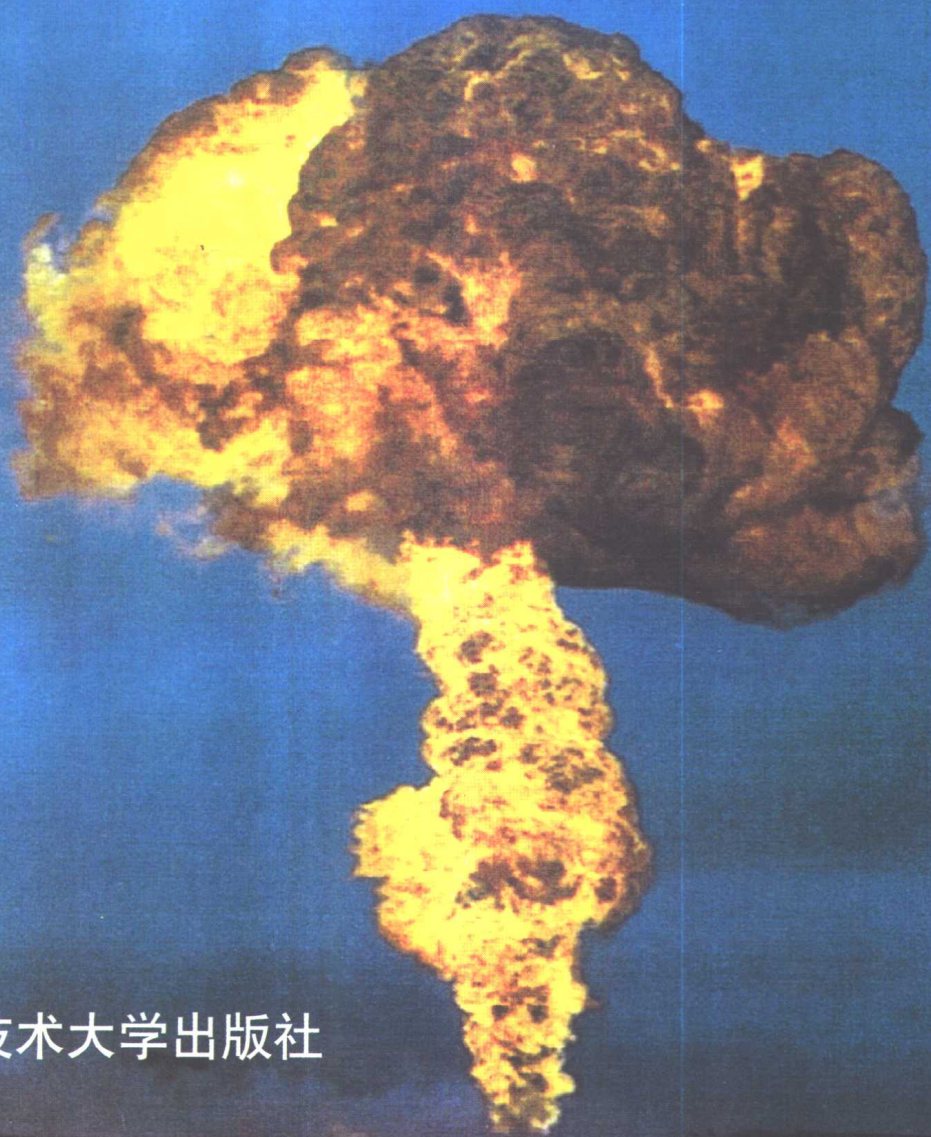


工业热安全工程

杨立中 编著



中国科学技术大学出版社

工业热安全工程

杨立中 编著

中国科学技术大学出版社

2001·合肥

图书在版编目(CIP)数据

工业热安全工程/杨立中编著. —合肥: 中国科学技术大学出版社, 2001.4

ISBN 7-312-01235-3

I. 工… II. 杨… III. ①工业生产-防火-安全工程 ②工业生产-防爆-安全工程 IV. X932

中国版本图书馆CIP数据核字(2000)第41484号

中国科学技术大学出版社出版发行

(安徽省合肥市金寨路 96 号, 邮编: 230026)

全国新华书店经销

中国科学技术大学印刷厂印刷

开本: 787×1092/16 印张: 12.5 字数: 308 千

2001 年 4 月第 1 版 2001 年 4 月第 1 次印刷

印数: 1—600 册

ISBN 7-312-01235-3/X·4 定价: 16.00 元

(凡图书出现印装质量问题, 请向承印厂要求调换)



目 次

前 言	I
第 1 章 绪 论	1
1.1 工业热灾害的危害	1
1.1.1 工业热灾害的特点	1
1.1.2 工业热灾害的危害	3
1.2 工业热安全工程的内涵及其发展	4
1.3 本书的内容安排	6
第 2 章 工业热灾害基础理论	7
2.1 概述	7
2.2 基础知识	7
2.2.1 燃烧热化学	7
2.2.2 失控放热反应	9
2.2.3 预混气燃烧	12
2.2.4 扩散火焰	16
2.2.5 燃烧爆炸动力学	17
第 3 章 工业火灾	32
3.1 概述	32
3.2 油池火灾	32
3.2.1 概述	32
3.2.2 点火过程	33
3.2.3 火焰传播	36
3.2.4 燃烧速度	36
3.2.5 油池直径	40
3.2.6 火焰高度	43
3.2.7 火焰倾角	44
3.2.8 火焰辐射	44
3.3 泄漏火灾	49
3.3.1 辐射传热	49
3.3.2 闪燃火	52

