



工业和信息化部“十二五”规划教材
“十二五”国家重点图书出版规划项目

防火与防爆工程

Fire and Explosion Protection Engineering

● 李斌 解立峰 徐森 张博 余永刚 编著
● 孙金华 主审



哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS



工业和信息化部“十二五”规划教材
“十二五”国家重点图书出版规划项目

防火与防爆工程

Fire and Explosion Protection Engineering

● 李斌 解立峰 徐森 张博 余永刚 编著
● 孙金华 主审



哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内容摘要

本书着重论述燃烧的学说、理论和由于热平衡被破坏的爆炸现象,研究着火和爆炸的机理、发生火灾和爆炸事故的原因,防火与防爆工程的基本理论和基本技术,安全防护装置的工作原理,以及石化企业和火工企业防火与防爆的安全措施。本书系统地研究了采取防火与防爆的技术措施和制定防火与防爆条例的理论依据。

本书可供从事燃烧学、爆炸物理学、热化学及化工、煤炭、矿业、国防、消防、安全工程等有关科技领域研究和设计的科研人员参考,也可作为高等院校安全工程专业教材,化工、石化等中专学校教材,还可作为消防人员、企事业安全管理人员、技安员、保卫干部和其他生产管理人员的培训教材。

图书在版编目(CIP)数据

防火与防爆工程/李斌等编著. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2016.4

ISBN 978-7-5603-5789-8

I. ①防… II. ①李… III. ①防火 ②防爆 IV. ①X932

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 003386 号

策划编辑 王桂芝

责任编辑 李长波

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 24 字数 585 千字

版 次 2016 年 4 月第 1 版 2016 年 4 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-5789-8

定 价 49.80 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

燃烧爆炸事故是工业生产和人们生活过程中常常接触的一类灾害现象,其具有普发性、防范困难和危害大的特点。发生燃烧爆炸的原因很多,其中最主要的是由于人们对各种可燃、易爆物质的燃烧爆炸特性缺乏足够的了解;对各种点火源、爆炸性混合物形成等方面的预防措施应用不当;再加上由于对意外的燃烧爆炸危害性认识不足,思想麻痹、违章作业、安全技术防范措施不全面、安全管理和教育放松所致。

随着工业的发展,各类工厂和产品的数量日益增加,由于种种原因,世界各地燃烧和爆炸事故不断出现,每年都造成重大的人身伤亡和财产损失。因此,防火防爆一直是国际安全科学技术界研究的重要内容,也是安全工程专业教学的重要基础课程。目前全国已经有200多所高等学校开办了安全工程专业,作为安全工程专业的必修课程之一,绝大部分高校的安全工程专业都开设防火防爆课程,并设置了相关的实践环节,但现有的适用于工业灾害领域的防火防爆类教材内容常包含由生产管理和经验总结出的相关基础知识,缺乏对燃烧爆炸的发生、发展及效应方面系统全面的论述,同时缺乏防火防爆技术的详细总结。

为满足教学和向大众普及防火防爆知识、技术的需要,在充分吸收国内外相关著作和教材知识点的基础上,本书比较详细地介绍了可燃物质发生燃烧爆炸的基本条件、常见可燃物质燃烧爆炸的特性、工业防火防爆的基本理论、常见点火源相关知识以及工业防火防爆的技术措施和研究手段。本书以燃烧和爆炸的基本现象为基本着眼点,以燃烧理论和爆炸理论为知识基础,以防火原理和防爆原理为重要传授点,以厂房、企业、火工品生产部门的防火防爆保障措施为基本实例,从理论到实践一脉相承地详细介绍了燃烧爆炸的基本理论知识以及防火防爆的相关措施与技术,将使高等学校安全工程专业教师、学生、相关研究人员,企事业单位安全管理岗位人员,其他从事防火防爆工作的人员以及对此领域有兴趣的相关人士从中获得较为专业的燃烧爆炸知识和必要的防火防爆技术手段。

由于工业爆炸是一种非非常的、带化学反应的、受多种因素影响的过程,其涉及的知识面较广,与安全科学技术、燃烧学、爆炸力学、工程热物理、流体力学乃至数学、经济学等都有广泛联系,时至今日,其理论和技术还不是非常成熟,仍处于研究和发展阶段,希望本书的出版能够为工业爆炸过程的系统研究提供一些帮助。

