількості груп NO₂ веде до виключно високої вибухо-, пожежо- та токсичної небезпечності.

6.5. Особливості горіння полімерів різних типів

Будь-яка пластмаса – це полімер із певними добавками: наповнювачами, пластифікаторами, барвниками та ін.

У деяких пластмасах кількість добавок, здебільшого наповнювачів, досягає 70 %. Так, ДСП та ДВП – це мочевино- або феноло-формальдегідні смоли, наповнені відходами деревини; склопластики – епоксидна смола, армована скляними нитками і т. ін. Якщо наповнювач негорючий, то пожежонебезпечність пластмаси порівняно з пожежонебезпечністю чистого полімеру знижується; при використанні ж таких наповнювачів, як папір, тканина, деревина і подібні, матеріал стає більш пожежонебезпечним, ніж чистий полімер. А як же горять самі полімери?

Лінійні полімери при горінні спочатку від нагріву стають пластичними, потім плавляться, далі розкладаються (піролізуються).

Випаровуватись полімери не здатні, температура їх розкладу набагато нижча, ніж температура кипіння, тому молекули розплавленого лінійного

полімеру при подальшому нагріві розкладаються на менші молекули, на молекули речовин, які при температурі пожежі переходять у газоподібний стан. Горять вже газоподібні друзки полімерів.

Тримірні полімери не здатні і плавитися, вони розкладаються на менші молекули (піролізуються) прямо з твердого стану.

Піроліз – процес, який потребує великої кількості енергії, тому лінійні полімери при горінні досить довгий час лишаються розплавленими, настільки, що встигають утворити значні калюжі розпеченої і липучої речовини. На вертикальних поверхнях така рідина стікає донизу або дає краплі, які падають донизу, прилипаючи на своєму шляху до всього, чого торкаються, і підпалюючи усе горюче. На горизонтальних поверхнях вони здатні утворювати розпечені калюжі глибиною до 10 см.

Продукти розкладу більшості полімерів токсичні. Так, до складу продуктів розкладу нейлону, капрону й інших поліамідів входять ціановодень HCN та оксиди нітрогену NO, NO₂ й ін. При розкладі і горінні поліхлорвинілу утворюється гідроген хлорид. Крім всього іншого, щільна структура полімерів веде до горіння в умовах недостатньої кількості повітря, отже, горіння полімерів супроводжується значною кількістю чадного газу.

Каучуки та маловулканізовані гуми при горінні поведуться, як і інші лінійні полімери, тобто спочатку плавляться, а потім розкладаються з виділенням рідких та газоподібних речовин. Завдяки великому вмісту карбону і повній відсутності у складі каучуків і гум оксигену, горять вони, утворюючи велику кількість кіптяви. З великою кількістю кіптяви горять і гуми, і ебоніти.

Треба сказати, що підпалити більшість пластмас, за винятком целулоїду і подібних, не так вже й легко. Температура загорання більшості з них перевищує 200 °С, а самозагорання перевищує 400 °С. Але якщо вже пластмаса загорілася, то горить вона з температурою, яка перевищує 1300 °С, і з виділенням великої кількості тепла, більше 30000 кДж/кг.

Найбільшу ж небезпеку серед полімерних матеріалів становлять каучуки, особливо натуральний, ізопреновий. Температура загорання цього матеріалу – біля 130 °С, температура горіння 1500–1700 °С, а теплота горіння – більше 40000

кДж/кг. При цьому каучуки ще й прилипають до будь-якої поверхні.

Полімерами називаються високомолекулярні сполуки, що містять угруповання атомів, які багато разів повторюються в одній молекулі. Полімери бувають природні, штучні і синтетичні. Останні отримують із мономерів за допомогою процесів полімеризації та поліконденсації. За структурою розрізняють лінійні і тримірні (зшиті) полімери. У народному господарстві застосовується велика кількість як лінійних, так і тримірних полімерів. При горінні лінійні полімери спочатку плавляться, а потім розкладаються; тримірні – розкладаються безпосередньо з твердого стану. Горіння і розклад (піроліз) полімерів супроводжується утворенням значної кількості токсичних речовин, вид і кількість яких залежить від типу полімеру. Особливо пожежонебезпечними серед полімерних матеріалів є каучуки.

ТЕМА 7. ВИБУХ ТА ВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНІ РЕЧОВИНИ

7.1. Особливості вибухових реакцій

Вибух – швидкоплинний фізичний або фізико-хімічний процес, що відбувається із виділенням великої кількості енергії в обмеженому об'ємі за короткий проміжок часу. Згідно з ДСТУ 2272:2006, вибух – розширення газу протягом короткого проміжку часу внаслідок окисно-відновної реакції або розкладу речовини. За походженням енергії, що виділяється, розглядають фізичні (наприклад, вибухи резервуарів із стисненими газами, електричний розряд або перемикання магнітного поля, тощо), ядерні (що спричиняє ланцюгова реакція ділення або синтезу ядер з утворенням нових хімічних елементів) та фізико-хімічні вибухи. До теорії горіння відносять саме останні, оскільки і горіння, і фізико-хімічний вибух – це хімічна реакція окиснення, перетворення або розкладу речовин з виділенням значної кількості енергії, яка спричиняє появу полум'я або вибухової хвилі, або інших наслідків в залежності від умов.

Вибухове горіння – це швидке хімічне перетворення речовини, що супроводжується виділенням великої кількості енергії і утворенням стислих газів, здатних виробляти роботу. При вибуховому горінні продукти горіння нагріваються до 1500-3000 °С, а тиск в закритих системах збільшується до 6-9 атм. Під поняттям вибух розуміють як явища кінетичного горіння, так і явище детонації, оскільки при певних умовах перше може переходити в друге.

Крім того, слід зауважити, що один і той же вид пального може горіти звичайним шляхом і у вигляді вибуху. Наприклад, при нормативному використанні газових пальників відбувається звичайний процес дефлаграційного горіння. Але при виникненні джерела запалювання у просторі приміщення, заповненого сумішшю природного газу з повітрям, станеться вибух. Іншим прикладом може бути горіння порошу, яке відбувається швидко, але без вибуху на відкритому просторі, та з вибухом – у замкненому об'ємі. Чим же відрізняються умови вибухового горіння або вибуху від звичайного – дефлаграційного горіння? Відмінність полягає в тому, що в процесах вибуху або

вибухового горіння окисник (повітря або кисень для горючих газів або парів, та окремі речовини або групи в молекулах вибухових речовин, які мають окисні властивості) та відновник (горючі гази та пари, речовини в конденсованому стані або частини молекул, здатних до окиснення) знаходяться в контакті між собою. В результаті, для проходження всього процесу окиснення відпадає необхідність у самій повільній стадії: змішування окисника з відновником.

