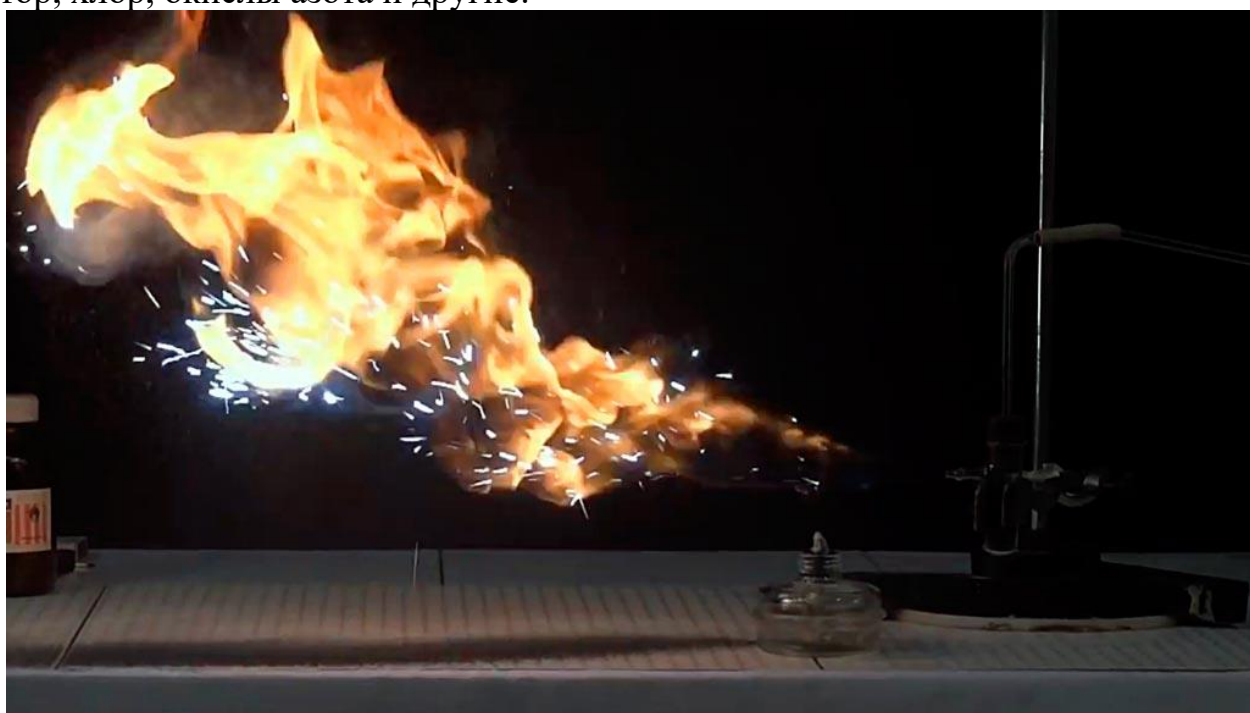


## Горение

Что такое горение

*Горение* – это совокупность одновременно протекающих физических процессов (плавление, испарение, ионизация) и химических реакций окисления горючего вещества и материала, сопровождающиеся, как правило, световым и тепловым излучением и выделением дыма. В основе горения лежит взаимодействие горючего вещества с окислителем, преимущественно с кислородом воздуха.

Однако горения может осуществляться без доступа воздуха (кислорода), если в состав горючей массы (среды) входит окислитель в виде примеси или составной части молекулы. В производственных условиях или ракетной технике горения может осуществляться в атмосфере таких окисляющих газов, как фтор, хлор, окислы азота и другие.



Процесс горения

Некоторые вещества (порошкообразные титан и цирконий) способны гореть в атмосфере азота, двуокиси углерода, не относящимся к традиционным окислителям.

### *Виды горения*

В зависимости от способа подвода окислителя различают:

- диффузионное горение, когда реагенты (горючее и окислитель) перед началом горения не были перемешаны, а их смешение происходит в процессе горения за счет диффузии;
- гомогенное горение, когда реагенты перед началом горения были перемешаны без поверхности раздела фаз;
- гетерогенное горение, когда реагенты находятся в разных агрегатах состояния (твердое + газ, твердое + жидкость) или между ними имеется поверхность раздела (твердое + твердое,

несмешивающиеся жидкость + жидкость). Гетерогенное горение часто относят к диффузионному горению.

- горение, скорость которого лимитирована скоростью химической реакции, называют кинетическим горением. Так как скорость химического взаимодействия, как правило, выше скорости диффузии, кинетическое горение протекает с максимальной для данной системы скоростью (дефлаграция, детонация).

При пожаре отмечается смешанный тип горения. В зависимости от скорости горение может быть медленным (тление), нормальным (дефлаграция) и взрывообразным (взрыв), переходящим в детонационное (детонация).

По внешнему проявлению горение может быть пламенным или беспламенным.

Беспламенное горение может возникнуть в результате дефицита окислителя (тление) или при низком давлении насыщенных паров горючего вещества (горение тугоплавких металлов и кокса).

По механизму развития горение может быть тепловым, при котором причиной самоускорения реакций окисления является повышение температуры, и автокаталитическим (цепным), когда ускорение процесса достигается накоплением промежуточных катализирующих продуктов (активных центров). Автокаталитическое горение осуществляется при сравнительно низких температурах. При достижении определенных концентраций промежуточных каталитических продуктов автокаталитическое горение может переходить в тепловое. При этом температура горения резко возрастает.

Горение может возникать и развиваться спонтанно, стихийно (пожар), но может быть специально организованным, целесообразным: энергетическое горение (в целях получения тепловой или электрической энергии) и технологическое горение (доменный процесс, металлотермия, синтез тугоплавких неорганических соединений и т.д.).

#### *Характеристики горения*

Горение характеризуется такими величинами, как: температура, скорость, полнота, состав продуктов. Располагая данными о механизме горения и его характерных особенностях, можно увеличивать скорость и температуру горения (промотирование горения) или снижать их вплоть до прекращения горения (ингибирование горения).

### **Пламя**

*Пламя* – это газообразная среда, в которой происходит взаимодействие горючего и окислителя, выделяется тепло и развиваются высокие температуры.