本书共11章,绪论、第1章、第4~6章由南京理工大学李斌撰写;第2、3章由南京理工

大学余永刚撰写;第7章由华东理工大学张博撰写;第8、9章由南京理工大学徐森撰写;第10~12章由南京理工大学解立峰撰写;郭学永、曹卫国、饶国宁、王海洋、王永旭、姚箭参与了资料整理工作。本书在编写过程中参考了大量的相关领域书籍、著作和文献资料,并引用了国内外一些专家学者们的实验数据和相关论点,在此向有关作者表示感谢。

由于作者水平有限,加之时间仓促,疏漏与不足之处在所难免,欢迎各位读者提出宝贵意见。

作 者

2015年12月

目 录

| | |
|-----------------------|----|
| 绪 论 | 1 |
| 0.1 课程主要研究内容 | 1 |
| 0.2 燃烧和爆炸的特性 | 1 |
| 0.3 火灾和爆炸事故的特点 | 1 |
| 0.4 发生火灾和爆炸事故的一般原因 | 2 |
| 0.5 化工事故发生的趋势 | 3 |
| 0.6 我国防火与防爆技术的发展 | 4 |
| 0.7 课程学习的意义和要求 | 5 |
| 第 1 章 燃烧理论及应用 | 6 |
| 1.1 着火理论 | 6 |
| 1.2 燃烧的类型 | 23 |
| 复习思考题 | 33 |
| 第 2 章 火灾的发生及蔓延 | 34 |
| 2.1 火灾及其分类 | 34 |
| 2.2 可燃气体的起火 | 35 |
| 2.3 可燃液体的起火 | 37 |
| 2.4 可燃固体的起火 | 41 |
| 2.5 可燃固体从阴燃向明火转变的特性分析 | 43 |
| 2.6 特殊形状与特殊可燃固体的起火 | 44 |
| 2.7 可燃气体中的火灾蔓延 | 45 |
| 2.8 可燃液体中的火灾蔓延 | 48 |
| 2.9 可燃固体中的火灾蔓延 | 51 |
| 2.10 火灾蔓延过程的综合分析 | 58 |
| 复习思考题 | 62 |
| 第 3 章 火灾烟气的产生及特性 | 63 |
| 3.1 烟气的产生 | 63 |
| 3.2 烟气的物理特性 | 70 |
| 3.3 烟气的毒性与危害 | 73 |
| 3.4 建筑中的烟气蔓延及控制方法 | 76 |
| 复习思考题 | 79 |

| | |
|-----------------------------|-----|
| 第 4 章 防火原理 | 81 |
| 4.1 可燃气体 | 83 |
| 4.2 可燃液体 | 91 |
| 4.3 可燃固体 | 100 |
| 4.4 其他危险物品 | 103 |
| 4.5 防火技术基本理论 | 111 |
| 复习思考题 | 116 |
| 第 5 章 爆炸理论 | 117 |
| 5.1 爆炸灾害的基本形式及特点 | 117 |
| 5.2 气体和粉尘爆炸的特点 | 122 |
| 5.3 爆炸极限 | 127 |
| 5.4 可燃气体、粉尘爆炸特性实验装置 | 136 |
| 复习思考题 | 145 |
| 第 6 章 爆炸波及防爆理论 | 146 |
| 6.1 爆炸波的结构和破坏机理 | 146 |
| 6.2 描述空气爆炸波的理论方法 | 147 |
| 6.3 爆炸波理论与实验研究结果 | 155 |
| 6.4 爆燃模型 | 157 |
| 6.5 爆炸波破坏准则 | 158 |
| 6.6 计算实例 | 160 |
| 6.7 密闭容器中的爆炸发展 | 161 |
| 6.8 无约束泄压容器中的爆炸发展 | 174 |
| 6.9 防爆理论 | 191 |
| 复习思考题 | 192 |
| 第 7 章 气相爆轰 | 193 |
| 7.1 气体爆炸基本知识 | 193 |
| 7.2 爆轰理论和模型 | 199 |
| 7.3 气相爆轰 | 201 |
| 7.4 爆轰动态参数 | 205 |
| 7.5 气相爆轰测试技术 | 210 |
| 复习思考题 | 217 |
| 第 8 章 点火源 | 218 |
| 8.1 燃爆事故发生的基本要素 | 218 |
| 8.2 燃爆事故中常见点火源 | 219 |
| 8.3 工业生产中点火源的预防控制 | 222 |