3.3.3 火球	55
3.3.4 射流火	66
3.4 工业火灾的后果分析	77
3.4.1 泄漏和扩散模型	77
3.4.2 火灾模型	77
第4章 工业场所典型爆炸过程分析	82
4.1 引言	82
4.1.1 爆炸灾害的基本形式及特点	82
4.1.2 气体和粉尘燃烧爆炸的基本模式	86
4.2 气相爆炸	87
4.2.1 基本理论	88
4.2.2 爆炸极限理论	90
4.2.3 气云爆炸	97
4.2.4 可燃气体爆炸形成的爆炸波	100
4.3 粉尘爆炸	101
4.3.1 粉尘爆炸的基础知识	101
4.3.2 粉尘的爆炸特性	104
4.3.3 密闭容器中的粉尘爆炸	109
4.3.4 粉尘的点火与传播	115
4.3.5 影响粉尘爆炸的因素	145
第5章 毒物泄漏	155
5.1 概述	155
5.2 常见毒性物质	156
5.2.1 毒物的分类	156
5.2.2 毒物进入人体的途径	156
5.2.3 毒物在体内的过程	157
5.2.4 毒物对人体的危害	157
5.2.5 常见毒性物质	159
5.3 毒性的影响因素	160
5.3.1 物质化学结构的影响	161
5.3.2 物理性质的影响	161
5.3.3 环境条件的影响	161
5.4 毒性及其评价指标	161
5.4.1 剂量	161
5.4.2 毒载荷	162
5.4.3 毒载荷—中毒反应关系	163
5.4.4 毒物动力学模型	163

5.5 毒物泄漏的后果分析	164
5.5.1 伤害面积的估算	164
第6章 工业热灾害事故的安全性评价	170
6.1 事故的基本概念	170
6.2 系统安全工程概论	171
6.2.1 安全的概念及安全度	171
6.2.2 系统安全工程简述	172
6.3 工业热灾害事故的安全性评价	173
6.3.1 评价的一般概念	174
6.3.2 安全性评价的基本原理	174
6.3.3 安全性评价的基本原则	175
6.3.4 安全性评价过程	176
6.3.5 安全性评价指标体系	181
6.4 安全技术经济分析与评价	183
6.4.1 概述	184
6.4.2 最优安全投资分析	184
6.5 决策分析	187
6.5.1 决策分析类型及决策分析过程	187
6.5.2 风险性决策分析	189

第 1 章 绪 论

1.1 工业热灾害的危害

1.1.1 工业热灾害的特点

工业热灾害是指在工业生产过程中与热过程有关的灾害现象，主要事故类型通常有三类：火灾、爆炸和毒物泄漏。在这三类事故中，火灾的发生频率最高，爆炸造成的损失最大（如在化工厂中三分之二的损失是由爆炸造成的），毒物泄漏的潜伏危险更大，因为可以引起大范围的人员伤亡和大面积的区域污染，而且持续的时间比较长，有时甚至长达数年。

工业热灾害的危害包括对人、物以及生态环境所造成的危害。其危害方式多种多样。以火灾为例，火灾的危害主要来源于热量和烟气。火灾过程中，燃烧产生的热量以热传导、对流和辐射方式传输，产生的烟气中包含完全燃烧产物（如二氧化碳和水）和不完全燃烧产物（如一氧化碳、气态及液态碳氢化合物、炭粒及醇类、醛类、酮类、酸类等）。火灾环境的温度随着产生热量的增多而升高，在达到并超过逃生人员所能承受的极限时，便会危及生命。另一方面，火灾环境的氧浓度降低，同时各种燃烧产物浓度升高，尤其是在通风受到限制的情况下。在各种化学组分浓度变化达到并超过逃生人员所能承受的极限时，同样危及生命。此外，火灾还对环境和生态系统造成不同程度的破坏。燃烧放出的大量烟雾和二氧化碳、一氧化碳、碳氢化合物等有害气体不仅污染环境，而且影响地面光照质量和数量。

工业热灾害具有发生频繁、突发性强、过程复杂、危害性大、损失严重、防治困难等特点。具体来说，灾害的主要特点可概括如下：

1. 热灾害危害的严重性

工业热灾害的损失主要表现在人员伤亡、基础设施破坏、财产损失、社会与经济秩序的破坏以及生产系统的紊乱等方面。空间的集中性、人口密度的集中性和经济的密集性决定了工业热灾害损失巨大的特点。同时工业的基础设施是城市功能中很重要的一部分，供电、供水、供气、供热、交通、通讯等管网网络，是城市的“生命线系统工程”，它们是维系一个城市的基本保障。一般来说，由于不同的设施互相关联，一旦某一部分设施破坏，势必影响另一部分设施功能的发挥，因此修复的工作量明显增大。例如电力的中断，使供水通讯都可能因此受阻受损，交通秩序也将受到影响，因此需要动用较多的人力物力才能修复。另外，工业生产中由这些基础设施构成的功能网常呈现立体交织的结构，许多管线深埋地下几米，甚至几十米，纵横交错。一旦这些功能网受阻，不但给检测工作带来一定的困难，而且也增加了修复的难度。