Істотні особливості вибухових реакцій були визначені ще у ХІХ сторіччі нідерландським хіміком Вант-Гоффом. Ним встановлено, що, залежно від температури, швидкість звичайної повільної хімічної реакції змінюється в 2–4 рази, в той час, як швидкість вибухової реакції змінюється дуже різко. Так, наприклад, при кімнатній температурі і атмосферному тиску суміш природного газу з киснем практично не реагують протягом багатьох років. При підвищенні температури швидкість реакції залишається незмірно малою аж до деякого критичного значення, яке залежить від умов проведення досліду. Цю критичну температуру називають температурою займання. При температурах більш високих, ніж критичне значення, навіть якщо перевищення над критичним значенням становить лише кілька градусів, суміш реагує так швидко, що різко зростає тиск, і може розірвати посудину, в якій знаходилася суміш.

Таку ж різку зміну швидкості реакції можна отримати, якщо змінювати тиск при постійній температурі. При деякому тиску реакція окиснення зовсім не йде, або йде дуже повільно, та досить іноді лише незначної зміни тиску, щоб реакція перейшла у вибух. При спостереженні за вибуховою реакцією складається враження, що при температурі і тиску, нижчих критичних, в суміші нічого не відбувається, але після досягнення критичних параметрів весь процес миттєво починається і також миттєво все закінчується. Ця риса процесу і дала підставу назвати реакції вибуховими.

Швидкість реакцій при такому вибуху настільки велика, що дослідники ХІХ сторіччя не мали пристроїв або засобів для детального вивчення їх кінетики. Тому вивчення вибухових реакцій почалось лише у середині ХХ сторіччя з робіт Семенова Н.Н., Михельсона В.А., Зельдовича Я.Б., Франк-Каменецького Д.А., Льюїса Б., Ельбе Г. та Іюста В.

7.2. Механізм вибуху

Вибуховий характер перетворення можна пояснити за двома механізмами: розгалуженням ланцюгових реакцій та самоприскоренням внаслідок екзотермічності реакцій. Розглянемо механізм прискорення реакцій та вибуху внаслідок розгалуження ланцюгової реакції горіння. Хід реакції попередньо змішаної горючої речовини з повітрям або киснем призводить до кінетичного горіння. Швидкість розповсюдження полум'я якого може бути достатньо великою. Найбільша швидкість кінетичного горіння спостерігається при горінні суміші водню з киснем – гримучий газ. На його прикладі й розглянемо ланцюговий механізм кінетичного горіння. Для ланцюгових реакцій характерні такі саме кінетичні залежності, як і для інших хімічних реакцій, але в першій приймають участь не тільки молекули речовин, а й активні частинки молекул – вільні радикали, що утворюються вже під час реагування. Відповідно швидкість реакції залежить від концентрації цих вільних радикалів.

Перші вільні радикали виникають в горючій суміші або вибуховій речовині при ініціюванні реакції за допомогою джерела запалювання. Надлишок енергії, що перевищує енергію активації, розриває молекулу горючої речовини на два радикали. В подальшому, витрата радикалу в елементарному акті окиснення призводить до утворення нового радикалу. Таким чином кількість радикалів не зменшується: скільки їх витрачається, стільки ж і народжується нових. Однак, в ланцюгах перетворення існують реакції, в яких зменшується кількість радикалів (зустріч двох радикалів може привести до утворення продукту та втрати обох радикалів), або радикал, що утворюється в елементарному акті є неактивним. Очевидно, що при цьому швидкість реакції знижується. Збільшення кількості радикалів можливо двома шляхами: або наданням нових порцій енергій для розриву молекул, або розгалуженням ланцюгової реакції. Останнє полягає в тому, що в елементарному акті ланцюгової реакції утворюється не один радикал, а два, у одного з яких дві вільні валентності або три радикали. Швидкість утворення активних частинок цим шляхом пропорційна їх концентрації.

Як відомо, швидкість розгалужених ланцюгових реакцій залежить від співвідношення констант розгалуження та обриву ланцюгів та описується

рівнянням, запропонованим Семеновим М.М. Рівняння може бути записаним у вигляді:

$$\frac{dx}{d\tau} = n_0 + \varphi \cdot x$$

де n_0 – константа, швидкості виникнення ланцюгів;

f – константа швидкості розвитку ланцюгів;

g – константа швидкості обриву ланцюгів;

φ – константа прискорення або сумарний фактор розгалуження, який дорівнює різниці швидкостей розгалуження й обриву ланцюга.

$\varphi = (f - g)$. Зміна температури і тиску обумовлює зміну обох констант. Причому константа реакції розгалуження f більшою мірою залежить від температури, ніж константа реакції обриву ланцюгів g , оскільки для гибелі активного центру не потрібна енергія. Тому при низьких температурах $\varphi < 0$, концентрація радикалів невелика, реакція йде повільно. При високих температурах $\varphi > 0$, концентрація радикалів безперервно збільшується, реакція самоприскорюється та може закінчитися вибухом.

Інтегрування наведеного вище рівняння дозволяє отримати концентрацію активних центрів радикалів, що знаходяться в системі в будь який момент часу. Для цього гранична умова буде $x = 0$ при $\tau = 0$, тобто в початковий момент часу активні центри відсутні. Після інтегрування та перетворення було отримано рівняння:

$$x = \frac{n_0}{\varphi} (e^{\varphi\tau} - 1)$$

Швидкість утворення кінцевих продуктів при цьому дорівнює:

$$N = vfx = v \frac{n_0 f}{\varphi} (e^{\varphi\tau} - 1) \approx v \frac{n_0 f}{\varphi} e^{\varphi\tau}$$

де v – ціле число порядку одиниці, що вказує, скільки молекул кінцевого продукту утворюється в результаті вступу в реакцію одного активного центра.

Для розгалужених реакцій, які мають характер вибуху з константою прискорення $\varphi > 0$, при значеннях τ більших з період індукції утворення активного центру величина $e^{\varphi t}$ завжди набагато більша за 1, тому для спрощення можна відкинути останню.

На рисунку 7.1. представлено залежність кількості продуктів ланцюгової реакції від часу.