| | | |
|-------------|-------------------------|------------|
| 8.4 | 燃爆事故研究中常用点火方式 | 227 |
| 8.5 | 气体和粉尘爆炸的点火 | 229 |
| | 复习思考题 | 249 |
| 第9章 | 防火与防爆技术措施 | 250 |
| 9.1 | 火灾与爆炸过程和预防基本原则 | 250 |
| 9.2 | 工业生产防火与防爆 | 251 |
| 9.3 | 火灾与爆炸监测 | 272 |
| 9.4 | 防火与防爆安全装置 | 275 |
| 9.5 | 预防形成爆炸性混合物 | 284 |
| 9.6 | 控制点火源 | 290 |
| | 复习思考题 | 297 |
| 第10章 | 厂房防火防爆设计 | 299 |
| 10.1 | 厂房设计 | 299 |
| 10.2 | 爆炸危险环境的电气防爆技术 | 303 |
| 10.3 | 厂房中的消防给水和灭火设施 | 310 |
| 10.4 | 防烟与排烟 | 320 |
| | 复习思考题 | 322 |
| 第11章 | 企业各工种的防火防爆 | 323 |
| 11.1 | 焊接工种的防火防爆 | 323 |
| 11.2 | 沥青熬炼工种的防火防爆 | 327 |
| 11.3 | 木工工种的防火防爆 | 330 |
| 11.4 | 油漆、喷漆工种的防火防爆 | 332 |
| 11.5 | 电气工种的防火防爆 | 334 |
| 11.6 | 铸锻、冶炼工种的防火防爆 | 335 |
| 11.7 | 油类清洗工种的防火防爆 | 336 |
| 11.8 | 烘烤工种的防火防爆 | 338 |
| 11.9 | 蒸馏工种的防火防爆 | 343 |
| 11.10 | 金属结构加工的防火防爆 | 343 |
| 11.11 | 乙炔站的防火防爆 | 344 |
| 11.12 | 制氧站的防火防爆 | 346 |
| 11.13 | 空压站的防火防爆 | 348 |
| 11.14 | 锅炉房的防火防爆 | 349 |
| 11.15 | 液化石油气站的防火防爆 | 351 |
| 11.16 | 煤气站的防火防爆 | 352 |
| | 复习思考题 | 353 |

| | |
|----------------------------|-----|
| 第 12 章 火炸药、火工品工厂的防火防爆 | 354 |
| 12.1 厂址的选择 | 354 |
| 12.2 建筑物危险等级的划分 | 355 |
| 12.3 工厂区布置与总平面布置 | 357 |
| 12.4 建筑结构的防爆措施 | 359 |
| 12.5 工房的安全疏散 | 360 |
| 12.6 爆炸品生产发生燃烧爆炸事故的原因及预防措施 | 361 |
| 复习思考题 | 373 |
| 参考文献 | 374 |

绪 论

0.1 课程主要研究内容

“防火与防爆”课程是安全工程的一门专业课。它主要是研究燃烧的学说和理论,燃烧的类型及其特征,并在此基础上研究发生火灾的一般规律、防火技术的基本理论、防火的基本技术措施及灭火器材的使用;同时,研究爆炸现象及其分类,爆炸发展规律、爆炸参数的计算,防爆工程技术;并进一步研究发生爆炸事故的基本理论和知识,研究可燃易爆物品的燃烧和爆炸特征,并根据它们的燃爆特征,讨论一般的防护要点。本课程最后讨论主要危险场所的防火防爆技术措施。本书主要侧重于石油化工、爆破器材领域的防火防爆技术措施和防火防爆安全设计。

0.2 燃烧和爆炸的特性

1. 燃烧特性

燃烧实质上就是可燃物质与氧或氧化剂发生激烈的氧化反应,反应时伴随着放热和发光或发烟的一种现象。但燃烧要同时具备三个条件:可燃物、有氧或氧化剂、点火源。只有当可燃物质和氧或氧化剂的组成、浓度、压力、状态和点火能量都达到一定极限值才能发生燃烧。

2. 爆炸特性

爆炸是能量快速释放的过程,在工业上得到广泛的应用。爆炸常分为物理爆炸和化学爆炸,前者是指爆炸过程中只发生物理状态变化;后者是指爆炸过程中既有物理变化,又有化学变化的爆炸。