#### *Классификация*

Пламя классифицируют по:

- агрегатному состоянию горючих веществ: пламя газообразных, жидких, твердых и аэродисперсных реагентов;

- излучению: светящиеся, окрашенные, бесцветные;
- состоянию среды горючее-окислитель: диффузионные, предварительно перемешанных сред;
- характеру перемещения реакционной среды: ламинарные, турбулентные, пульсирующие;
- температуре: холодные, низкотемпературные, высокотемпературные;
- скорости распространения: медленные, быстрые;
- высоте: короткие, длинные;
- визуальному восприятию: коптящие, прозрачные, цветные.

### *Зоны*

В ламинарном диффузионном пламени можно выделить 3 зоны (оболочки).

Внутри конуса пламени имеются:

- темная зона (300-350 °С), где горение не происходит из-за недостатка окислителя;
- светящаяся зона, где происходит термическое разложение горючего и частичное его сгорание (500-800 °С);
- едва светящаяся зона, которая характеризуется окончательным сгоранием продуктов разложения горючего и максимальной температурой (900-1500 °С).

### *Температура*

Температура пламени зависит от природы горючего вещества и интенсивности подвода окислителя. Например:

- Температура воспламенения для большинства твёрдых материалов – 300 °С.
- Температура пламени в горящей сигарете – 250-300 °С.
- Температура пламени спички 750-1400 °С; при этом 300 °С – температура воспламенения дерева, а температура горения дерева равняется примерно 800–1000 °С.
- Температура горения пропан-бутана – 800-1970 °С.
- Температура пламени керосина – 800 °С, в среде чистого кислорода – 2000 °С.
- Температура горения бензина – 1300-1400 °С.
- Температура пламени спирта не превышает 900 °С.
- Температура горения магния – 2200 °С; значительная часть излучения в УФ-диапазоне.

Наиболее высокие известные температуры горения:

- дицианоацетилен  $C_4N_2$  5260 K (4990 °С) в кислороде и до 6000 K (5730 °С) в озоне;
- дициан  $(CN)_2$  4525 °С в кислороде.

Так как вода обладает очень большой теплоёмкостью, отсутствие водорода в горючем исключает потери тепла на образование воды и позволяет развить большую температуру.

### *Скорость распространения*

Распространение пламени по предварительно перемешанной среде (невозмущенной), происходит от каждой точки фронта пламени по нормали к поверхности пламени. Величина такой нормальной скорости распространения пламени (далее – НСРП) является основной характеристикой горючей среды. Она представляет собой минимальную возможную скорость пламени. Значения НСРП отличаются у различных горючих смесей – от 0,03 до 15 м/с.

Распространение пламени по реально существующим газоздушным смесям всегда осложнено внешними возмущающими воздействиями, обусловленными силами тяжести, конвективными потоками, трением и т.д. Поэтому реальные скорости распространения пламени всегда отличаются от нормальных. В зависимости от характера горения скорости распространения пламени имеют следующие диапазоны величин при:

- дефлаграционном горении – до 100 м/с;
- взрывном горении – от 300 до 1000 м/с;
- детонационном горении – свыше 1000 м/с.

### *Цвет*

Цвет пламени определяется излучением электронных переходов (например, тепловым излучением) различных возбужденных (как заряженных, так и незаряженных) частиц, образующихся в результате химической реакции между молекулами горючего и кислородом воздуха, а также в результате термической диссоциации. В частности, при горении углеродного горючего в воздухе, синяя часть цвета пламени обусловлена излучением частиц  $CN_{\pm n}$ , красно-оранжевая — излучением частиц  $C2_{\pm n}$  и микрочастиц сажи. Излучение прочих образующихся в процессе горения частиц ( $CH_{\pm n}$ ,  $H2O_{\pm n}$ ,  $HO_{\pm n}$ ,  $CO2_{\pm n}$ ,  $CO_{\pm n}$ ) и основных газов ( $N2$ ,  $O2$ ,  $Ar$ ) лежит в невидимой для человеческого глаза УФ и ИК части спектра. Кроме того, на окраску пламени сильно влияет присутствие в самом топливе, деталях конструкции горелок, сопел и так далее соединений различных металлов, в первую очередь натрия. В видимой части спектра излучение натрия крайне интенсивно и ответственно за оранжево-желтый цвет пламени, при этом излучение чуть менее распространенного калия оказывается на его фоне практически неразличимым (поскольку большинство организмов имеют в составе клеток  $K^+/Na^+$  каналы, то в углеродном горючем растительного или животного происхождения на 3 атома натрия приходится в среднем 2 атома калия).

### **Тление**

*Тление* – это гетерогенное горение твердых материалов в условиях пожара с образованием после протекания процесса их пиролиза твердой карбонизированной фазы с догоранием в газовой среде продуктов ее окисления. Материалы, склонные к Т., обладают высокой и специфической пожарной опасностью. Процесс их горения вначале имеет скрытый период, когда появившийся очаг обнаружить трудно, а иногда невозможно. Однако по прошествии некоторого времени при изменении обстановки, связанной с изменением концентрации кислорода, давления, размеров очага пожара, Т.

может перейти к интенсивному пламенному горению, быстро распространяющемуся по поверхности твердых горючих материалов.

К Т. склонны, как правило, органические пористые и материалы в измельченном состоянии. К ним, в частности, относятся материалы растительного происхождения, а также угли (особенно бурые), многие строительные материалы (прежде всего изоляционные) и др. Высокой склонностью к Т. обладают целлюлозные материалы (древесина, хлопок), имеющие кислород в своем составе. Плавающие материалы, в том числе пористые, как правило, не проявляют способность к тлению.

Различают два процесса Т.: на поверхности материала и в слое под ней; в полости внутри массива мелкодисперсного газопроницаемого материала. Из практики пожаротушения известно, что тлеющие материалы трудно поддаются тушению. Наиболее трудно поддаются тушению очаги внутри массива мелкодисперсного газопроницаемого материала. Это связано с тем, что такие материалы горят при низкой концентрации кислорода в окружающей среде. Распространению фронта Т. внутри массива способствует совокупность кислорода газовой среды, присутствующей в порах мелкодисперсного материала, и кислорода, находящегося в связанном состоянии в молекулах тлеющего материала. Например, масса кислорода, находящегося в молекулах целлюлозы, составляет до 50% от всей массы материала и, по расчетам, может обеспечить сгорание всего исходного материала. Однако реально без кислорода, находящегося в газовой среде между частицами материала в небольшом относительном количестве (доли процента от суммарного количества, находящегося во всей массе материала), устойчивого Т. в массиве материала не наблюдается. Если в окислительной газовой среде или в газовой среде, перемешанной с огнетушащим газовым составом, кислорода меньше, чем значение минимального взрывоопасного содержания кислорода (МВСК) наиболее горючего газового компонента, образующегося при пиролизе материала ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6O$  и др.), то экзотермических реакций между окислителем окислительной газовой среды и продуктами пиролиза не протекает. В этом режиме очаг Т. прекращается из-за теплопотерь во внешнюю холодную массу, окружающую очаг Т., так как отсутствует зона, термостатирующая очаг. Если, наоборот, экзотермические реакции вокруг очага Т. протекают, то процесс тления продолжается, так как тепловыделяющая и поэтому нагретая зона препятствует теплопотерям из зоны Т. Исходя из этого, можно подбирать режимы подачи огнетушащих газовых составов по показаниям газового анализа продуктов пиролиза материалов.