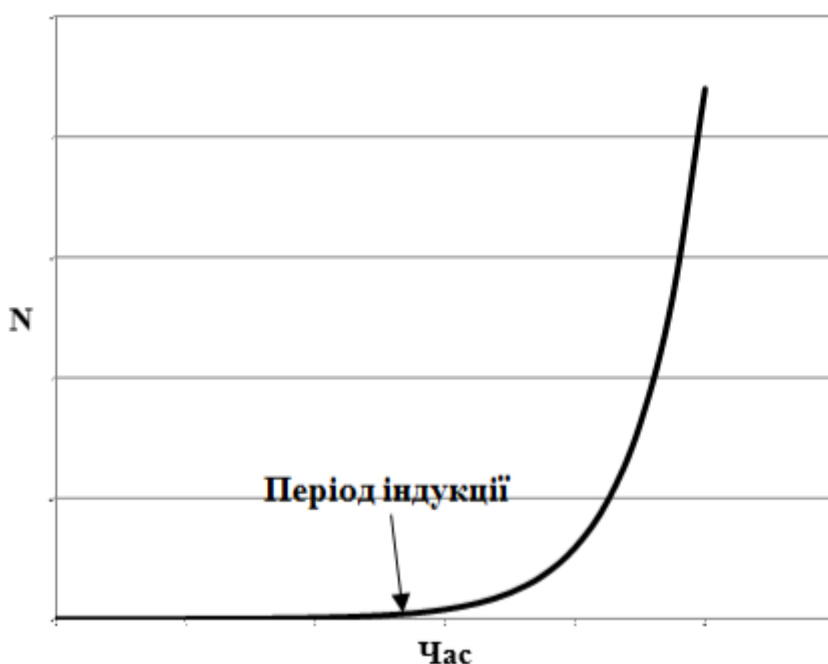


Рис. 7.1. Залежність кількості продуктів ланцюгової реакції від часу.

Сам же період індукції буде дорівнювати:

$$t_i = \frac{1}{\varphi} \ln \frac{N_{min} \varphi}{v n_0 f}$$

де N_{min} – мінімальна доступна для вимірювання концентрація. Зміною величини, яка стоїть у функції логарифма, можна знехтувати, тоді період індукції буде : $t_i = \text{const} / \varphi$. Тобто період індукції залежить тільки від співвідношення реакцій розгалуження ланцюгу та його обриву. Слід сказати, що, коли хімічна реакція проходить під час періоду індукції, кількість активних центрів збільшується, але настільки повільно, що точність спостережень не дає можливості це спостерігати.

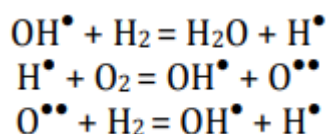
На перших стадіях реакції, відбувається накопичення активних центрів і

швидкість вибухової реакції майже не помітна. Однак, через деякий час, що дорівнює періоду індукції, вона сягає достатніх для виміру значень та продовжує необмежено зростати за експоненціальним законом. Тільки на останніх стадіях вигорання вона починає знижуватися.

Зміна ϕ при постійному n_0 різко змінює період індукції та швидкість реакції. При зменшенні ϕ видимий початок реакції розтягується в часі, самоприскорення процесу стає все менш яскраво вираженим та, нарешті, при $\phi = 0$ кінетична крива описується лінійним рівнянням, вибух стає неможливим.

Найбільш проста та найбільш досліджена розгалужена ланцюгова реакція – це реакція кінетичного горіння та вибуху гримучого газу: суміші газоподібних водню та кисню. Тому розглянемо механізм протікання процесів у ній. Цей механізм підтверджений чисельними дослідними даними, у тому числі й прямим вимірюванням концентрацій радикалів.

Ланцюгова реакція $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O}$ містить цілий ряд елементарних актів, в яких важливу роль відіграють наступні реакції розвитку ланцюгу за участю радикалів $\text{OH}\bullet$, $\text{H}\bullet$ та $\text{O}\bullet\bullet$:



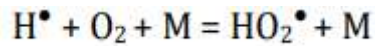
Перша реакція – просте продовження ланцюга, друга продовження ланцюга з розгалуженням, третя – розподілення активних центрів на окремі радикали.

Перша та третя реакції мають енергії активації, приблизно рівні відповідно 25 і 42 кДж/моль, й тому йдуть значно швидше, ніж середня реакція, енергія активації якої складає 71 кДж/моль. Тому реакція розгалуження є лімітуючою стадією всього процесу та визначає його сумарну швидкість.

З енергетичної точки зору тепло, що виділяється в ході основної реакції $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 486$ кДж/моль, майже цілком витрачається на розклад молекули водню. Оскільки швидкість реакції розгалуження набагато більша за швидкість реакції зародження активних центрів ($\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}\bullet$ -432 кДж/моль), концентрація радикалів у розгалуженій ланцюговій реакції буде набагато більшою, ніж у нерозгалуженій. Основні активні центри реакції – це атоми

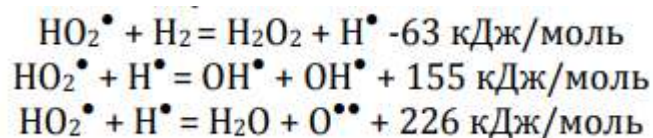
водню.

При горінні суміші газів нагріті продукти реакції суттєво збільшують тиск в закритій системі. Одночасно, при деякому підвищенні тиску, суттєву роль починають грати реакції, які йдуть через потрійні зіткнення, такі як, наприклад



де М – будь яка неактивна молекула, яка забирає частину енергії. Ця реакція приводить до утворення радикалу HO_2^\bullet , достатньо неактивного так, що встигає достатися стінок посудини раніше, ніж вступить у реакцію. Тому останню реакцію можна розглядати як реакцію обриву ланцюгу.

Однак, подальше підвищенні тиску змінює такий механізм загибелі активних частинок. Кількість часточок в одиниці об'єму та частота їх зіткнень в об'ємі стає більшою й радикали HO_2^\bullet вже встигають прореагувати з утворенням активних радикалів швидше, ніж дифузією дістатися стінок посудини:



Включення в процес неактивного радикалу призводить до значного зростання швидкості реакції. Крім того, в двох останніх реакціях ще й виділяється значна кількість теплоти, що також призводить до збільшення швидкості та саморозігріву суміші. В результаті реакція переходить до стадії вибуху.

7.3. Вибухові речовини

Всі вибухові речовини поділяються на групи та класифікуються за багатьма параметрами. Для практичного застосування придатні тільки такі індивідуальні хімічні речовини або суміші, які здатні до самостійного поширення в них реакції вибуху від відповідного ініціюючого імпульсу. Але крім них, існує багато речовин, здатних до вибуху, але не придатних до практичного використання внаслідок певних особливостей.

За складом вибухові речовини звичайно підрозділяють на індивідуальні хімічні сполуки й механічні суміші. У групу індивідуальних однорідних вибухових речовин входять хімічні сполуки, молекули яких звичайно

недостатньо стійкі і складаються з атомів, здатних окислюватися, та груп, що містять окиснювач. У молекулах таких сполук атоми кисню з'єднані безпосередньо не з атомами, здатними окислюватися (карбоном або гідрогеном), а з атомами нітрогену, до подальшого окиснення не здатними. Цим забезпечується запас енергії, оскільки молекула індивідуальної вибухової речовини одночасно містить і горючу речовину, і окиснювач. При вибуховому перетворенні, в результаті досить сильного тиску й зіткнення, молекули руйнуються. Активні атоми кисню звільняються від атомів нітрогену, вступають у взаємодію з атомами карбону та гідрогену. Тільки відсутність необхідної для активації молекули енергії запобігає початку вибухового перетворення речовини.