2. 热灾害的复杂性、多样性

这个特性主要表现在两个方面：(1) 热灾害的多样性。工业生产由于处于特殊的地理位置（江、河、湖、海、山前平原、冲击平原等），因而受灾频繁。比如火灾、爆炸、毒物泄漏等。各种灾害作用方式不一，造成了不同的破坏方式。(2) 工业防灾措施的多样性。针对不同的灾种，应有不同的防范措施。由于要考虑多种灾种的作用，在设计建筑物、生命线工程等人工建筑时，难度大，施工程序相对复杂，施工质量要求也比较严格。只有认识了工业热灾害的复杂性，才能自觉保证工业生产抗御灾害的综合能力。

3. 热灾害的连锁性

由于工业生产功能网的整体性强，当一种功能失效时，常常波及到其他系统的功能：如火灾爆炸事故会导致建筑物的倒塌，而建筑物的倒塌又能造成管线破坏、交通受阻、电力的中断等，电力的中断往往又会引起更为严重的后果。一旦某些功能失效，极易引起社会秩序的混乱。城市是社会发展的动力源，那些在国民经济建设中发挥重要作用的城市，如国家首都、金融中心城市，一旦发生了灾难性的破坏，其破坏的影响不仅涉及该城市本身，还可以波及整个国家，甚至可能造成世界影响。比如 1997 年 6 月北京东方化工厂发生的火灾爆炸事故就是很明显的一例。

4. 热灾害处理处置的艰巨性

工业不仅基础设施等物理功能网复杂，而且社会结构也很复杂，在各行各业中推行统一的防灾减灾措施或法律法规，其执行的程度常常很难保证达到统一的标准。行业的经济状况、领导的防灾意识和群众的自我保护能力等方面的差异是造成这一结果的主要原因。

目前世界上许多国家都面临着人口迅速膨胀，城市不断扩张的问题，我国也不例外。我国在解放初期仅有 5 个百万人口的大都市，现在拥有百万人口以上的都市发展到了 28 个。城市人口巨增，城市空间也势必不断扩张。由于城市规划和管理不能与城市的发展迅速紧密联系，致使一些化工厂、加油站由过去老城区的边缘变成了目前位于市中心或人口密集区；城市燃气调压站、液化石油气储配站、灌装站等布点与周围建筑物的间距不够；燃气输配系统没能按城市和区域的总体规划进行设计等等，无形中增大了灾害侵袭和损失的概率。如 1995 年 1 月 3 日，济南市和平路因电缆沟燃气泄漏发生爆炸，致使 13 人死亡，48 人受伤，直接经济损失 429.1 万元。另一方面，随着科学技术的不断进步，工业化的程度越来越高，工业规模也越来越大，因此工业灾害发生的环境及现象日趋复杂。正因为这种复杂性，造成了防灾措施的复杂性。

城市化和工业化的发展趋势，不仅使城市及工业生产发生热灾害的概率增大，同时也为城市及工业设防提出了越来越多的技术难题。

5. 灾害链的发生明显

一种灾害现象的发生，常诱发出一连串的危害现象，这种现象叫灾害链。工业本身的特征使灾害链的发生概率要高得多。工业灾害往往是多种灾害形式并存。比如，毒性气体的泄漏，如果它又是可燃的话，往往遇到点火源后，立即会引起火灾甚至爆炸。

6. 热灾害的突发性

灾害往往是突然发生的，始料未及，来势凶猛，有着很大的偶然性和瞬时性。

除此以外，现代特殊灾害事故的发生一般传播的速度非常快，涉及的地域非常广，往往会在短时间内导致大量人员伤亡。比如超高层建筑的火灾，由于高层建筑竖井较多，火灾

蔓延和烟雾扩散的渠道多、速度快。有资料表明：火场中的烟雾和毒气，水平方向传播速度为 0.5~0.8m/s，而沿楼梯间或电梯竖井等垂直方向的扩散速度为 3~4 m/s，这个速度要比人们从楼梯跑下的速度快得多。在这种高温、浓烟、缺氧、有毒而又无法逃脱的环境中，人员伤亡自然是巨大的。

由以上可以看到，科学技术和社会经济的高度发展，对工业热灾害的成因和危害存在着正反两方面的影响：一方面，人类掌握的防止热灾害造成生命财产损失的方法和途径取得了长足的进步。抗御热灾害的能力大大的提高；另一方面，城市化和工业化以及技术的高度发展，使热灾害的发生环境及现象日趋复杂，造成的经济损失也日益加重。

1.1.2 工业热灾害的危害

随着社会经济的高速发展，工业生产过程中的热灾害事故及其造成的损失呈上升趋势。1989 年 10 月 23 日，美国得克萨斯石油化工厂氯乙烯设备中异丁烷泄漏爆炸，损失高达 7.3 亿美元；1989 年 6 月 3 日，俄罗斯乌法液化天然气输送管道泄漏，引发气云爆炸，能量相当于 10000 吨 TNT 当量，死亡 645 人。1984 年 12 月 3 日，印度博帕尔农药厂剧毒甲基异氰酸升温从储罐中泄漏，20 万人中毒，2500 人死亡。在我国，工业热灾害事故也多有发生。1993 年 11 月，南京炼油厂储罐汽油起火，威胁南京港，造成重大事故；1997 年 6 月 27 日北京东方化工厂发生火灾和爆炸，死 8 人，伤 38 人，其损失相当于北京 47 年火灾总损失额的 125%，直接经济损失 1.17 亿元。1998 年 3 月，陕西省西安煤气公司液化气石油管理所储罐区内一球罐因泄漏发生爆炸，12 人死亡，30 人受伤，直接财产损失 477.8 万元。1991 年江西上饶地区发生了一甲胺急性中毒特大事故，39 人死亡。1999 年 4 月 11 日，内蒙古阿拉善盟阿拉善左旗大岭煤矿发生中毒事故，死亡 11 人。