Наиболее эффективными средствами для тушения тлеющих материалов являются: вода с добавками смачивателей и специальные газовые огнетушащие вещества (составы). При тушении очага Т. объемным способом наиболее эффективным является использование многокомпонентных составов с плотностью, близкой к плотности воздуха, имеющих более высокие показатели теплопроводности, теплоемкости и диффузии. Предпочтительным является использование газовых составов, в которых присутствует гелий,

существенно снижающий время  $T$ . Для эффективного тушения «тлеющего» пожара в помещении необходимо за счет подачи огнетушащего состава снизить концентрацию кислорода до значения МВСК наиболее горючего компонента продуктов пиролиза с учетом коэффициента запаса, равного 0,95, и удержать указанный уровень не менее 1200 с. Время подачи нормативной массы огнетушащего состава для тушения «тлеющего» пожара должно составлять не менее 300 с.

После ликвидации пожара возможно повторное возгорание тлеющих материалов.

### **Продукты горения (сгорания)**

*Продукты горения* – это вещества (газообразные, жидкие или твердые вещества) и соединения, образующиеся в результате сложного физико-химического процесса горения веществ (материалов).

Под продуктами горения чаще всего понимают дым, токсичные продукты горения, сажу и другие.



Продукты горения сухой травы

Знание свойств и количества продуктов горения необходимо для расчета теплоты сгорания, температуры горения и других показателей, используемых для оценки пожаровзрывоопасности веществ (материалов), объектов с наличием этих веществ (материалов).

#### *Состав*

Состав их зависит от состава горящего вещества и условий его горения. В условиях пожара чаще всего горят органические вещества (древесина, ткани, бензин, керосин, резина и др.), в состав которых входят главным

образом углерод, водород, кислород и азот. При горении их в достаточном количестве воздуха и при высокой температуре образуются продукты полного сгорания:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ . При горении в недостаточном количестве воздуха или при низкой температуре кроме продуктов полного сгорания образуются продукты неполного сгорания:  $\text{CO}$ ,  $\text{C}$  (сажа).

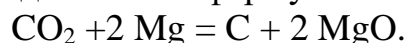
Продукты сгорания называют влажными, если при расчете их состава учитывают содержание паров воды, и сухими, если содержание паров воды не входит в расчетные формулы.

Реже во время пожара горят неорганические вещества, такие как сера, фосфор, натрий, калий, кальций, алюминий, титан, магний и др. Продуктами сгорания их в большинстве случаев являются твердые вещества, например  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ . Образуются они в дисперсном состоянии, поэтому поднимаются в воздух в виде плотного дыма. Продукты сгорания алюминия, титана и других металлов в процессе горения находятся в расплавленном состоянии.

При неполном сгорании органических веществ в условиях низких температур и недостатка воздуха образуются более разнообразные продукты – окись углерода, спирты, кетоны, альдегиды, кислоты и другие сложные химические соединения. Они получаются при частичном окислении как самого горючего, так и продуктов его сухой перегонки (пиролиза). Эти продукты образуют едкий и ядовитый дым. Кроме того, продукты неполного горения сами способны гореть и образовывать с воздухом взрывчатые смеси. Такие взрывы бывают при тушении пожаров в подвалах, сушилках и в закрытых помещениях с большим количеством горючего материала. Рассмотрим кратко свойства основных продуктов горения.

#### *Углекислый газ*

Углекислый газ или двуокись углерода ( $\text{CO}_2$ ) – продукт полного горения углерода. Не имеет запаха и цвета. Плотность его по отношению к воздуху равна 1,52. Плотность углекислого газа при температуре  $T = 0\text{ }^\circ\text{C}$  и при нормальном давлении  $p = 760$  миллиметров ртутного столба (мм Hg) равна 1,96 кг/м<sup>3</sup> (плотность воздуха при этих же условиях равна  $\rho = 1,29$  кг/м<sup>3</sup>). Углекислый газ хорошо растворим в воде (при  $T = 15\text{ }^\circ\text{C}$  в одном литре воды растворяется один литр газа). Углекислый газ не поддерживает горение веществ, за исключением щелочных и щелочно-земельных металлов. Горение магния, например, происходит в атмосфере углекислого газа по уравнению:



Токсичность углекислого газа незначительна. Концентрация углекислого газа в воздухе 1,5 % безвредна для человека длительное время. При концентрации углекислого газа в воздухе, превышающей 3-4,5 %, нахождение в помещении и вдыхание газа в течение получаса опасно для жизни. При температуре  $T = 0\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении  $p = 3,6$  МПа углекислый газ переходит в жидкое состояние. Температура кипения жидкой углекислоты составляет  $T = -78\text{ }^\circ\text{C}$ . При быстром испарении жидкой углекислоты газ охлаждается и переходит в твердое состояние. Как в жидком, так и твердом состоянии, капли и порошки углекислоты применяются для тушения пожаров.

### *Оксид углерода*

Оксид углерода или угарный газ (CO) – продукт неполного сгорания углерода. Этот газ не имеет запаха и цвета, поэтому особо опасен. Относительная плотность равна 0,97. Плотность угарного газа при  $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $p = 760\text{ мм Hg}$  составляет 1,25 кг/м<sup>3</sup>. Этот газ легче воздуха и скапливается в верхней части помещения при пожарах. В воде оксид углерода почти не растворяется. Способен гореть и с воздухом образует взрывчатые смеси. Угарный газ при горении дает пламя синего цвета. Угарный газ является очень токсичным. Вдыхание воздуха с концентрацией угарного газа 0,4 % смертельно для человека. Стандартные противогазы от угарного газа не защищают, поэтому при пожарах применяются специальные фильтры или кислородные изолирующие приборы.