До індивідуальних вибухових хімічних сполук відносяться вибухові речовини наступних класів:

1) сполуки, що містять нітрогрупу:

– ароматичні нітросполуки: тротил (тринітротолуол) $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$, динітронфталін $C_{10}H_6(NO_2)_2$, тринітронфталін $C_{10}H_5(NO_2)_3$, тринітрофенол (пікринова кислота) $C_6H_2(NO_2)_3OH$, тринітрорезорцин $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$;

– нітроаміни, з яких найчастіше використовують гексоген $C_3N_3H_6(NO_2)_3$, тетрил $C_6H_2(NO_2)_3NCH_3NO_2$, октоген $C_4N_4H_8(NO_2)_4$;

– нітроефіри, що містять нітратні групи (ONO_2): нітрогліцерин $C_3H_5(ONO_2)_3$, нітрогліколь $C_2H_4(ONO_2)_2$, нітродигліколь $C_4H_8O(ONO_2)_2$, ТЕН $C(CH_2ONO_2)_4$, колоїдна бавовна $C_2H_3O_{11}(ONO_2)_9$.

2) пероксиди – сполуки, що містять групу з двох зв'язаних атомів кисню (пероксид бензоїлу $C_{14}H_{10}O_4$, пероксид ацетону);

3) гримуча кислота і її солі (гримуча ртуть) $Hg(ONC)_2$;

4) азотистоводнева кислота і її солі (азид свинцю) PbN_6 ;

5) ацетилен C_2H_2 та ацетиленіди Cu_2C_2 та Ag_2C_2 ;

6) йодистий азот $NI_3 \cdot NH_3$ та багато інших.

Найбільшу групу вибухових речовин складають сполуки, які містять нітрогрупу NO_2 . В таких речовинах сильний окиснювач (кисень) відділений від атомів, що здатні окислюватися з виділенням енергії атомом нітрогену. Брак

енергії, необхідної для активації процесу, заважає миттєвому розпаду молекули на продукти вибуху.

До вибухових сумішей відносяться всі суміші горючих речовин з окиснювачами, які застосовуються при підливних роботах. Механічні вибухові суміші містять найчастіше компоненти, що мають надлишок кисню (наприклад, аміачну селітру NH_4NO_3 , нітрати калію KNO_3 , натрію NaNO_3 або кальцію $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, а також компоненти, що частково або повністю згоряють у процесі вибуху внаслідок надлишку кисню. До речовин, що згоряють, відносяться вибухові хімічні сполуки, які містять у молекулах недостатню кількість кисню для повного окислювання карбону та гідрогену, які входять у їх молекули (напр. тротил, гексоген й ін.), а також невибухові горючі компоненти (парафін, деревне борошно, солярне масло, алюмінієва пудра й ін.).

Основним окиснювачем, який застосовують у сполуках промислових вибухових речовинах, є аміачна селітра NH_4NO_3 , що має надлишок кисню в кількості 20 %. Аміачноселітрени сумішеві вибухових речовин, що містять вибухові нітросполуки (тротил, гексоген, динітронафталін), називають амонітами.

Амоніти, до складу яких входить тонкорозпилений алюміній, називають амоналами. Грубі дисперсні суміші тротилу із гранульованою аміачною селітрою називають грамонітами.

За способом порушення вибухового перетворення усі вибухові речовини поділяють на первинні (ініціюючі) і вторинні (бризантні). Первинні вибухові речовини – досить чутливі до теплових і механічних впливів індивідуальні хімічні речовини, що вибухають від порівняно слабких механічних або теплових імпульсів. До таких вибухових речовин, які називають ініціюючими, відносять гримучу ртуть, азид свинцю й тенерес. Вторинні вибухові речовини менш чутливі до теплового й механічного впливу, і для порушення в них вибуху необхідний вибуховий імпульс невеликого заряду ініціюючої вибухової речовини. Більш чутливі вторинні вибухові речовини, такі, як тетрил, ТЕН, гексоген, застосовують у капсулах-детонаторах як вторинні заряди, що підсилюють їх ініціюючий імпульс на сумішеві вибухові речовини.

За практичним застосуванням усі вибухові речовини поділяють на металеві, ініціюючі, бризантні та фульмінати.

Фульмінати – вибухові речовини, надзвичайно чутливі до доторкання або легкого тиску. Внаслідок такої особливості вони не використовуються. До них відносяться йодистий нітроген, азид ртуті, гримуче золото, нітродіазобензол перхлорат, ціануртриазид.

Метальними вибуховими речовинами (порохами) називають такі речовини, які відрізняються малою швидкістю вибухового перетворення, що протікає у вигляді вибухового горіння. Ініціюючі вибухові речовини призначені для збудження (ініціювання) вибухового перетворення. До них відносяться ацетиленід срібла, азид свинцю, гримуче срібло та гримуча ртуть, тринітрорезорцинат свинцю, гексаметилентрипероксидамін.

Збудження детонації в ініціюючих вибухових речовинах проходить легше, ніж в інших, що пояснюється дуже коротким періодом збільшення швидкості вибухового перетворення ініціюючих вибухових речовин до свого максимального значення швидкості детонації. Вони мають в 10-12 разів вищу чутливість, ніж бризантні, до детонації від простих початкових імпульсів (удару, розжарення, променю вогню) навіть у малій кількості. Через велику чутливість поводження з ініціюючими вибуховими речовинами повинно бути більш обережним. Але в порівнянні з бризантними вони мають більш низькі вибухо-енергетичні характеристики.

З технічних властивостей, що характеризують вибухові речовини, найбільш важливими є чутливість, бризантність та фугасність.

Чутливістю вибухової речовини називається її здатність вибухати під впливом зовнішніх факторів (нагрівання, укол, удар, тертя). Занадто чутливі вибухові речовини небезпечні при роботі з ними. Навпаки, для ініціювання малочутливих вибухових речовин потрібно дуже багато енергії. Чутливість вибухових речовин залежить в першу чергу від хімічного складу і від інших умов. При збільшенні вологості чутливість знижується, а при збільшенні температури – збільшується.

Для зниження чутливості вибухових речовин до їх складу вводять

флегматизатори (вазелін, парафін, камфора, різні масла, тощо).

Бризантність – це здатність вибухових речовин до місцевої руйнівної дії в результаті різкого удару продуктів вибуху. Бризантність проявляється в дробленні матеріалу в безпосередній близькості від поверхні вибухової речовини і є ближньою формою роботи вибуху.

Фугасність – це спільна дія вибуху на деякій відстані від поверхні вибухової речовини. Фугасна дія проявляється в скоєнні роботи руйнування або переміщенні продуктів вибуху в процесі їх розширення. Наприклад, фугасність визначає роботу, витрачену на руйнування гірських порід або викид ґрунту. Поряд з терміном «фугасність» використовують термін «працездатність вибухової речовини» – повна питома (на 1 кг вибухової речовини) робота вибуху.