一般工业上发生的事故多数是气体和粉尘爆炸,在实际生产中,许多情况都能使气体、液体或粉尘燃料与空气混合,达到可爆炸的浓度,此时若有点火源存在,就能造成爆炸灾害。

0.3 火灾和爆炸事故的特点

1. 严重性

火灾和爆炸事故所造成的后果,通常都是比较严重的,它会造成重大伤亡(事故)。例如,某亚麻厂的粉尘爆炸事故,造成 57 人死亡,伤 178 人,13 000 m² 的建筑物被炸毁,3 个车间变成了废墟。2004 年下半年来,我国发生几起大的瓦斯事故,如河南某矿业特大瓦斯爆炸事故,造成 148 人死亡。某煤矿特大煤尘爆炸事故,造成 214 人死亡。

火灾和爆炸事故不仅会给(国家)财产造成巨大损失,而且往往还迫使工矿企业停产,需要较长时间才能恢复。

2. 复杂性

发生火灾和爆炸事故的原因比较复杂。例如,发生火灾和爆炸事故的条件之一——着火源,就有机械点火源、热点火源、电点火源、化学点火源等多种类型。而每种点火源还可分为若干情况,如机械点火源还可分为撞击或摩擦、针刺、绝热压缩空气等;至于可燃物质,就更是种类繁多,包括各种可燃的气体、液体和固体,特别是化工企业的原材料,化学反应的中间产物和最终产品,大多属于可燃物质。

3. 突发性

火灾和爆炸事故往往是在人们意想不到的时候突然发生。虽然存在事故征兆,但一方面是由于目前对火灾和爆炸事故的监测、报警等手段的可靠性、实用性和广泛应用等尚不大理想;另一方面,又因为至今还有相当多的人员(包括操作人员和生产管理人员)对火灾和爆炸事故的规律及其征兆了解和掌握得很少,所以事故就会突然发生。

0.4 发生火灾和爆炸事故的一般原因

如前所述,发生火灾和爆炸事故的原因是很复杂的。但生产中发生这类事故,则主要是由于操作失误、设备缺陷、环境和物料的不安全状态、管理不善等引起的。因此,火灾和爆炸事故的主要原因基本上可以从人、机器、物料、环境和管理等方面加以分析。

1. 人的因素

对大量火灾和爆炸事故的调查和分析表明,有不少事故是由于操作者缺乏有关的科学知识,在火灾和爆炸险情面前思想麻痹,存在侥幸心理,不负责任,违章作业等引起的。在事故发生之前漫不经心,事故发生时则惊慌失措。

2. 设备的原因

例如,设计错误且不符合防火与防爆的要求,选材不当或设备上缺乏必要的安全防护装置、密闭不良、制造工艺的缺陷等。

3. 物料的原因

例如,可燃物质的自燃、各种危险物品的相互作用,在运输装卸时受剧烈震动、摩擦、撞击等。

4. 环境的原因

例如,潮湿、高温、通风不良、雷击等。

5. 管理的原因

规章制度不健全,没有科学的安全操作规程,没有设备计划检修制度,生产用窑、炉、干燥器以及通风、采暖、照明设备等失修,生产管理人员不重视安全,不重视教育和安全培训等。

在火灾统计中,通常将火灾原因分为放火、生活用火不慎、玩火、违反安全操作规程、违反电器安装使用安全规程、设备不良和自燃七类。

0.5 化工事故发生的趋势

下面以美国为例,说明化工事故发生的趋势。

根据美国 M&MPC(Marsh & McLennan Protection Consultants) 2008 年发表的三十年(1977~2007)来的事故统计,与化工生产或化工产品有关的过程中所发生的事故,事故发生的频率在逐年减少,而事故所造成的损失逐年递增,如图 0.1 所示。