### *Вода*

Всем известная вода – H<sub>2</sub>O – также выделяется во время горения в виде газа – как пар. Вода является продуктом горения газа метана – CH<sub>4</sub>. Вообще, вода и углекислота в основном выделяются при полном сгорании всех органических веществ.

### *Цианистый водород*

Цианистый калий – сильнейший яд – соль синильной кислоты, также известной как цианистый водород – HCN. Это бесцветная жидкость, но очень летучая (легко переходящая в газообразное состояние). То есть при горении она тоже будет выделяться в атмосферу в виде газа. Синильная кислота очень ядовита, даже небольшая – 0,01 процент – концентрация в воздухе приводит к летальному исходу. Отличительной чертой кислоты является характерный запах горького миндаля. Но синильной кислоте присуща одна «изюминка» – отравиться ей можно, не только вдыхая непосредственно органами дыхания, но и через кожу. Так что защититься только средствами индивидуальной защиты органов дыхания и зрения не получится.

### *Акролеин*

Пропеналь, акролеин, акриальдегид – все это названия одного вещества, ненасыщенного альдегида акриловой кислоты: CH<sub>2</sub>=CH-CHO. Этот альдегид тоже является сильно летучей жидкостью. Акролеин бесцветен, с резким запахом, очень ядовит. При попадании жидкости или ее паров на слизистые, особенно в глаза, вызывает сильное раздражение. Пропеналь является высокореакционным соединением, и это объясняет его высокую токсичность.

### *Формальдегид*

Подобно акролеину, формальдегид принадлежит к классу альдегидов и является альдегидом муравьиной кислоты. Также это соединение известно как метаналь. Это токсичный, бесцветный газ с резким запахом.

### *Азотсодержащие вещества*

Чаще всего во время горения веществ, содержащих азот, выделяется чистый азот – N<sub>2</sub>. Этот газ и так содержится в атмосфере в большом количестве. Азот может быть примером продукта горения аминов. Но при термическом разложении, к примеру, солей аммония, а в некоторых случаях и



при самом горении, в атмосферу выбрасываются и его оксиды, со степенью окисления азота в них плюс один, два, три, четыре, пять. Оксиды – газы, имеют бурый цвет и чрезвычайно токсичны.

#### *Сернистый газ*

Сернистый газ ( $\text{SO}_2$ ) – продукт горения серы и сернистых соединений. Бесцветный газ с характерным резким запахом. Относительная плотность сернистого газа равна 2,25. Плотность этого газа при  $T = 0\text{ }^\circ\text{C}$  и  $p = 760\text{ мм Hg}$  составляет 2,9 кг/м<sup>3</sup>, то есть он намного тяжелее воздуха. Сернистый газ хорошо растворяется в воде, например, при температуре  $T = 0\text{ }^\circ\text{C}$  в одном литре воды растворяется восемьдесят литров  $\text{SO}_2$ , а при  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$  – сорок литров. Сернистый газ горение не поддерживает. Действует раздражающим образом на слизистые оболочки дыхательных путей, вследствие чего является очень токсичным.

#### *Дым*

При горении многих веществ, кроме рассмотренных выше продуктов сгорания выделяется дым – дисперсная система, состоящая из мельчайших твердых частиц, находящихся во взвешенном состоянии в каком-либо газе. Диаметр частиц дыма составляет от  $10^{-4}$  до  $10^{-6}$  см (от 1 до 0,01 мкм). Отметим, что 1 мкм (микрон) равен  $10^{-6}$  м или  $10^{-4}$  см. Более крупные твердые частицы, образующиеся при горении, быстро оседают в виде копоти и сажи. При горении органических веществ дым содержит твердые частицы сажи, взвешенные в  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{SO}_2$  и других газах. В зависимости от состава и условий горения вещества получаются различные по составу и по цвету дымы. При горении дерева, например, образуется серовато-черный дым, ткани – бурый дым, нефтепродуктов – черный дым, фосфора – белый дым, бумаги, соломы – беловато-желтый дым.

В составе дыма, образующегося на пожарах при горении органических веществ, кроме продуктов полного и неполного сгорания, содержатся продукты термоокислительного разложения горючих веществ. Образуются они при нагреве еще негорящих горючих веществ, находящихся в среде воздуха или дыма, содержащего кислород. Обычно это происходит перед факелом пламени или в верхних частях помещений, где находятся нагретые продукты сгорания.

Состав продуктов термоокислительного разложения зависит от природы горючих веществ, температуры и условий контакта с окислителем. Так, исследования показывают, что при термоокислительном разложении горючих веществ, в молекулах которых содержатся гидроксильные группы, всегда образуется вода. Если в составе горючих веществ находятся углерод, водород и кислород, продуктами термоокислительного разложения чаще всего являются углеводороды, спирты, альдегиды, кетоны и органические кислоты. Если в составе горючих веществ, кроме перечисленных элементов, есть хлор или азот, то в дыме находятся также хлористый и цианистый водород, оксиды азота и другие соединения. Так, в дыме при горении капрона содержится цианистый водород, при горении линолеума «Релин» – сероводород, диоксид серы, при горении органического стекла – оксиды азота. Продукты неполного

сгорания и термоокислительного разложения в большинстве случаев являются токсичными веществами, поэтому тушение пожаров в помещениях производят только в кислородных изолирующих противогазах.

*Пепел, зола, копоть, сажа, уголь*

*Копоть, или сажа* – остатки углерода, который не вступил в реакцию, по разным причинам. Сажу называют также амфотерным углеродом. Зола, или пепел – мелкие частицы неорганических солей, не сгоревших или не разложившихся при температуре горения. При выгорании топлива эти микросоединения переходят во взвешенное состояние или скапливаются внизу. А уголь – это продукт неполного сгорания дерева, то есть не сгоревшие его остатки, но при этом еще способные гореть. Конечно, это далеко не все соединения, которые выделяются при сгорании тех или иных веществ. Перечислить их всех нереально, да и не нужно, потому что другие вещества выделяются в ничтожно малых количествах, и только при окислении определенных соединений.

*Классификация*

Большинство продуктов горения являются отравляющими веществами. Поэтому, говоря об их классификации, будет правильным ознакомить вас со следующим термином:

Классификация опасности веществ по степени воздействия на организм – это установление (ранжирование) уровней опасности веществ по их поражающему и повреждающему воздействию на организм человека и (или) животного. Более подробно о данной классификации читайте в материале по ссылке >>

Также ознакомьтесь с познавательным материалом по теме:

*Токсичность продуктов горения*

Показатель токсичности продуктов горения

*Формулы для расчета объема*

Вид формулы для расчета объема продуктов полного сгорания при теоретически необходимом количестве воздуха зависит от состава горючего вещества.