Стійкістю вибухової речовини називається її здатність тривалий час зберігати свої властивості. При тривалому зберіганні в несприятливих умовах (вогкість, підвищена температура) вибухові речовини здатні розкладатися, втрачати свої властивості, а в деяких випадках самозайматися і вибухати. Наприклад, досить нешкідливі пікринова кислота (тринітрофенол) та стифнінова кислота (тринітрорезорцин) при зберіганні в металевих оболонках утворюють солі, здатні вибухати від легкого дотику.

Для підвищення хімічної стійкості застосовують стабілізатори – ацетон, етиловий спирт, вуглекислі солі натрію і калію.

ТЕМА 8. ЕКОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ, ПОВ'ЯЗАНІ З ГОРІННЯМ ПАЛИВА У КОНТЕКСТІ ЦІЛЕЙ СТАЛОГО РОЗВИТКУ

8.1. Викиди парникових газів і зміна клімату

Екологічні проблеми, пов'язані з горінням палива (випального та біомаси), мають комплексний характер і безпосередньо впливають на досягнення Цілей сталого розвитку (ЦСР), сформульованих Організацією Об'єднаних Націй. З точки зору сталого розвитку ці проблеми розглядаються через взаємозв'язок екологічних, соціальних та економічних наслідків, що охоплюють зміну клімату, якість повітря, стан екосистем і здоров'я населення.

Горіння випального палива (вугілля, нафти, природного газу) є головним джерелом:

- вуглекислого газу (CO_2);
- метану (CH_4);
- оксидів азоту (NO_x).

Ці гази формують парниковий ефект, що призводить до глобального потепління.

Екологічні наслідки цього горіння призводять до:

- підвищення середньорічної температури;
- танення льодовиків;
- підвищення рівня Світового океану;
- зміна режимів опадів і посух;
- зростання частоти екстремальних погодних явищ (повені, урагани, пожежі).

Інтенсифікація викидів парникових газів за період повномасштабного вторгнення росії до України зумовлена надмірним спалюванням палива військовою технікою, викидами від пожеж на промислових об'єктах та руйнуванні будівель, знищеням лісів та іншої рослинності внаслідок обстрілів зменшує природну здатність екосистем поглинати CO_2 .

Саме спалювання випального палива та його експорт росією, що є джерелом фінансування війни, також є частиною глобальної проблеми зміни клімату.

Крім того, у зв'язку з інтенсивними бойовими діями під час війни на значній частині території України зросла кількість пожеж, спричинених обстрілами, бомбардуваннями та мінуванням. Сухі умови, спричинені зміною клімату, створюють ідеальні передумови для того, щоб пожежі, викликані бойовими діями (наприклад, лісові), швидко переростали у великі та неконтрольовані, особливо там, де пожежникам небезпечно працювати.

Також авіація в умовах війни суттєво збільшує вуглецевий слід через необхідність облітати закриті зони, що подовжує маршрути та витрати пального. Окрім цивільних змін, військові дії (польоти винищувачів, бомбардувальників) створюють інтенсивні викиди CO₂, сприяючи глобальній зміні клімату та погіршуючи екологічну ситуацію.

Горіння викопного палива перешкоджає досягненню наступних Цілей сталого розвитку:

- ЦСР 13 «Боротьба зі зміною клімату»;
- ЦСР 15 «Збереження екосистем суші»;
- ЦСР 14 «Збереження морських ресурсів».

8.2. Забруднення атмосферного повітря

Основними забруднювачами атмосферного повітря від горіння палива є оксиди азоту (NO_x); оксид сірки (SO_x); чадний газ (CO); тверді частинки; леткі органічні сполуки (ЛОС); поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ).

Оксиди азоту NO та NO₂. Не мають кольору і запаху. Дуже отруйні, діють подразливо на органи дихання. При високих концентраціях викликають кашель, блювоту, головний біль. Загострюють астму, легеневі та серцеві захворювання. Посилюють дію CO. Послаблюють імунітет організму до багатьох захворювань.

У великих містах викиди оксидів азоту від автомобільного транспорту спільно з вуглеводнями утворюють смог – фотохімічний туман.

Знижують урожайність в сільському господарстві, знищують ліси. Руйнують ряд матеріалів самотійно, а також у вигляді кислотних дощів.

Оксиди сірки (SO_x). Насамперед, викидається діоксид сірки SO₂ (сірчистий ангідрид). Це безбарвний газ з різким запахом; вже в малих концентраціях (20-

30 мг/м³) створює неприємні відчуття в роті і подразнює слизові оболонки очей і дихальні шляхи. Поріг запаху становить 3-6 мг/м³. Викликає захворювання дихальних шляхів, легеневі та серцеві захворювання, загострення астми.

У рослинному світі до SO₂ найбільш чутливі хвойні та листяні ліси, так як цей оксид накопичується в хвої і листі. При вмісті в повітрі від 0,23 до 0,32 мг/м³ SO₂ відбувається всихання сосни за 2-3 роки в результаті порушення фотосинтезу і дихання. Аналогічні зміни листяних дерев відбуваються при концентрації SO₂ близько 0,5-1,0 мг/м³.

Сірчистий ангідрид викликає руйнування металів і деяких матеріалів, випадаючи на землю у вигляді кислотних дощів.

Чадний газ (CO) впливає на нервову і серцево-судинну системи, викликає задуху (сполучається з гемоглобіном крові, який стає нездатним переносити кисень до тканин). Оксид вуглецю не має запаху, і це робить його особливо небезпечним. Первинні симптоми (біль в голові) виникають при концентраціях 200-220 мг/м³ при впливі протягом кілька годин. При великих концентраціях CO з'являється відчуття пульсу в скронях, запаморочення.

Нещодавнє відкриття вчених Великобританії підтвердило відоме висловлювання Парацельса, сенс якого – «ліки від отрути відрізняються тільки дозуванням». (мається на увазі одна і та ж речовина). Встановлено, що присутність невеликих кількостей оксиду вуглецю в розчиненому стані підтримує життя органів і знижує ризик їх відторгнення. Розроблено методику лікування серцевих нападів і зменшення ризику відторгнення органів після операцій з трансплантації за допомогою оксиду вуглецю. У присутності цієї речовини швидше відновлюються органи, постраждалі від тривалої відсутності кисню, наприклад після серцевих нападів.

Тверді частинки. Представляють собою високодисперсні частинки пилу, золи і сажі, що виділяються в аерозольному стані в атмосферу. Викликають подразнення верхніх дихальних шляхів, загострення астматичних, легневих і серцево-судинних захворювань.