经验表明：在经济建设高速发展的时期内，热灾害损失总是呈上升趋势。表 1-1 是日本重大工业灾害事故统计。从表中的数据可以看出，在日本经济起飞时期内工业热灾害损失突发增大。1968 年以前，重大工业灾害事故呈迅速上升趋势，但在此以后由于重视防治，收效显著。

表 1-1 日本工业重大灾害统计

年份	重大灾害数	爆炸数	火灾数	年份	重大灾害数	爆炸数	火灾数
1965	276	—	—	1979	210	28	19
1966	387	—	—	1980	186	24	19
1967	398	—	—	1981	204	17	14
1968	480	—	—	1982	174	20	20
1969	432	—	—	1983	210	30	16
1970	398	—	—	1984	184	18	8
1971	408	—	—	1985	141	12	12
1972	357	78	27	1986	146	13	8
1973	331	64	19	1987	165	23	8
1974	272	32	16	1988	188	16	21
1975	276	37	19	1989	182	23	6
1976	275	35	21	1990	185	20	8
1977	246	36	20	1991	196	15	13
1978	261	33	13				

表 1-2 是美国历史上损失最大的 10 次火灾。由此表可以看出，除了 20 世纪 80 年代发

生的三次事故外，其他恶性事故均发生在 20 世纪初或 19 世纪。而发生在 80 年代的 3 次重大事故均出现在工业生产过程中，这也说明了随着社会和经济的发展，特大工业热灾害事故的发生越来越频繁。

表 1-2 美国历史上损失最大的 10 次火灾

序号	地点	发生日期	损失（当年值） 亿美元	损失（1989 年值） 亿美元
1	旧金山地震火灾	1906. 4. 18	3. 15	48. 14
2	芝加哥大火	1871. 10. 8	1. 68	17. 33
3	波士顿大火	1872. 11. 9	0. 75	7. 74
4	德克萨斯石油工厂异丁烷爆炸大火	1989. 10. 23	7. 50	7. 50
5	巴尔的摩大火	1904. 2. 7	0. 50	6. 88
6	纽约罗尔曼得尔海轮大火	1942. 2. 9	0. 53	4. 03
7	德克萨斯大房化学工厂大火	1987. 4. 16	—	3. 72
8	路易斯安那炼油厂爆炸大火	1988. 5. 5	3. 30	3. 46
9	纽约大火	1835	0. 26	3. 11
10	明尼苏达森林大火	1918	0. 35	2. 88

我国的情况也不例外。表 1-3 是我国 1989~1991 三年间财产损失最大的 10 次火灾损失状况。从表中可以看出，损失最大的事故中，工业热灾害事故占了 7 例。这一数据表明，随着我国经济的腾飞，对重大工业热灾害的预防已刻不容缓，值得引起我们的高度关注。

表 1-3 我国 1989~1991 三年间财产损失最大的 10 次火灾损失

序号	日期	地点	损失（万元）
1	1989. 6. 5	四川成都人民商场火灾	7021
2	1989. 8. 12	山东黄岛油库起火延烧	3540
3	1990. 12. 25	黑龙江三江食品公司制油厂丁烷泄漏爆炸	2187
4	1990. 6. 1	湖北濮阳造纸厂原料厂火灾	1515
5	1991. 10. 23	广东梅州东岳市场短路引起火灾	1414
6	1990. 7. 30	广东东宛宏达事业公司厂房短路引起火灾	1287
7	1991. 11. 12	广东黄浦德本鞋材公司车间起火	1200
8	1990. 8. 22	湖北宜昌雪茄厂焊渣引燃	1000
9	1989. 3. 12	河南郑州卷烟厂印刷分厂库房起火	775
10	1990. 1. 10	新疆奎屯市商贸大厦过载起火	768

1.2 工业热安全工程的内涵及其发展

当今，能源、环境和安全是全人类共同关注的三大重要领域。能源是人类赖以生存和发展的物质基础，环境关系着人类生存空间的质量结构，而安全则是人类对生活和工作条件的基本要求。工业热灾害作为常见的多发灾害，对人民的生命财产安全构成巨大威胁。工业热灾害防治既要求能够有效地控制灾害、减少损失，又要求避免防治费用过于庞大，造成浪费，它的目标是要实现有效性和经济性的统一。而这种统一只能建立在对热灾害过程科学认识、对防治工程合理设计的基础上。这正是工业热安全工程产生的背景。

工业热安全工程的基本思想是依靠现代化手段和科技进步，深入研究工业热灾害发生、

发展的机理和规律及防治技术,从而推动防治工程技术的进步和安全管理完善,实现热灾害防治有效性和经济性的统一。由此可以看出,工业热安全工程侧重于热灾害防治的科学原理和工程技术,兼顾成灾规律的认识,具有综合性和系统性。