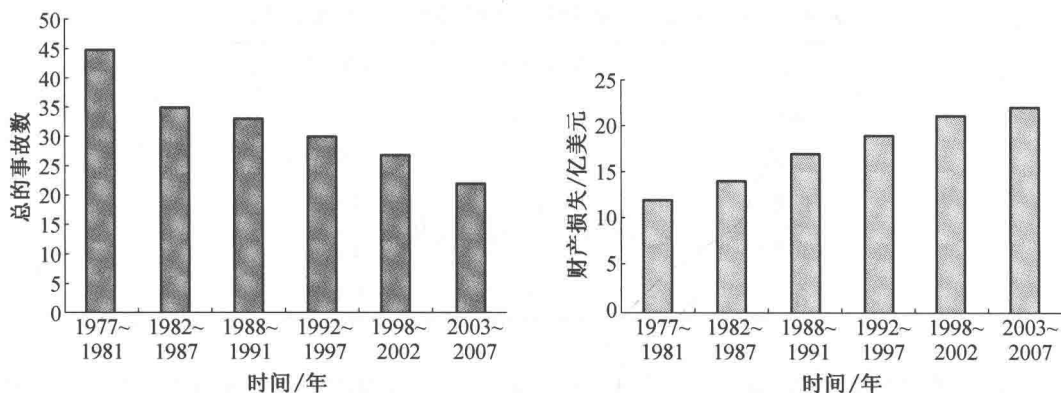


图 0.1 美国三十年(1977~2007)来化工事故数量和损失统计

造成这种情况的原因可归结为以下几个方面:

1. 化工生产设备不断扩大

例如,单生产线的乙烯产量由 20 世纪 60 年代初的年产 9 千吨增加到 80 年代末的年产 680 万吨,增长了 750 倍;又如石油烷烃化的炼油过程的年产增长了 10 倍;油罐容积由 10 万桶增加到 150 万桶,增长了 15 倍;聚乙烯反应器由 3 785 L 增加到 189 250 L,增长了 50 倍。

增大生产和储存设备,是为了达到生产高效和经济的目,这是当前化工生产发展的总趋势,但也不可避免地带来单次事故所造成的损失急剧增加的后果。

2. 生产设备布局更加紧凑

为了减少单位产量的耗能、缩短连接管线和减少监控仪器的数量,从而达到高效和经济的目的,化工生产的布局趋于更加紧凑。这就不可避免地造成财产的区域分布更加集中,因而一旦发生事故,造成的财产损失将会更大。同时设备布局的紧凑也提供了火焰加速的条件,一旦可燃物发生点火,就有较大可能发展成为造成巨大破坏的爆炸事故。

3. 化工操作条件向高温和高压发展

化工操作条件向高温和高压发展,同样是为了达到高效和经济的目,同时也是化工产品的多样化所必需的。显而易见,在高温高压的操作条件下更容易发生事故,而且一旦发生事故,带来的危害性也更大。

4. 统计手段更加完善和统计数据更加充分

不能不指出的是:随着统计手段的日益完善以及人们思想上的重视,对已发生事故的统

计数据也日益完善,使得统计表上事故发生的频率及所造成的损失更加精确,也是单次事故损失增加的原因之一。但这终究不能掩盖实际发生的事次次数及破坏规模日益增加这一事实。化工行业的灾难性事故主要是火灾和爆炸,其中又以气云爆炸的危害最大。

表 0.1 中列出了美国 1977~2007 年发生的 150 起重大工业事故按性质分类的统计结果。其中火灾占 38%,气云爆炸占 36%,其他爆炸占 24%。而房屋倒塌、压力容器破裂以及自然灾害(如洪水或风暴)等其他事故占少数(只有 2%),因而火灾和爆炸是造成化工和石化企业财产损失的主要原因。

表 0.1 美国化工行业近 1977~2007 年重大爆炸事故统计

| 事故类别 | 次数 | 百分比/% | 平均损失/万美元 |
|------|-----|-------|----------|
| 火灾 | 57 | 38 | 30.8 |
| 气云 | 54 | 36 | 45.5 |
| 爆炸 | 36 | 24 | 24.6 |
| 其他 | 3 | 2 | 15.9 |
| 合计 | 150 | 100 | 116.8 |

无论从单次事故来说,还是从总体来说,气云爆炸造成的损失都是最大的,因而在燃烧和爆炸事故中,对气云爆炸事故更须给以高度重视。关于气云爆炸的问题在后面还要进行专门讨论。

表 0.2 列出了不同化工企业中各类事故所占的比例。

表 0.2 美国 1997~2007 年间不同化工企业事故统计 %

| 生产类型 | 爆炸 | 火灾 | 气云 | 其他 |
|--------|----|----|----|----|
| 炼油厂 | 13 | 52 | 32 | 3 |
| 石油化工厂 | 42 | 12 | 46 | 0 |
| 装罐厂 | 21 | 42 | 32 | 5 |
| 塑料/橡胶厂 | 29 | 29 | 42 | 0 |
| 化工厂 | 75 | 8 | 17 | 0 |
| 天然气加工厂 | 0 | 40 | 60 | 0 |
| 其他 | 0 | 67 | 33 | 0 |