Знижують сонячне освітлення, стимулюють утворення смогу у великих містах. Особливо небезпечна сажа, так як вона сорбує бенз(а)пірен і стає

канцерогенною.

Слід зазначити, що паливо являє собою небезпеку для навколишнього середовища і людини не тільки внаслідок спалювання та утворення шкідливих речовин. Шкідливий вплив починається вже на стадії його видобутку і транспортування.

Дим – це видимий аерозоль, що утворюється під час неповного горіння палива або інших органічних речовин і складається з суміші твердих частинок, рідких краплин та газоподібних продуктів згоряння, розсіяних у повітрі.

З наукової точки зору, дим – це дисперсна система (аерозоль), у якій:

- дисперсна фаза – мікрочастинки сажі, золи, смол, конденсатів;
- дисперсійне середовище – газова суміш (повітря з продуктами згоряння).

Він утворюється переважно при неповному окисненні вуглеводнів, коли не вистачає кисню або температура горіння недостатня для повного згоряння.

Дим виникає за неповного згоряння палива; недостатньої подачі кисню; низької температури горіння чи горіння складних органічних матеріалів (деревини, пластмас, нафтопродуктів).

При повному згорянні утворюється переважно безбарвна газова суміш без видимого диму.

Зола – це незгорілі мінеральні (неорганічні) домішки палива. Зола утворюється тільки від спалювання твердого палива, і її викиди залежать від вмісту баласту в паливі. Розміри частинок в димі значно менші, ніж у пилу і можуть досягати величин від 5 мкм до менш ніж 0,1 мкм. Частинок таких розмірів утворюють досить стійкі до осідання аерозолі, що поширюються на дуже великі відстані.

Сажа є продуктом неповного згоряння вуглеводневого палива і являє собою вуглець у високодисперсному стані.

Основними джерелами викидів твердих частинок є електростанції, промислові та опалювальні котельні, металургійні і цементні заводи, рудозбагачувальні та вуглезбагачувальні підприємства.

Природними джерелами викидів твердих часток є вулканічні виверження,

пилові бурі, лісові пожежі, випаровування морської солі.

Близько 60 % всіх аерозолів при спалювання вугілля складають тверді частинки, в основному зола і пил. У менших кількостях утворюється сажа і канцерогенні речовини. Викид золи залежить від вмісту мінеральної частини в паливі, конструкції топкового пристрою та ефективності системи уловлювання твердих частинок.

Основним видом твердих частинок при спалюванні рідкого палива є сажа. Її вміст у викидах залежить від конструкції і регулювання пристрою або двигуна, а також від коефіцієнта надлишку повітря. Останній являє собою відношення кількості повітря, що подається на згорання палива, до його стехіометричної кількості. Автомобільний транспорт – основне джерело забруднення твердими частинками у великих містах. Великі підприємства, перераховані вище як основні забруднювачі, зазвичай виведені за межі житлових зон. У міській зоні часто розташовані великі котельні і ТЕЦ, які також є основними джерелами забруднення міст.

Викиди сажі при спалюванні газового палива на кілька порядків нижчі, ніж при спалюванні рідкого палива.

Леткі органічні сполуки (ЛОС). При горінні палива утворюються такі основні групи летких органічних сполук:

- насичені вуглеводні (метан, етан);
- ненасичені вуглеводні (етилен, бутадієн);
- ароматичні вуглеводні (бензен, толуен, ксилени);
- альдегіди (формальдегід, ацетальдегід);
- кетони (ацетон);
- органічні кислоти (мурашина, оцтова);
- поліциклічні ароматичні вуглеводні (бенз(а)пірен).

Отже, ЛОС є важливою складовою продуктів горіння палива та одним із ключових факторів хімічного забруднення атмосфери і формування фотохімічного смогу.

Поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ). З органічних речовин канцерогенною активністю володіють деякі ароматичні та, особливо,

поліциклічні вуглеводні, тобто ті, що складаються з декількох бензольних кілець. З них найбільш небезпечним є бенз(а)пірен (синоніми – бензпірен, 3,4 - бензпірен). Він може утворюватися при піролізі вугілля і вуглеводневого палива при температурах понад 600 °С. Бенз(а)пірен присутній в сажі, в димових газах, вихлопах автомобілів, є продуктом крекінгу нафтових фракцій та отримання коксу. Він найактивніше утворюється при згоранні палива при нестачі повітря. Велика концентрація бенз(а)пірену може утворюватися в установках по спалюванню органічних побутових і виробничих відходів, особливо при їх неповному спалюванні. Бенз(а)пірен міститься також в тютюновому димі.

Бенз(а)пірен в даний час є одним з найбільш поширених і небезпечних в канцерогенній відношенні сполук. Тільки в США щорічно в атмосферу випускається до 1300 т бенз(а)пірену. Тим часом, досить лише 3-5 мг цієї речовини, щоб викликати рак легенів або шкіри людини. Особливістю впливу бенз(а)пірену на організм є тривалий період (до 10 років) між впливом його на організм і виявленням пухлинного процесу.

Потрапляючи в атмосферу, бенз(а)пірен сорбується на поверхні твердих частинок продуктів згорання палива, насамперед на частинках сажі розміром менше 200 мкм, яка також є продуктом неповного згорання. Тому ознакою підвищеної концентрації бенз(а)пірену у вихлопах автомобілів або димових газах котлів є утворення сажі. Частинки такого розміру здатні легко проникати в дихальні шляхи людини.

Суттєвого зниження викиду бенз(а)пірену можна шляхом удосконалювання пальникових пристроїв і встановлення більш сучасних форсунок.

Особливої уваги заслуговують методи струшування поверхні нагріву мазутних котлів від відкладень сажі і золи, в момент якого в атмосферу надходять залпові викиди бенз(а)пірену. Для запобігання цих викидів повинні використовуватися спеціальні системи очищення поверхонь нагріву.

Вміст бенз(а)пірену в димових газах котлів в значній мірі залежить від виду палива, що спалюється. Найменша кількість утворюється при спалюванні газу. Наприклад, при спалюванні природного газу вміст бенз(а)пірену в димових газах

котлів досягає 1,2-5мкг/100м³. Паровий котел електростанції продуктивністю 1000 т пари на годину викидає близько 0,05 г/год бенз(а)пірену.

При спалюванні мазуту ця величина в 5-10 разів вища, а вугільного пилу – в 20-50 разів вища.

Особливо високі концентрації бенз(а)пірену спостерігаються в районі розміщення металургійних, коксохімічних і нафтопереробних підприємств. При дуже поганій організації горіння концентрація бенз(а)пірену може досягати колосальних величин. Наприклад, при опаленні прокатних печей коксовим газом були відзначені концентрації бенз(а)пірену в димових газах до 880 мкг/м³. Звичайна концентрація бенз(а)пірену в коксохімічних і агломераційних виробництвах становить 80-220мкг/100м³.