工业热安全工程是在基础自然科学、工程科学及灾害科学的结合点上生长起来的新兴交叉科学领域,涉及基础研究、应用研究、技术开发和科学管理,与经济增长、社会发展和科技进步密切相关。它的核心是提高工业生产抗御和应对突发事件的能力。其内涵具体来讲,可以包括如下几个方面:

- (1) 安全性评估: 不安全因素(危险源)辨识与评价的理论、方法学、判据和数据;
- (2) 不安全因素的孕育, 导致危害或危机产生与蔓延的机理和规律(含灾种间的耦合), 即从不安全因素到危害或危机的动态演化过程;
- (3) 热灾害动态演化过程中关键环节的判定与控制(防治)技术;
- (4) 安全设计、科学管理、智能预警及应急预案: 运用地理信息系统 GIS、全球定位系统 GPS、遥感系统 RS、网络宽带多媒体信息技术, 实现量化、动态、形象(可视化、虚拟现实)、智能化的监控、预警和调度指挥;
- (5) 数据的收集、测量, 信息的分析, 数据库的建立。

工业热安全工程的关键环节主要包括以下六个方面: 危险源和隐患的辨识与评价; 阻燃; 早期、迅速、准确探测; 灭火和救援; 安全工程性能设计; 日常管理与应急预案。支撑这六个方面的科学基础是热灾害动态演化和防治理论。

作为消防和劳动保护技术, 热安全工程有很悠久的历史。然而, 真正热安全工程基础研究的出现和热灾害防治技术的迅速发展却是从 20 世纪 70 年代才开始。如在火灾防治方面, 出现了火灾研究从单纯着眼于扑救到探讨“火灾科学”的转变, 先后组建了一批专业研究机构, 开展火灾机理研究。而随着石油化工等许多部门中重大热灾害事故的频繁发生和热污染的出现, 重大工业热灾害的预防受到了世界各国的高度重视, 国际上相继通过了 1990 年化学制品公约、1993 年预防重大工业事故公约等, 敦促各国制定和实施相应政策及预防保护措施, 发展基础研究和技术研究。尤其近年来, 无论是基地建设, 还是基础研究与技术开发, 工业发达国家都投入了大量的经费进行支持。如日本, 近年来由于经济的不景气, 在大幅度削减科研经费的情况下, 仍然加大了火灾安全工程研究的投入, 总经费达到了创记录的 100 亿日元; 美国、英国、新西兰、瑞典、加拿大、澳大利亚、德国等也分别在 20 世纪 90 年代进一步加强了国家级的研究。

与发达国家相比, 我国对热安全工程的研究开展较晚, 目前尚处于起步阶段。直到 20 世纪 80 年代初期, 我国才开始学习和引进国外系统安全工程及安全管理方法。“八五”、“九五”科技攻关计划中, 我国开展了对火灾等灾害事故机理的研究, 建立了矿井火灾、煤矿瓦斯爆炸、火炸药爆炸、可燃气和粉尘爆炸, 重要毒物泄漏扩散等灾害事故过程的理论模型和实验方法, 同时开发了一系列的安全设备。这些基础研究为我国技术法规的制定和实施, 提供了科学依据和技术手段。但总体而言, 与先进发达国家相比, 还存在较大的差距。

随着工业热安全工程研究的深入, 逐步出现了一些热灾害危害性评估和热安全工程设计、评估系统。目前, 国际上工业热安全工程的研究热点除了继续重视热灾害的基础研究工作外, 还在于如何利用先进的科学技术手段(如多媒体技术的应用、虚拟现实技术的应用, 网络技术的应用等)来拓宽热安全工程的研究领域。

1.3 本书的内容安排

正如前面所描述的那样，工业热安全工程涉及的内容非常广泛，在本书中不可能包容全部内容。本书的重点放在对灾害形成机理以及事故的后果分析方法上，讨论相应的灾害防治的原理和技术时，重点说明热灾害安全分析的思想和方法。根据“有所为有所不为”的原则，全书共分6章。

第2章讨论工业热灾害的基础理论，主要是对燃烧和爆炸的基础性物理和化学知识进行重点的讨论。不过总体而言，本章的内容较为简略，详细的论述可参看有关文献。

工业热灾害中，火灾的发生是最频繁的。第3章集中讨论工业火灾的形成机理以及事故后果分析。重点放在由于燃料泄漏而引发的各种火灾类型的讨论上。在事故后果分析中，直接给出了后果分析模型，而不对模型作详细的推导。

工业热灾害中，由爆炸引起的损失最为严重，而爆炸的种类很多。第4章针对气体爆炸和粉尘爆炸进行讨论，着重阐述了工业场所典型爆炸过程形成的机理、影响爆炸过程的因素以及对其进行防治的基本原则。

第5章针对毒物泄漏事故进行讨论。本章中，首先简单地介绍了毒物对人和环境的影响，然后重点讨论了毒性及其评价指标体系，毒物泄漏的后果分析也是本章讨论的重点之一。

安全性评估是工业热安全工程的基本研究内容。第6章讨论工业系统安全性评价的基本原则、主要方法及其应用。本章是上述各章内容的综合运用，同时又要结合管理学、系统工程学、经济学等软科学的知识。