*Индивидуальное химическое соединение*

В этом случае расчет ведут, исходя из уравнения реакции горения. Объем влажных продуктов сгорания единицы массы (кг) горючего вещества при нормальных условиях рассчитывают по формуле:

$$V_{\text{п.с.}} = \frac{(m_{\text{CO}_2} + m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{N}_2}) \cdot 22,4}{m_{\text{гор}} \cdot M}$$

где:

$V_{\text{п.с.}}$  – объем влажных продуктов сгорания, м<sup>3</sup>/кг; – число киломолей диоксида углерода, паров воды, азота и горючего вещества в уравнении реакции горения;  $M$  – масса горючего вещества, численно равная молекулярной массе, кг.

Например, чтобы определить объем сухих продуктов сгорания 1 кг ацетона при нормальных условиях, составляем уравнение реакции горения ацетона в воздухе:



Определяем объем сухих продуктов сгорания ацетона:

$$V_{\text{п.с.}} = \frac{(m_{\text{CO}_2} + m_{\text{N}_2}) \cdot 22,4}{m_{\text{гор}} \cdot M} = \frac{(3 + 4 \cdot 3,76) \cdot 22,4}{1 \cdot 58} = 6,96 \text{ м}^3/\text{кг}$$

Объем влажных продуктов сгорания 1 м<sup>3</sup> горючего вещества (газа) можно рассчитать по формуле:

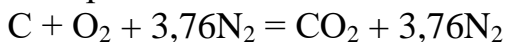
$$V_{\text{п.с.}} = \frac{(m_{\text{CO}_2} + m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{N}_2})}{m_{\text{гор}}}$$

где:

$V_{\text{п.с.}}$  – объем влажных продуктов сгорания 1 м<sup>3</sup> горючего газа, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;  
– число молей диоксида углерода, паров воды, азота и горючего вещества (газа).

Сложная смесь химических соединений

Если известен элементный состав сложного горючего вещества, то состав и количество продуктов сгорания 1 кг вещества можно определить по уравнению реакции горения отдельных элементов. Для этого составляют уравнения реакции горения углерода, водорода, серы и определяют объем продуктов сгорания, приходящийся на 1 кг горючего вещества. Уравнение реакции горения имеет вид:



При сгорании 1 кг углерода получается  $22,4 / 12 = 1,86 \text{ м}^3 \text{ CO}_2$  и  $22,4 \times 3,76/12 = 7,0 \text{ м}^3 \text{ N}_2$ .

Аналогично определяют объем (в м<sup>3</sup>) продуктов сгорания 1 кг серы и водорода. Полученные данные приведены ниже:

	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	SO <sub>2</sub>
Углерод	1,86	7,00	–	–
Водород	–	21,00	11,2	–
Сера	–	2,63	–	0,7

При горении углерода, водорода и серы кислород поступает из воздуха. Однако в состав горючего вещества может входить кислород, который также принимает участие в горении. В этом случае воздуха на горение вещества расходуется соответственно меньше.

В составе горючего вещества могут находиться азот и влага, которые в процессе горения переходят в продукты сгорания. Для их учета необходимо знать объем 1 кг азота и паров воды при нормальных условиях.

Объем 1 кг азота равен  $0,8 \text{ м}^3$ , а паров воды  $1,24 \text{ м}^3$ . В воздухе при  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  и давлении  $101325 \text{ Па}$  на 1 кг кислорода приходится  $3,76 \times 22,4 / 32 = 2,63 \text{ м}^3$  азота.

На основании приведенных данных определяют состав и объем продуктов сгорания 1 кг горючего вещества.

Например, чтобы определить объем и состав влажных продуктов сгорания 1 кг каменного угля, состоящего из 75,8 % С, 3,8 % Н, 2,8 % О, 1,1 % N, 2,5 % S, W = 3,8 %, A = 11,0 %.

Объем продуктов сгорания будет следующий,  $\text{м}^3$ :

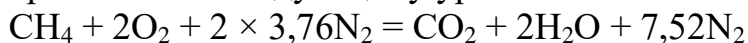
Состав продуктов сгорания	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>
Углерод	$1,86 \times 0,758 = 1,4$	–	$7 \times 0,758 = 5,306$	–
Водород	–	$11,2 \times 0,038 = 0,425$	$21 \times 0,038 = 0,798$	–
Сера	–	–	$2,63 \times 0,025 = 0,658$	$0,7 \times 0,025 = 0,017$
Азот в горючем веществе	–	–	$0,8 \times 0,011 = 0,0088$	–
Влага в горючем веществе	–	$1,24 \times 0,03 = 0,037$	–	–
Сумма	1,4	0,462	$6,7708 - 0,0736 = 6,6972$	0,017

Из общего объема азота вычитают объем азота, приходящийся на кислород в составе каменного угля  $0,028 \times 2,63 = 0,0736 \text{ м}^3$ . Итог указывает состав продуктов сгорания каменного угля: объем влажных продуктов сгорания 1 кг каменного угля равен:

$$V_{п.с.} = 1,4 + 0,462 + 6,6972 + 0,017 = 8,576 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

*Смесь газов*

Количество и состав продуктов сгорания для смеси газов определяют по уравнению реакции горения компонентов, составляющих смесь. Например, горение метана протекает по следующему уравнению:



Согласно этому уравнению, при сгорании  $1 \text{ м}^3$  метана получается  $1 \text{ м}^3$  диоксида углерода,  $2 \text{ м}^3$  паров воды и  $7,52 \text{ м}^3$  азота. Аналогично определяют объем (в  $\text{м}^3$ ) продуктов сгорания  $1 \text{ м}^3$  различных газов:

	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>
Водород	–	1,0	1,88	–
Окись углерода	1,0	–	1,88	–
Сероводород	–	1,0	5,64	1,0
Метан	1,0	2,0	7,52	–
Ацетилен	2,0	1,0	9,54	–
Этилен	2,0	2,0	11,28	–

На основании приведенных цифр определяют состав и количество продуктов сгорания смеси газов.