Забруднення атмосферного повітря має серйозні екологічні та соціальні наслідки: сприяє формуванню смогу в містах, що призводить до погіршення видимості та різноманітних захворювань мешканців (хронічні захворювання дихальних шляхів, серцево-судинні патології, підвищена смертність, алергічні реакції), а також до утворення кислотних дощів та деградації рослинності.

Таким чином, горіння палива прямо суперечить ЦСР 3 «Міцне здоров'я і благополуччя» та ЦСР 11 «Сталий розвиток міст і громад».

8.3. Кислотні дощі та деградація екосистем

Як вже зазначалося вище в характеристиці шкідливого впливу оксидів сірки, вони викликають легеневі та серцеві захворювання, а також надають пригнічуючий вплив на рослинність. Але не менш шкідливий вплив мають кислотні дощі. До них відносяться атмосферні опади (дощ, сніг), які мають підвищену кислотність через розчинення в них кислот. Насамперед, це H₂SO₄, HNO₂, HNO₃ і меншою мірою H₂SO₃ і HCl. У Північній Америці на частку сірчаної кислоти припадає приблизно 65 %, на частку соляної кислоти – 5 % і на частку азотної і азотистої кислот припадає приблизно порівну інша частина кислотних дощів.

Кислоти утворюються при взаємодії оксидів сірки та азоту з атмосферною вологою. Зазвичай атмосферні незабруднені опади мають рН = 5,65 (слабо кисле

середовище через розчинений діоксид вуглецю). На значних територіях США, Канади і Заході Європи середньорічні значення рН коливаються в районі 4,0-4,5.

Від випадання кислотних дощів страждає рослинність, особливо хвойні. Відбувається дефоліація (скидання) хвої і листя. Потрапляючи в водойми, кислі дощі викликають загибель риби, молюсків, бактерій, водоростей.

У Північній Європі область випадання сильноокислих дощів охоплює практично всі прибережні райони Північного і Балтійського морів – територію Нідерландів і Данії, північ Німеччини та Польщі, південні райони Норвегії та Швеції.

Кислотні дощі чинять несприятливий вплив на ґрунт. Відбувається порушення природного для природи співвідношення утримуючих елементів в обмінній і водорозчинній формі. Деякі елементи, такі як алюміній, марганець, залізо і цинк в кислому середовищі більше переходять в водорозчинний стан, а деякі через зв'язування сірчаною кислотою, навпаки, переходять в малорозчинну форму, і виявляються менш доступними, як, наприклад, кальцій, який зв'язується в CaSO_4 . У Скандинавії через дуже тонкий ґрунтовий шар ґрунт не здатен забезпечити високу опірність закисленню від кислих дощів.

Збільшення кислотності ґрунту знижує кількість бактеріальних клітин і порушує налагоджений природою конвеєр розкладання мертвого органічного матеріалу і відновлення природної родючості ґрунтів.

За розрахунками, локальні втрати врожаю можуть становити 5-20% для чутливих культур (пшениця, кукурудза, овочі) в умовах тривалого кислотного навантаження (типово для індустріальних регіонів Європи).

У районах із сильним забрудненням у минулі десятиліття фіксувалися ще більші зниження врожайності, інколи значні для зернових і фруктових дерев.

Крім того, кислі дощі руйнують споруди з мармуру та бетону, пам'ятники, скульптури та металоконструкції. Наприклад, в промислових районах сталь кородує в 10 разів, а алюміній в 100 разів швидше, ніж у сільській місцевості.

В умовах повномасштабної війни в Україні проблема кислотних дощів набула нових специфічних рис. До традиційних джерел (енергетика, промисловість, транспорт) додалися військові фактори: пожежі на нафтобазах,

руйнування промислових об'єктів, вибухи боєприпасів, спалювання палива військовою технікою та масові лісові пожежі. Це призвело до зростання викидів оксидів сірки та азоту – основних попередників кислотних опадів, а це, в свою чергу, призводить до закислення ґрунтів і водойм, деградації лісів, руйнування інфраструктури та погіршення здоров'я населення. Проблема має довгостроковий екологічний характер і потребує післявоєнного моніторингу та відновлення довкілля.

Кислотні дощі та деградація екосистем підриває досягнення ЦСР 15 «Захист екосистем суші» та ЦСР 2 «Подолання голоду» (через зниження врожайності).

8.4. Забруднення водних ресурсів, втрата біорізноманіття та вторинні екологічні ефекти

Горіння палива призводить до випадіння токсичних аерозолів, накопичення важких металів (Hg, Pb, Cd), потрапляння нафтопродуктів у водойми.

Наслідками забруднення водних ресурсів є евтрофікація водойм (процес надмірного збагачення водойм поживними речовинами (передусім сполуками азоту та фосфору), що призводить до інтенсивного розвитку водоростей і вищої водної рослинності та порушення природної рівноваги водних екосистем), загибель водних організмів, зниження рН води, погіршення якості питної води, токсикація водних харчових ланцюгів.

Особливо небезпечні пожежі на нафтобазах і руйнування нафтопроводів. А саме ці пожежі дуже часто мають місце в умовах війни.

Очевидно, що ЦСР 6 «Чиста вода та належні санітарні умови» при забрудненні водних ресурсів порушується.

Горіння викопного палива означає інтенсивне використання невідновлюваних ресурсів, зростання обсягів видобутку, руйнування ландшафтів і ґрунтів.

Це призводить до деградації земель, ерозії ґрунтів, порушення геологічної рівноваги, накопичення відходів енергетики (зола, шлаки), що, в свою чергу,

ускладнює реалізацію ЦСР 12 «Відповідальне споживання та виробництво».

Зміна клімату і забруднення, спричинені горінням палива, ведуть до зміни природних ареалів видів, руйнування середовищ їх існування, масового вимирання видів, порушення трофічних ланцюгів.

Отже, в результаті горіння палива порушується дотримання ЦСР14 «Життя під водою» та ЦСР15 «Життя на суходолі».

Крім того, горіння палива у військовій техніці, на промислових об'єктах або під час пожеж спричиняє:

- локальні екологічні катастрофи;
- викиди токсичних продуктів горіння;
- довготривале забруднення ґрунтів;
- накопичення діоксинів і фуранів.

Ці процеси мають кумулятивний ефект і порушують екологічну рівновагу на десятиліття.