从表 0.2 中可以看出,在天然气、石油化工和塑料及合成橡胶等工业中的气云爆炸比率最高,分别达 60%,46%和 42%。将化工厂与炼油厂事故的种类进行比较,可以看出,在化工厂事故中,爆炸占有绝对高的比例,而炼油厂事故则大多是火灾。

0.6 我国防火与防爆技术的发展

新中国成立后,党和政府非常重视防火与防爆工作,消防和防爆事业走上了快速发展的道路,防火与防爆技术有了显著的进步,形成了由公安消防部队、企业专职消防队和群众义

务消防队等多种形式组成的消防力量体系,消防站遍及全国各大中小城市和许多县城,消防装备和器材也逐步实现了现代化。早在1952年,我国就在辽宁省抚顺市建立了第一个煤矿安全研究所,开展以防止煤矿爆炸和火灾为中心的研究工作。随后,北京、沈阳和天津等许多城市也都成立了消防研究所,北京劳动保护科学研究院还专门设置了防爆研究室,不少高等院校设置了消防系、消防专业,开设防火与防爆课程,使我国的防火与防爆科学技术水平和技术管理干部的专业水平得到了迅速的提高。党和政府非常重视防火与防爆工程的法制建设,1957年颁布实施《消防监督条例》,1998年4月29日颁布实施《中华人民共和国消防法》,形成了完整的消防法规体系。在防火与防爆工作中,实行专门机构与广大人民群众相结合,认真贯彻“以防为主,消防结合”的消防工作方针,多年来成功地预防了大量火灾和爆炸事故的发生,并且有效地扑救了許多火灾,使我国的火灾和爆炸事故发生率保持在较低水平,这些都说明新中国成立以来,在防火与防爆工作中取得的成就。

0.7 课程学习的意义和要求

1. 重要意义

火灾和爆炸事故具有很大的破坏力,工业企业发生火灾和爆炸事故,会造成严重的后果。所以认真研究火灾和爆炸的基本知识,掌握发生这类事故的一般规律,采取有效的防火与防爆措施,对发展国民经济具有非常重要的意义。

(1)保护劳动者和广大群众的人身安全。发生火灾或爆炸事故不仅会造成操作者伤亡,而且还会危及在场的其他生产人员,甚至会使周围的居民遭受灾难。工厂企业做好防火防爆工作,对保护生产力、促进生产发展的意义是显而易见的。

(2)保护国家财产。火灾爆炸事故后往往是设备毁坏,建筑物倒塌,大量物资化为乌有,使国家财产蒙受巨大损失,所以防火防爆是实现工矿企业安全生产的重要条件。发生火灾和爆炸往往会打乱工矿企业的正常生产秩序,严重时甚至会迫使生产停顿。

此外,还必须强调指出,防火与防爆理论研究是安全工程学科的重要基本理论之一。众所周知,锅炉安全、压力容器安全和焊接安全,还有化工、煤矿、炼油、冶金以及建筑也都需要在防火与防爆理论指导下,研究采取有效措施,防止火灾和爆炸事故的发生。

2. 学习要求

通过课程的学习,要求熟悉掌握燃烧与爆炸的有关理论,并能运用相关理论分析各种生产过程中发生火灾和爆炸事故的原因,采取正确的防火与防爆技术措施等。

第 1 章 燃烧理论及应用

1.1 着火理论

1.1.1 谢苗诺夫热着火理论

1. 基本内容

设可燃气体混合物不产生任何运动,在反应过程中的气体浓度、外界温度、压力和散热条件不变。混合气体化学反应产生的热量为

$$q_1 = QuV = qVZ\varphi_A^n e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1.1)$$

式中, Q 为可燃气体反应热; u 为反应速率; V 为可燃气体体积; Z 为活化分子发生反应的或然率或指前因子; φ_A 为可燃气体体积分数; T 为可燃气体的绝对温度; E 为可燃气体反应活化能; n 为化学反应级数。

可燃气体向四周散失的热为

$$q_2 = hS(T - T_0) \quad (1.2)$$

式中, T_0 为四周介质的绝对温度; S 为传热总的表面积; h 为可燃气体与四周介质的传热系数。

可燃气体本身升温所需要的热量为

$$q_3 = \rho C_V V \frac{dT}{dt} \quad (1.3)$$

式中, ρ 为可燃气体的密度; t 为时间; C_V 为摩尔定容热容。

根据反应系统热量守恒定律可得

$$\rho C_V V \frac{dT}{dt} = qVZ\varphi_A^n e^{-\frac{E}{RT}} - hS(T - T_0) \quad (1.4)$$