参 考 文 献

- [1] 范维澄，姜冯辉，黄东林. 热安全工程基础研究的现状与发展. 国家自然科学基金委委托项目总结报告，1995，4
- [2] 范维澄，杨立中等. 21世纪的城市与工业安全工程. 第135次香山科学会议主题报告，2000，3
- [3] 范维澄，杨立中. 面向21世纪的城市与工业火灾安全科学与工程. 中国科学院院刊，2000，4
- [4] 范维澄，王清安，张人杰等. 火灾科学导论. 武汉：湖北科学技术出版社，1993

第2章 工业热灾害基础理论

2.1 概述

大多数火灾爆炸事故都是由燃烧或失控的放热反应引起的。鉴于此,所有反应时能放热的复合物或混合物都应被视为是危险物,因此在这些物品的生产、运输、储备及使用过程中,要采取特别的预防措施以减少可能发生的火灾或爆炸事故。

燃烧是一种同时伴有发光、发热的激烈的氧化反应。在化学反应中,失掉电子的物质被氧化,而获得电子的物质被还原。所以,氧化不仅限于同氧结合。例如氢在氯中燃烧生成 HCl,其中氯为-1 价,氢为+1 价。氢失掉一个电子,氯得到一个电子,氢被氧化,氯被还原。

燃烧必须同时具备下列三个条件:

- (1) 有可燃物质存在,如木材、甲烷、乙烯等;
- (2) 有助燃物质存在,常见的为空气和氢气;
- (3) 有可能导致燃烧的能源,即点火源,如摩擦、明火、高温表面、电火花、光等。

可燃物、助燃物和点火源是构成燃烧的三个要素,缺少其中任何一个条件燃烧便不能产生。

本章的目的是提供评估工业环境中的燃烧危险性所需燃烧科学的基础知识。

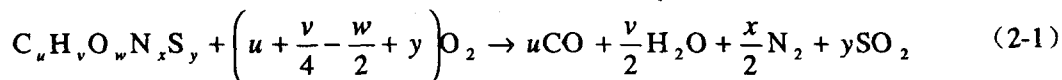
本章安排如下:

- (1) 燃烧爆炸动力学讨论;
- (2) 燃烧爆炸标准测试方法的介绍。

2.2 基础知识

2.2.1 燃烧热化学

首先写出某一反应的化学平衡式。对于通式 $C_uH_vO_wN_xS_y$, 其化学当量比反应方程式为:



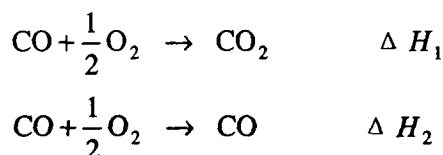
此时反应热称为燃烧热,一般用 ΔH_c 表示。它定义为在初始压力为 p_0 、初始温度为 T_0 的容器中, $C_uH_vO_wN_xS_y + (u + v/4 - w/2 + y)O_2$ 恒温恒压完全反应生成二氧化碳、水、氮气、二氧

化硫后系统焓值的增加量。方程 (2-1) 中的下标 u, v, w, x, y 分别表示相应原子的数目。其中 ΔH_c 表示 1 摩尔燃料的燃烧值 (本书中, 1 摩尔定义为 6.023×10^{23} 个分子 (即克/摩))。本例中, ΔH_c 的单位是 J/kg。

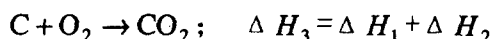
因为燃烧反应的放热较多, 如果想保持产物的温度不变, 则整个系统需要释放大量的热量。因此, 此时的燃烧热是一个负值。同时因为产物水的形态可以是液态或气态, 所以燃烧热 ΔH_c 通常会有两个值。如果是液态水, 燃烧热 ΔH_c 就高; 如果是气态水, 燃烧热 ΔH_c 就低。两者的差值就是水的气化热。在 25°C 时, 这个值为 44.0kJ/mol 。

对于碳氢燃料混合物 (如油), 要了解它的基本组成和燃烧热, 通常需要由实验加以确定; 对于固体和液体燃料, 其成分通常用重量的百分比表示, 燃烧热用单位质量来表示; 对于气体燃料, 通常是列出其气体种类及体积百分比。这样, 混合物的燃烧热就可以计算出来。

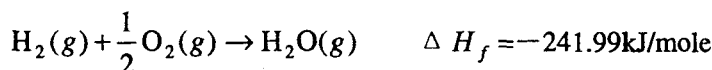
要确定反应热, 首先应确定化学当量比关系。反应热一般是写在化学平衡方程式的后面。例如:



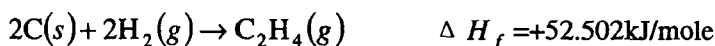
上述二式相加得:



从上面的例子可以看出, 不需要将所有反应的反应热列出, 只需列出一部分即可, 其他的则可以推导得出。生成热定义为由单质生成 1 摩尔相应的物质所需的热量。例如, 25°C 时, 气相水的生成热为



25°C 时乙烯的生成热为:



因而, 任意反应的反应热可写为:

$$(\Delta H_r) = \sum_{i=1}^s \nu_{ij} (\Delta H_f)_i \quad (2-2)$$

其中 ν_{ij} 是 j 反应中第 i 种物质的化学当量比因子。如果物质出现在 j 反应的左边, 则 ν_{ij} 为负值; 如果物质出现在 j 反应的右边, 则 ν_{ij} 为正值。下面举一个例子加以说明。