Анализ продуктов сгорания, взятых на пожарах в различных помещениях, показывает, что в них всегда содержится значительное количество кислорода. Если пожар возникает в помещении с закрытыми оконными и дверными проемами, то пожар при наличии горючего может продолжаться до тех пор, пока содержание кислорода в смеси воздуха с продуктами сгорания в помещении не снизится до 14-16 % (об.). Следовательно, на пожарах в закрытых помещениях содержание кислорода в продуктах сгорания может быть в пределах от 21 до 14 % (об.). Состав продуктов сгорания во время пожаров в помещениях с открытыми проемами (подвал, чердак) показывает, что содержание в них кислорода может быть ниже 14 % (об.):

	CO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
В подвалах	0,15-0,5	0,8-8,5	10,6-19
На чердаках	0,1-0,6	0,3-4,0	16,0-20,2

По содержанию кислорода в продуктах сгорания на пожарах можно судить о коэффициенте избытка воздуха, при котором происходило горение.

*Действие на организм человека*

Степень токсичности веществ связана с их физической и химической природой. Взаимодействуя с организмом, продукты горения вызывают патологические синдромы.

Международная классификация болезней десятого пересмотра МКБ-10 определяет отравление продуктами горения кодом T59 – «Токсическое действие других газов, дымов и паров».

*По механизму действия на человека* отравляющие компоненты в составе дыма делятся на пять групп.

*Вещества, которые вызывают поражение кожного покрова и слизистой оболочки.* Симптомы такого отравления продуктами горения – зуд, жжение кожи и её воспаление, боль в области глаз, век, слезотечение, кашель. Примеры – пары дёгтя, сернистый газ, формальдегид.

*Продукты горения, которые вызывают острые ингаляционные отравления.* Пострадавшие жалуются на одышку, кашель. При осмотре обращает на себя внимание частое дыхание, синюшность. При высокой концентрации токсичного газа может произойти остановка дыхания. Так, признаки отравления продуктами горения ПВХ могут проявиться через несколько часов. Ингаляционные отравления вызывает хлор, аммиак, оксид азота.

*Продукты горения с образованием токсичных веществ, которых называют «ядами крови».* Связывая гемоглобин, они нарушают доступ кислорода к тканям и запускают патологические реакции, охватывающие весь организм. Примеры – угарный газ, диоксид азота.

*Продукты горения, для которых органом-мишенью является нервная система.* Это бензол, сероводород.

*Ферментные яды, которые воздействуют на тканевое дыхание, блокируя процессы активации кислорода. Это сероводород, синильная кислота.*

Многие токсины, образующие в продуктах горения «универсальны», так как вызывают поражение сразу нескольких систем организма.

### **Первая помощь при отравлении**

Симптомы интоксикации разными веществами могут отличаться, но принципы оказания первой помощи всегда одинаковые.

Большинство ядов поступает через дыхательные пути. Первое, что необходимо сделать при отравлении – прекратить поступление продуктов горения в организм. Для этого необходимо:

- соблюдая безопасность и если имеется такая возможность прекратить поступление токсичного вещества – газа, дыма;
- проветрить помещение или иной объем где находится пострадавший;
- снять загрязнённую одежду;
- при отсутствии противопоказаний перенести пострадавшего в безопасное место.

Острая интоксикация требуют оказания экстренной помощи. Действия при отравлении продуктами горения, следующие:

- вызвать «скорую помощь»;
- при задымлении предусмотреть способы защиты органов дыхания от продуктов горения;
- если есть симптомы раздражения – промыть глаза, полость рта, носа;
- при отсутствии сознания придать пострадавшему горизонтальное положение и обеспечить проходимость дыхательных путей;
- до приезда медицинских специалистов наблюдать за сознанием, дыханием, частотой сердечных сокращений, артериальным давлением;
- если есть признаки терминального состояния, то приступить к сердечно-лёгочной реанимации.

Некоторые ингаляционные отравления продуктами горения имеют период мнимого благополучия. Даже при отсутствии патологических симптомов, стоит внимательно следить за состоянием тех, кто может быть отравлен. При первых же признаках неблагополучия необходимо вызывать соответствующих специалистов.

Отравление продуктами горения у детей развивается быстрее, чем у взрослых. Это объясняется более высоким уровнем кислородного обмена. У малышей появляются жалобы на головную боль, сонливость, слезотечение, тошноту. При осмотре заметны изменения цвета кожи, учащение и затруднение дыхания, нарушения координации. Принципы оказания первой помощи для детей те же, что и для взрослых. При отсутствии специализированной медицинской помощи, пострадавшему ребенку угрожают необратимые изменения центральной нервной системы.

## Опасные факторы пожара

- пламя и искры;
- тепловой поток;
- повышенная температура окружающей среды;
- повышенная концентрация токсичных продуктов горения и термического разложения;
- пониженная концентрация кислорода;
- сниженная видимость в дыму.

## Сопутствующие проявления опасных факторов пожара:

Горючие материалы	Горючая нагрузка, кг/м <sup>2</sup>	Температура пожара, °С
Бумага разрыхленная	25	370
Бумага разрыхленная	50	510
Древесина сосновая в ограждениях	25	830
Древесина сосновая в ограждениях	50	900
Древесина сосновая в ограждениях	100	1000
То же, на открытой площадке в штабелях	600	1300
Карболитовые изделия	25	530
Карболитовые изделия	50	640
Каменный уголь, брикеты	-	до 1200
Калий металлический	-	700
Каучук натуральный	50	1200
Магний	-	до 2000
Натрий металлический	-	860
Органическое стекло	25	1115

## Опасные факторы пожара

### *Сопутствующие и воздействующие на людей*

- осколки, части разрушившихся зданий, сооружений, строений, транспортных средств, технологических установок, оборудования, агрегатов, изделий и иного имущества;
- радиоактивные и токсичные вещества и материалы, попавшие в окружающую среду из разрушенных технологических установок, оборудования, агрегатов, изделий и иного имущества;
- опасные факторы взрыва, происшедшего вследствие пожара;
- вынос высокого напряжения электрического тока на токопроводящие части технологических установок, оборудования, агрегатов, изделий и иного имущества;
- воздействие огнетушащих веществ.

## Токсичность продуктов горения

*Токсичность продуктов горения* – это свойство летучих химических веществ (токсичных газов и материалов) выделять токсичные вещества при термическом разложении и горении материалов (в виде тления или пламени) и оказывать поражающее действие на организм человека или животного.

Токсичные газы – это газообразные и парообразные компоненты продуктов горения, от которых в наибольшей мере зависит токсический (летальный) эффект.