从式(1.1)~(1.3)中可以看出系统反应热 q_1 与 T 的关系为不断加速的指数关系,散失的热 q_2 与 T 的关系为直线关系,要使式(1.4)成立,式(1.1)所表示的曲线与式(1.2)所表示的曲线必须相交或相切,如图1.1所示。若初始温度较低,即 $T_0 = T_{01}$, $q_1 \sim T$ 与 $q_2 \sim T$ 两条曲线相交于 a, b 两点,它们都有 $q_1 = q_2, dT/dt = 0$,其中 a 为真稳态点, b 为亚稳态点,当可燃气体温度 $T < T_a$ 时, $q_1 > q_2, d(q_1 - q_2)/dt < 0$,即生成热大于散失热,但反应生成热速率比散失热的速率小,系统升温到 T_a ;当 $T_a < T < T_b$ 时, $q_1 < q_2, d(q_1 - q_2)/dt < 0$,即散失热大于生成热,系统不断降温到 T_a 。所以 a 点发生的是一个以一定极限速度进行化学反应的稳定过程,若有扰动都能自动调节恢复到温度 T_a ,但不能过渡到着火阶段。当可燃气体温度 $T > T_b$ 时, $q_1 > q_2, d(q_1 - q_2)/dt > 0$,即生成热大于散失热,反应生成热速率大于散失热的速率,系统不断升温,反应加快,迅速过渡到着火阶段。

若初始温度较高,即 $T_0 = T_{03}$,任何温度下整个系统得到的反应热都大于散失热,系统温度和反应速率都会无限增长而着火。

若初始温度为中等,使介质温度逐渐高于 T_{01} ,则 a, b 两点彼此接近,在 $T_0 = T_{02}$ 时 a, b 重合于 c 点, $q_1 \sim T$ 与 $q_2 \sim T$ 相切。显然, $q_{1c} = q_{2c}$, $\left(\frac{dq_1}{dt}\right)_c = \left(\frac{dq_2}{dt}\right)_c$ 。 c 点也是一个亚稳定点,在 $T < T_c$ 时可燃气体最终以定速进行反应而不着火,但只要稍高于扰动使 $T > T_c$,系统温度和反应速率就会无限增长而着火。

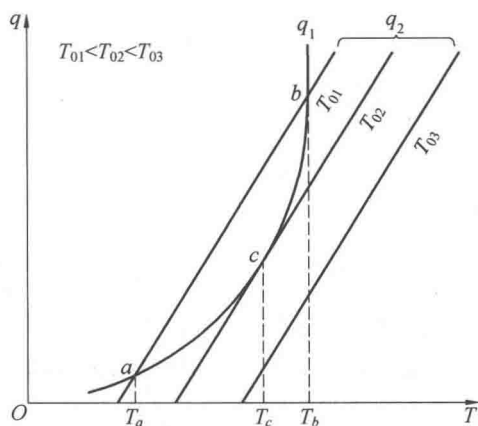


图 1.1 不同初始温度时 $q_1 \sim q_2$ 及它们与系统温度的关系

综上所述,介质温度 T_{02} 是一个分界温度,超过这个温度,可燃气体混合物就有可能着火,否则就不能着火,而 T_c 就称为该条件下的燃气自动着火温度。实际上因为 T_c 无法测定,与 T_{02} 相差也不大,所以一般称 T_{02} 为自动着火温度,它是保证燃气能自动加热升温时周围介质的最低温度。

无论是 T_c 或 T_{02} 都不是给定可燃混合物的物理化学常数,它们与当时的实际燃烧条件有关。热着火理论分析中都假设反应过程中的压力和热交换系数恒定,由此导出临界介质温度,如果使反应压力和介质温度不变,还可以求出临界热交换系数;使介质温度和热交换系数不变,还可求出临界压力。