考虑水气平衡的反应:

$$\begin{aligned}\text{CO} + \text{H}_2\text{O} &\rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 & 1500\text{K} \\ \Delta H_r &= -1(\Delta H_f)_{\text{CO}} - 1(\Delta H_f)_{\text{H}_2\text{O}} + 1(\Delta H_f)_{\text{CO}_2} + 1(\Delta H_f)_{\text{H}_2} \\ &= -1(115.292) - 1(-250.471) + 1(-395.912) + 1(0) \\ &= -30.149 \text{ kJ/mole}\end{aligned}$$

H_2 的生成热为 0, 因为它本身就是单质气体。

燃烧爆炸性混合物的爆热测试通常在量热弹中进行。通常爆热比燃烧热要小，因为这类混合物一般是贫氧的。

2.2.2 失控放热反应

1. 绝热爆炸

任何进行着均相放热化学反应的系统，只要该系统与周围环境绝热，则此过程一定会发展为爆炸。

一般来说，一个被隔绝的系统有两种爆炸类型，其一是纯粹的热爆炸，其二是链反应或纯粹的化学爆炸。然而自然中发生的大多数高温气体爆炸主要是链反应，本章将不讨论此类爆炸。因为大部分在工业环境中发生的爆炸问题都可运用热爆炸理论加以解释。

实际系统中，爆炸发展过程总伴随着热量的损失。但在讨论热损失作用效果之前探讨一些关于纯热爆炸的情况是有益的，因为对一个封闭的系统不论它是均相或多相的，它总有化学放热反应。

假定反应产物的总体速率如下表示：

$$\frac{d[P]}{dt} = A[C_1]^n [C_2]^m \exp\left(-\frac{E}{R\theta}\right) \quad (2-3)$$

其中 $[]$ 表示物质浓度， P 表示生成物， C_1 、 C_2 表示反应物， n 和 m 为指数， A 为指前因子。

假定 Q 是生成1摩尔产物 P 的反应热，由于系统封闭，可认为反应过程中系统的体积保持不变，则温度随时间的变化满足下式：

$$c_v \rho \frac{d\theta}{dt} = -Q \frac{d[P]}{dt} \quad (2-4)$$

其中 c_v 是定容比热， ρ 是密度， Q 前面的“-”表示是放热反应过程。

进一步假设： $Q \gg c_v \rho$ 。这一假设对大部分放热反应是正确的。因此对封闭放热反应，只要其很小部分反应物参与反应，就会产生很大的温升。这意味着可以假定：对反应中任何的温度变化，都可认为反应物浓度是不变的。利用这个假设则可得如下方程式：

$$\frac{d\theta}{dt} = \lambda \exp\left(-\frac{E}{R\theta}\right) \quad (2-5)$$

其中 λ 是一个正常数，其表达式为：

$$\lambda = \frac{-A[C_1]^n [C_2]^m Q}{c_v \rho} \quad (2-6)$$

对式(2-5)从 $t=0$ 开始积分则得：

$$\lambda t = \int_{\theta_0}^{\theta} \exp(E/R\theta) d\theta \quad (2-7)$$

通过变化可得到如下表达式：

$$\frac{t}{\beta} = 1 - \left(\frac{\theta}{\theta_0}\right)^2 \left[1 + \frac{2R\theta_0}{E} \left(\frac{\theta}{\theta_0} - 1\right) + A\right] \exp\left[\frac{E}{R\theta_0} \left(\frac{\theta}{\theta_0} - 1\right)\right] \quad (2-8)$$

其中 β 为

$$\beta = \frac{R\theta_0^2}{E\theta} \exp\left(\frac{E}{R\theta_0}\right) \quad (2-9)$$

我们可以假定一串 $\theta - t/\beta$ ($\theta > \theta_0$) 的对应值而对 t/β 进行估算, 图 2-1 为两条不同 $E/R\theta_0$ 值时的 θ/θ_0 随 t/β 的变化曲线。从图中可注意到只要 θ 值略大于初值 θ_0 , 则 t/β 开始时随 θ/θ_0 迅速增加, 而在接近 $\theta/\theta_0 = 1$ 时变得增加较慢。上述简化理论只适用于 θ/θ_0 接近 1 的区间。

图 2-1 表示, 在 t/β 接近 1 时, 系统将发生爆炸, 因此可设定常数 β 等于封闭放热反应系统的爆炸延迟时间 t_{ign} :

$$t_{\text{ign}} = \beta = \frac{R\theta_0}{E\lambda} \exp\left(\frac{E}{R\theta_0}\right) \quad (2-10)$$

从上述理论可导出如下结论: 任何有化学反应的封闭系统都有其爆炸延迟时间, 由方程式 (2-9) 中的 β 常数给出。应注意的是方程式 (2-9) 右项中的常数 λ 是由式 (2-6) 定义的, 因此爆炸延迟时间不仅是系统反应温度的指数函数, 而且是浓度的幂函数。

2. 容器爆炸

当放热反应在有外部冷却的容器中进行时, 系统可能发生反应失控 (即发生爆炸) 或在常温下以恒定的速度反应, 这主要与系统的热平衡有关。为讨论方便, 认为系统不断受到扰动, 整个反应过程保持恒温, 因此系统对周围环境的传热量取决于传热系数和容器的实际表面积。若式 (2-4) 加上热项可得:

$$c_v \rho \frac{d\theta}{dt} = -Q \frac{d[p]}{dt} - \frac{sh}{V} (\theta - \theta_0) \quad (2-11)$$