Токсичные твердые продукты горения (дым от сигареты)

Согласно статистическим данным доля общего числа погибших при пожарах от действия продуктов горения составляет 75-80%. Токсичность продуктов горения определяется токсической дозой (токсодозой).

Токсичность продуктов горения является одним из основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов и определяется по стандартной методике в режиме пламенного горения или тления материалов.

Показатель токсичности продуктов горения используется при:

- оценке токсичности продуктов горения различных веществ и материалов, их классификации;
- определении области применения;
- для сравнительной оценки полимерных отделочных и теплоизоляционных материалов;
- в качестве исходных данных при расчете необходимого времени эвакуации людей при пожаре в здании (помещении);
- при математическом моделировании развития пожара.

Для получения данных о концентрациях выделившихся токсичных соединений в анализируемой среде могут быть использованы газоанализаторы, химические газоопределители и методы лабораторного



инструментального анализа (газовая хроматография, масс-спектрометрия и др.).

Наиболее опасными токсичными газами – газо- и парообразными компонентами продуктов горения, от которых в наибольшей мере зависит токсический (летальный) эффект, являются оксид углерода (CO), циановодород (HCN) и хлороводород (HCl). На токсический эффект продуктов горения может оказывать влияние высокое содержание диоксида углерода (CO<sup>2</sup>). Этот эффект усиливается при уменьшении концентрации кислорода (O<sup>2</sup>).

В зависимости от состава материала в продуктах горения могут также присутствовать оксиды азота (N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>), акролеин (CH<sup>2</sup>CHCHO), фтороводород (HF), бромоводород (HBr), диоксид серы (SO<sup>2</sup>) и др.

### *Группы*

Согласно п. 10 ст. 13 Федерального закона РФ № 123-ФЗ по токсичности продуктов горения горючие строительные материалы подразделяются на следующие 4 группы:

- Т1 (малоопасные);
- Т2 (умеренно опасные);
- Т3 (высокоопасные);
- Т4 (чрезвычайно опасные).

### *Классы опасности*

Классификация горючих строительных материалов по значению показателя токсичности продуктов горения приводится в таблице № 2 ГОСТ 12.1.044-89.

Показатель токсичности продуктов горения – это отношение количества материала к единице объема замкнутого пространства, в котором образующиеся при горении материала газообразные продукты вызывают гибель 50% подопытных животных.

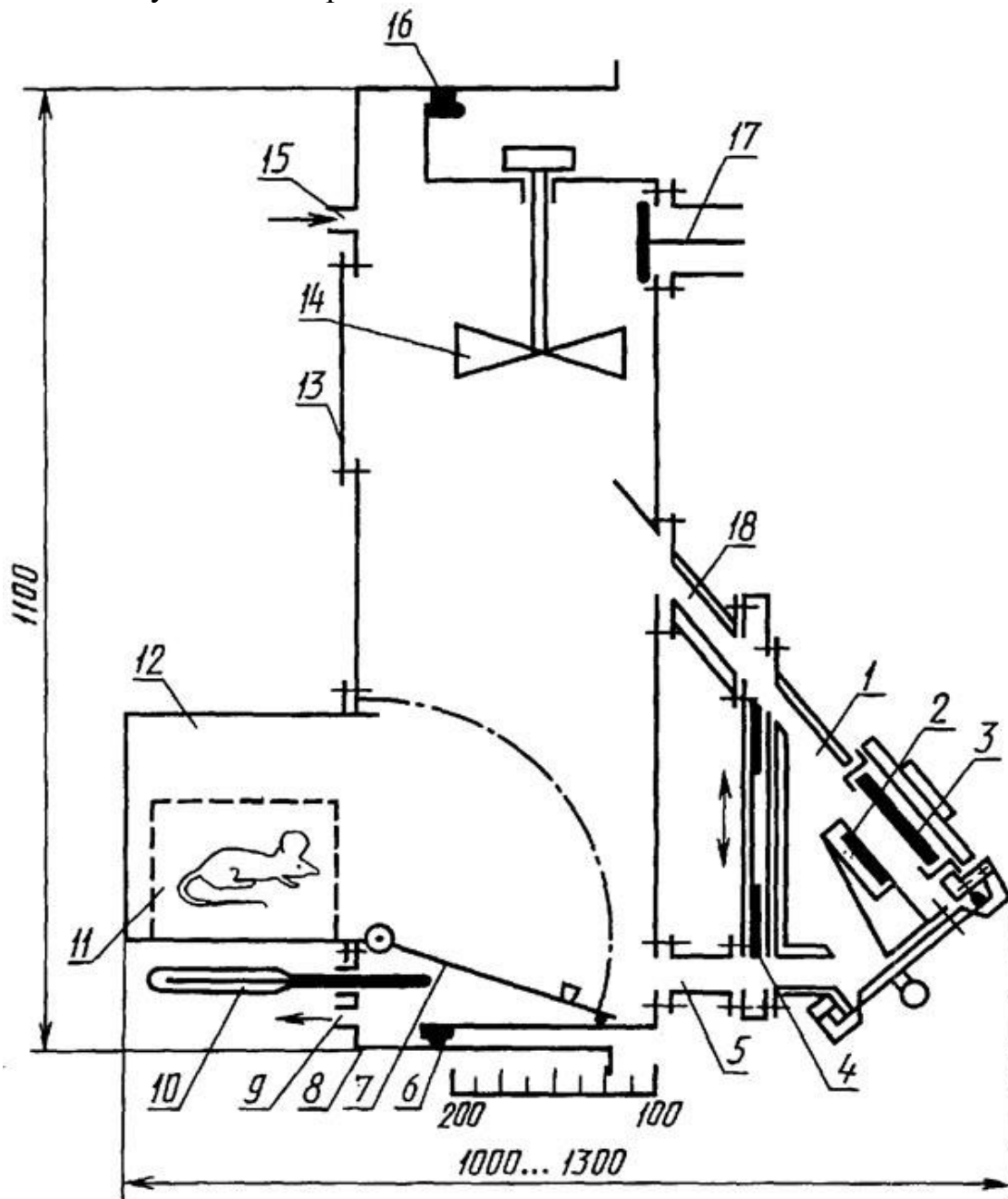
Класс опасности	HCL50, г × м <sup>3</sup> , при времени экспозиции, мин			
	5	15	30	60
Чрезвычайно опасные	До 25	До 17	До 13	До 10
Высокоопасные	25-70	17-50	13-40	10-30
Умеренно опасные	70-210	50-150	40-120	30-90
Малоопасные	Свыше 210	Свыше 150	Свыше 120	Свыше 90

### *Метод испытания (определения)*

Для определения показателя токсичности (п. 4.20 ГОСТ 12.1.044–89), устанавливают зависимость летального эффекта продуктов сгорания от массы материала, отнесенной к единице объема замкнутого пространства.