2. 着火范围

应用谢苗诺夫热着火理论可以计算着火范围。因为在 c 点有 $q_{1c} = q_{2c}$, 即

$$qVZ\varphi_{\Lambda 0}^n e^{-\frac{E}{RT_c}} = hS(T_c - T_{0c}) \quad (1.5)$$

$\varphi_{\Lambda 0}$ 为可燃气体初始体积浓度,即设着火过程中由于化学反应引起可燃物浓度的消耗可以忽略; T_{0c} 是相应于 T_c 的介质温度(及前述的 T_{02}),又因为 $\left(\frac{dq_1}{dt}\right)_c = \left(\frac{dq_2}{dt}\right)_c$, 所以

$$qVZ\varphi_{\Lambda 0}^n e^{-\frac{E}{RT_c}} \left(\frac{E}{RT_c^2}\right) = hS \quad (1.6)$$

与式(1.5)相比较可得

$$\left(\frac{RT_c^2}{E}\right) = (T_c - T_{0c}) \quad (1.7)$$

$$T_c = \frac{E}{2R} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4RT_{0c}}{E}}\right) \quad (1.8)$$

式中,“+”号所得温度太高,没有实际意义,一般只取“-”号。

因为

$$\frac{RT_{0c}}{E} \ll 1$$

又因为

$$(1+x)^m = 1 + mx + m(m-1)\frac{x^2}{2!} + m(m-1)(m-2)\frac{x^3}{3!} + \dots \quad (|x| < 1)$$

现在 $m = 1/2, x = -4RT_{0c}/E$, 取前三项得

$$\left(1 - \frac{4RT_{0c}}{E}\right)^{1/2} \approx 1 - \frac{2RT_{0c}}{E} - 2\left(\frac{RT_{0c}}{E}\right)^2$$

代入式(1.8)得

$$T_c - T_{0c} \approx \frac{RT_{0c}^2}{E}$$

或

$$T_c \approx \frac{RT_{0c}^2}{E} + T_{0c} \quad (1.9)$$

式(1.7)与式(1.9)相比较可得 $T_c \approx T_{0c}$, 所以下列运算中 T_c 均用 T_{0c} 取代。

设研究一个简单二级反应, 由式(1.5)和式(1.9)得

$$qVZ\varphi_{Ac}^n e^{-\frac{E}{RT_c}} = hS(T_c - T_{0c}) = \frac{hSRT_c^2}{E}$$

设可燃气体为理想气体, p_c 和 p_A 分别为总压力和 A 物质的分压, x_{Ac} 为物质 A 的摩尔分数, 则

$$\varphi_{Ac} = \frac{p_{Ac}}{RT_c} = \frac{x_{Ac}p_c}{RT_c}$$

所以

$$QVZ \left(\frac{x_{Ac}p_c}{RT_c}\right)^2 e^{-\frac{E}{RT_c}} = \frac{hSRT_c^2}{E} \quad (1.10)$$

所以

$$\frac{p_c^2}{T_c^4} = \left(\frac{hSR^3}{QVZx_{Ac}^2E}\right) e^{\frac{E}{RT_c}}$$

所以

$$\ln\left(\frac{p_c}{T_c^2}\right) = \ln\left(\frac{hSR^3}{QVZx_{Ac}^2E}\right)^{\frac{1}{2}} + \frac{E}{2RT_c} \quad (1.11)$$

对 n 级反应则有

$$\ln\left(\frac{p_c}{T_c^{\frac{n+2}{n}}}\right) = \ln\left(\frac{hSR^{n+1}}{QVZx_{Ac}^nE}\right)^{\frac{1}{n}} + \frac{E}{nRT_c} \quad (1.12)$$

若令

$$A = \frac{E}{nR}, \quad B = \ln\left(\frac{hSR^{n+1}}{QVZx_{Ac}^nE}\right)^{\frac{1}{n}}$$

则

$$\ln\left(\frac{p_c}{T_c^{\frac{n+2}{n}}}\right) = A\left(\frac{1}{T_c}\right) + B$$

式(1.12)称为谢苗诺夫方程, 在对数坐标上为一直线, 其斜率为 $E/(nR)$, 由此法可求着火活化能。

3. 着火延滞期

根据谢苗诺夫理论还可以推演着火延滞期的计算公式。

设过程绝热, 则有

$$VQ_A = \rho c V \frac{dT}{dt} \quad (1.13)$$

若反应速率为

$$k = Z\varphi_A^n e^{-\frac{E}{RT}}$$

则

$$Q_A = QZ\varphi_A^n e^{-\frac{E}{RT}}$$

式中, Q 为单位物质 A 的热效应; Q_A 为单位时间单位体积中的热效应。

将 Q_A 表达式代入热平衡方程式(1.13)后积分可解得