其中 V 表示容器体积, s 是表面积, h 是传热系数。在解方程 (2-11) 之前先讨论方程右边的两项。右边第一项表示容器中反应热生成净速率, 称该项为化学反应生成热项; 第二项表示容器的热传导损失, 称为传导热损项。

应注意的是传导热损跟容器内的温度 T 是线性相关的; 化学反应生成热是一函数形式, 它以反应物 C_1 和 C_2 初始浓度的简单次方增长, 而以温度 T 的幂次方快速增长。为讨论方便, 定义其与浓度的关系为 $D = [C_1]^n [C_2]^m$ 。

压力和温度两者对反应的敏感性见图 2-2。在图 2-2 中取三种不同的 D 值, 令 $D_1 > D_\alpha > D_2$, 则从图中可观察到并非所有三条化学反应生成热曲线都和热传导损失曲线 L 相交。在图中随温度增加三条曲线中将有一条或两条同时与 L 曲线相交。当两曲线没有相交时, 化学反应生成热总大于传导热损, 这时系统由于温度增加而失控, 因此会发生爆炸。当两者相切时反应物浓度为最大值, 标记为 D_α ; 这时化学反应生成热等于热传导损失, 系统处于平衡。而所有反应物的初始浓度低于 D 的化学反应生成热曲线与热传导损失曲线相交且有两个交点, 由稳定性讨论得低值交点是动力性稳定的交点, 换句话说若反应物初始浓度低于系统的某一临界值 D , 则容器内的温度将保持不变且只略高于容器壁温, 在这种环境条件下经过起始的瞬

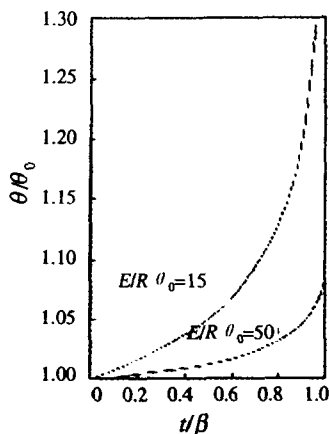


图 2-1 热爆炸的爆炸行为

间反应期后，反应将平稳进行，而对放热化学反应它将以恒定的速率进行。上述三种反应行为见图 2-3。

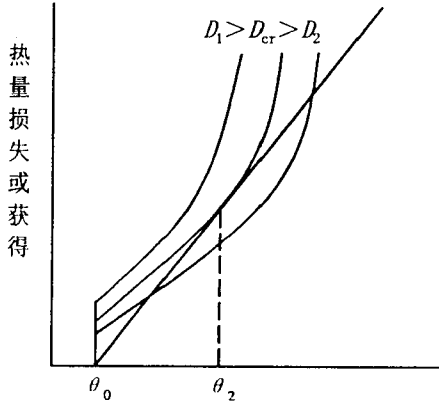


图 2-2 放热反应的热损和热量产生关系

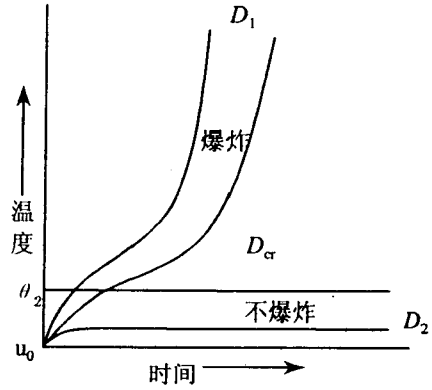


图 2-3 放热反应温度与时间的关系

如图 2-2 所示，设 θ_2 为热传导损失曲线和化学反应生成热曲线相切点所对应的温度，它表示在已知反应物起始浓度和壁温 θ_0 的容器反应系统中，当化学反应达到稳定时其内部所能达到的最高温度。根据上述结论，则应有化学反应生成热等于热传导损失，且它们的微分必须相等，用方程表示如下：

$$-Q \frac{d[P]}{dt} = \frac{sh}{v} (\theta - \theta_0) \Big|_{\theta=\theta_2} \quad (2-12)$$

$$\frac{d}{dt} \left\{ -Q \frac{d[P]}{dt} \right\} = \frac{d}{dt} \left[\frac{sh}{v} (\theta - \theta_0) \right] \Big|_{\theta=\theta_2} \quad (2-13)$$

代入反应速率方程 [方程 (2-3)] 并求解，可得：

$$\frac{R\theta_2^2}{E} = \theta_2 - \theta_0 \quad (2-14)$$

或

$$\theta_2 = \frac{1 \pm (1 - 4R\theta_0/E)^{1/2}}{2R/E} \quad (2-15)$$

式 (2-15) 中取减号时得到 θ_2 的小值，因为对热爆炸的分析结果表明：在封闭系统中只要温度略微升高则爆炸反应速度将加快许多。

假设 $E/R\theta_0 \gg 1$ ，则把式 (2-15) 展开得：

$$\theta_2 = \theta_0 \left[1 + \frac{R\theta_0}{E} \right] \quad (2-16)$$

把上式代入方程 (2-11)，若 $\frac{d\theta}{dt} = 0$ ，则可导出容器中发生热爆炸的条件：