Установка состоит из камеры сгорания вместимостью не менее 3×10<sup>-3</sup> м<sup>3</sup>, выполненной из нержавеющей стали толщиной 2 мм. Внутренняя поверхность камеры теплоизолирована асбестоцементными плитами и

облицована алюминиевой фольгой. На верхней стенке камеры под углом  $45^\circ$  к горизонтали установлена электронагревательная панель размерами  $120 \times 120$  мм. В камере сгорания на ее дверце укреплен держатель образца, выполненный из листовой жаростойкой стали в виде рамки размерами  $100 \times 100 \times 10$  мм, в которой закреплен поддон из асбестоцемента. Поддон имеет углубление для фиксированного размещения асбестоцементного вкладыша с образцом испытуемого материала.



Установка для определения токсичности продуктов горения:

1 – камера сгорания; 2 – держатель образца; 3 – электронагревательный излучатель; 4 – заслонки; 5, 18 – переходные рукава; 6 – стационарная секция экспозиционной камеры; 7 – дверца предкамеры; 8 – подвижная секция экспозиционной камеры; 9, 15 – штуцеры; 10 – термометр; 11 – клетка для подопытных животных; 12 – предкамера; 13 – предохранительная мембрана; 14 – вентилятор; 16 – резиновая прокладка; 17 – клапан продувки

Нагреваемая поверхность держателя образца и поверхность электронагревательной панели параллельны, расстояние между ними равно 60 мм. Над держателем образца расположена газовая горелка таким образом, что при испытании ее пламя длиной 10-12 мм касается поверхности верхней части образца. На боковой поверхности камеры сгорания имеется окно из кварцевого стекла для наблюдения за образцом при испытании.

Экспозиционная камера, соединенная с камерой сгорания переходными рукавами с заслонками, состоит из стационарной и подвижной секций. В верхней части камеры находится четырехлопастный вентилятор перемешивания. Кроме того, камера снабжена предохранительной мембраной из алюминиевой фольги, клапаном продувки, штуцерами для присоединения газоанализатора и ввода термометра. Перемещением подвижной секции изменяют вместимость экспозиционной камеры от 0,1 до 0,2 м<sup>3</sup>. В предкамеру вместимостью 1,5×10<sup>-2</sup> м<sup>3</sup>, оборудованную наружной и внутренней дверцами и смотровым окном, помещают клетку с подопытными животными.

Испытания проводят в двух режимах: термоокислительного разложения (тления) при температуре поверхности образца 400 °С и пламенного горения при температуре поверхности образца 750 °С с зажженной газовой горелкой.

В предварительных испытаниях определяют для каждого материала температурный режим, способствующий выделению более токсичных продуктов горения. Для герметизации камеры нагнетают воздух в надувную прокладку, вставляют в держатель образца вкладыш с контрольным образцом из асбестоцемента размерами 60х60х10 мм. На центральном участке нагреваемой поверхности образца закрепляют термопару. Закрывают заслонки переходных рукавов и внутреннюю дверцу предкамеры, выводят установку на режим пламенного горения.

После выхода электронагревательной панели на стационарный режим открывают заслонки переходных рукавов и дверцу камеры сгорания. Вынимают вкладыш с контрольным образцом и термопарой, зажигают газовую горелку. Устанавливают в держатель вкладыш с образцом исследуемого материала. После воспламенения образца газовую горелку немедленно отключают. Продолжительность горения образца определяют по времени достижения максимальных значений концентрации оксида и диоксида углерода в экспозиционной камере или принимают равным 15 мин. Затем закрывают заслонки переходных рукавов и включают вентилятор перемешивания. Клетку с животными помещают в предкамеру, наружную дверцу которой закрывают. После снижения температуры газов в нижней части экспозиционной камеры до 30 °С открывают внутреннюю дверцу предкамеры и фиксируют время начала экспозиции животных. Экспозицию проводят в течение 30 мин при концентрации кислорода не менее 16 %. В каждом испытании используют десять белых мышей массой по 20 г.

После завершения экспозиции открывают клапан продувки, заслонки переходных рукавов, наружную дверцу предкамеры, включают вентилятор и вентилируют установку в течение 10 мин. Регистрируют число погибших животных и характерные признаки интоксикации.

Испытания в режиме тления проводят при 400 °С, при этом газовую горелку не зажигают. Термостойкие материалы испытывают при 600 °С. В случае самовоспламенения образца температуру испытания снижают с интервалом 50 °С.

Критерием выбора режима испытаний служит наибольшее число летальных исходов в сравниваемых группах подопытных животных. При выбранном температурном режиме в основных испытаниях находят ряд значений зависимости летальности животных от величины отношения массы образца к вместимости экспозиционной камеры. Для получения токсических эффектов меньше и больше уровня летальности 50% изменяют вместимость экспозиционной камеры, оставляя постоянными размеры образца исследуемого материала.

При определении токсичности учитывают гибель животных, наступившую во время экспозиции, а также в течение последующих 14 суток. В зависимости от состава материалов при анализе их продуктов сгорания определяют количество оксида и диоксида углерода, цианистого водорода, акрилонитрила, хлористого водорода, бензола, оксидов азота, альдегидов и других веществ. Для оценки вклада оксида углерода в токсический эффект измеряют содержание карбоксигемоглобина в крови подопытных животных.

Полученный ряд значений зависимости летальности от массы материала используют для расчета показателя токсичности HCL50. Расчет проводится при помощи пробит-анализа или других способов расчета средних смертельных доз и концентраций.

### **Температура воспламенения (возгорания)**

*Температура воспламенения (возгорания)* – это наименьшая температура, при которой в условиях специальных испытаний вещество (материал) выделяет горючие пары (газы) со скоростью, достаточной для того, чтобы при воздействии на них источника зажигания возникло воспламенение (возгорание) и затем устойчивое горение.

Температура воспламенения не является параметром вещества (материала), но, будучи определенной стандартным методом, позволяет ранжировать вещества (материалы) по воспламеняемости, а также определять пожаровзрывобезопасные условия проведения технологических процессов.



Воспламенение (возгорание) материала