Таким чином, з точки зору Цілей сталого розвитку, горіння палива є однією з ключових глобальних екологічних проблем, що одночасно впливає на кліматичну стабільність, здоров'я людей, стан водних і наземних екосистем та раціональне використання ресурсів. Його наслідки мають довготривалий, транскордонний і кумулятивний характер, що робить перехід до чистої енергетики, енергоефективності та низьковуглецевих технологій критично необхідною умовою досягнення більшості ЦСР.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ:

Основні законодавчі та нормативно-правові акти

1. Кодекс цивільного захисту України.
2. НАПБ А.01.001-2014. Правила пожежної безпеки України.
3. ДБН В.1.1-7:2016. Пожежна безпека об'єктів будівництва.
4. ДБН В.1.2-7:2016. Основні вимоги до будівель та споруд. Пожежна безпека.
5. ДБН В.2.5-56:2014. Системи протипожежного захисту.
6. ДСТУ 2272:2006 «Пожежна безпека. Терміни та визначення основних понять».
7. ДСТУ EN 2:2014 Класифікація пожеж (EN 2:1992; EN 2:1992/A1:2004, IDT).

Основна література

1. Теорія процесів горіння, вибуху та пожежогасіння: практикум / Д.Г. Трегубов, О. В. Тарахно, Н. В. Мінська, Ю. К. Гапон.– Х.: НУЦЗ України, 2024. – 422 с.
2. Oleksii Shcherbak, Valentyna Loboichenko, Taras Skorobahatko, Roman Shevchenko, Aleksander Levterov, Aleksander Levterov, Valerii Khrystych, Valentyna Fedorchuk-Moroz, Serhiy Bondarenko. Study of Organic Carbon-Containing Additives to Water Used in Fire Fighting, in Terms of Their Environmental Friendliness. Fire Technology. (2024). / URL: <https://doi.org/10.1007/s10694-024-01599-5>
3. Chepiga, D., Podkopaiev, S., Shashenko, O., Skobenko, O., Demchenko, O., Podkopayev, Y., Fedorchuk-Moroz, V., Matsuk, Z. & Shymchuk, O. (2024). DETERMINATION OF THE STABILITY OF ROLLING STRAINS OF STEEP LAYERS DURING THE UNLOADING OF A COAL-CARBON MASSIVE. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 6, (1(132)), 41-49. DOI: 10.15587/1729-4061.2024.314842
4. Chepiga, D., Polii, D., Podkopaiev, S., Bachurin, L., Bielikov, A., Slashchov, I., Podkopayev, Y., Visyn, O., Fedorchuk-Moroz, V. (2025). Evaluating the stiffness

of a cast strip for protecting a preparatory mine working. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2 (1 (134)), 40–50. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2025.324548> / URL: <https://journals.uran.ua/eejet/issue/view/19207>

5. Valentyna Loboichenko, Grzegorz Wilk-Jakubowski, Lukasz Pawlik, Jacek Lukasz Wilk-Jakubowski, Roman Shevchenko, Olha Shevchenko, Radoslaw Harabin, Artur Kuchcinski, Valentyna Fedorchuk-Moroz, Anastasiia Khmyrova, Ivan Rushchak. Review of Advances in Fire Extinguishing Based on Computer Vision Applications: Methods, Challenges, and Future Directions (2025). Sensors. 2025, 25(20), 6399 (Q1, WoS) / URL: <https://doi.org/10.3390/s25206399>

6. Павлюк Ю.Е., Ференц Н.О., Федорчук-Мороз В.І. Оцінка вибухопожежної небезпеки приміщень та зовнішніх установок з кисневими апаратами (2026). Вісті Донецького гірничого інституту. №1(58), 2026. С. 169-176. / URL: https://jdmi.donntu.edu.ua/wp-content/uploads/2026/05/16_ferencz.pdf.

7. Кружилко, О.Є., Чеберячко, Ю.І., Каракай, М. С., Вамболь, В.В., Федорчук-Мороз, В. І. (2025). Застосування експертних методів для планування заходів з охорони праці. Проблеми охорони праці в Україні, 41(3–4), 8–14. / URL: <https://journal-nndipbor.com/index.php/journal/article/view/132/124>.

8. Федорчук-Мороз В.І. Певні аспекти водної безпеки за умов воєнного стану // Тези доповідей міжнародної науково-методичної конференції «Захист населення, територій та об'єктів критичної інфраструктури – освіта, наука, практика»: НАУ, Київ, Україна, Лечче, Італія, 23 - 24 травня 2024 року – С. 31. <https://er.nau.edu.ua/handle/NAU/14893>

9. Цвіль, Т.О. (науковий керівник – Федорчук-Мороз, В.І.) Безпека людини через призму екологічної безпеки України в умовах війни. Безпека життєдіяльності в ХХІ столітті: тез. допов. ХІХ Всеукраїнської студентської науково-практичної конференції (27-28 квітня 2023) / Заг. ред. А. С. Беліков. Дніпро: ПДАБА, 2023. С.52-54. <https://pgasa.dp.ua/wp-content/uploads/2023/05/Zbirka-tez-stud.konf.BZHD-28.04.2023-PDABA.pdf>

10. Ризики воєнного часу: вплив на науку, технології, інновації та перспективи сталого розвитку в Україні: монографія / Т.В. Писаренко,

Т.К. Кваша, Л.А. Мусіна та ін. – К.: УкрІНТЕІ, 2024. – 174 с. URL: <http://www.uinpei.kiev.ua/sites/default/files/risiks-wartime.pdf>

11. Вплив російської війни в Україні на клімат. Проміжна оцінка викидів парникових газів. URL: <https://ecoaction.org.ua/wp-content/uploads/2023/02/vplyv-ros-viyny-na-klimat-promizh-otsinka-parn-haziv.pdf>

12. Полукаров Ю.О., Качинська Н.Ф., Полукаров О.І., Землянська О.В., Мітюк Л.О. Вплив повномасштабної війни в Україні на довкілля: оцінка екологічних збитків. URL: <https://environmentalscience.com.ua/uk/journals/tom-15-1-2024/vpliv-povnomasshtabnoyi-viyni-v-ukrayini-na-dovkillya-otsinka-ekologichnikh-zbitkiv>

13. Кліматичні наслідки вторгнення в Україну. Викиди парникових газів. URL: <https://uwecworkgroup.info/uk/climate-consequences-of-the-full-scale-invasion-of-ukraine-greenhouse-gas-emissions/>

ТЗЗ Теорія горіння та вибуху [Текст]: конспект лекцій для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти освітньої програми «Цивільна безпека» галузі знань 26 (К) – Цивільна безпека (Безпека та оборона) спеціальності 263 (К10) – Цивільна безпека денної та заочної форм навчання/ уклад. В.І. Федорчук-Мороз – Луцьк: ЛНТУ, 2026. – 96 с.

Комп'ютерний набір

В.І. Федорчук-Мороз

Редактор

В.І. Федорчук-Мороз

П

Формат 60x84/16. Папір офс. Гарнітура Таймс.

Ум. друк. арк. 6,0. Обл.-вид. арк. 4,8.

Тираж 50 прим.

у

Відділ іміджу та промоції
Луцького національного технічного університету
43018, м. Луцьк, вул. Львівська, 75
Друк – Відділ іміджу та промоції ЛНТУ