

KUANGJING
REDONGLI ZAIHAIXUE

矿井热动力灾害学

王海燕 王兵建 编著
周心权 编审



煤炭工业出版社

矿井热动力灾害学

王海燕 王兵建 编著

周心权 编审

煤炭工业出版社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

矿井热动力灾害学/王海燕, 王兵建编著. --北京:
煤炭工业出版社, 2010

ISBN 978-7-5020-3524-2

I. ①矿… II. ①王…②王… III. ①井下火灾-矿山
防火②矿井-瓦斯爆炸-防治 IV. ①TD75②TD712

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 153442 号

煤炭工业出版社 出版
(北京市朝阳区芍药居 35 号 100029)

网址: www.cciph.com.cn
煤炭工业出版社印刷厂 印刷
新华书店北京发行所 发行

*

开本 787mm × 1092mm¹/₁₆ 印张 17¹/₄

字数 405 千字

2010 年 10 月第 1 版 2010 年 10 月第 1 次印刷
社内编号 6329 定价 36.00 元

版权所有 违者必究

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题, 本社负责调换

内 容 提 要

本书阐述了矿井热动力灾害的发生、发展及蔓延的基本理论，重点分析和论述矿井火灾预警和位置探测技术，瓦斯（煤尘）爆炸事故预警技术，热动力灾害的相互转化规律，热动力灾害防治和灾区状态分析技术，瓦斯（煤尘）爆炸、火灾救灾的决策与实施技术，热动力灾害的多维模拟耦合和可视化显示技术，以及热动力灾害应急救援预案编制等，并辅以典型事故案例进行分析讨论。

本书可作为大专院校安全技术及工程专业高年级学生、研究生的教材，也可供煤矿通风专业、采矿专业工程技术人员参考。

前言

热动力灾害是指与热过程有关的热动力灾害现象，在矿井瓦斯、煤尘、火、水、顶板五大灾害中，火灾和瓦斯（煤尘）爆炸伴随有热量的释放和转移，隶属于热动力灾害现象，本书称之为矿井热动力灾害。其中，火灾发生频率较高，而瓦斯（煤尘）爆炸造成的损失较大。火灾和爆炸都伴有热量释放和转移，属于燃烧反应，本质相同。因此，采用热动力学相关理论及技术分析矿井火灾和爆炸灾害的特点和发生规律，可以为矿井热动力灾害的防治、救灾及应急预案的科学编制提供理论和技术支持。

近年来，我国煤矿发生了多起百人以上特别重大安全事故，其中多数为火灾、爆炸热动力灾害事故。党中央国务院历来重视安全生产，温家宝总理在2009年政府工作报告中提出“要在全中国开展‘质量和安全年’活动”、“加强全员、全过程、全方位质量和安全管理”、“进一步强化重点行业安全生产监管，坚决遏制重特大安全事故发生”。

作者在吸收国内外最新研究成果的基础上，结合多年来的研究和应用撰写了本书，希望能对从事煤矿热动力灾害治理的工程技术人员和科研人员有所帮助。

本书共分六章。第一章介绍了矿井热动力灾害学相关基础理论，矿井热动力灾害分类、特征及危害，矿井热动力灾害发生、发展及蔓延特性；第二章对矿井热动力灾害预警技术进行了分析，包括矿井火灾生成气体预警指标选取和可靠性分析、矿井火灾位置探测技术、矿井瓦斯爆炸事故预警技术以及矿井热动力灾害的相互转化规律；第三章介绍了矿井热动力灾害防治技术，包括自然的治理与预防、外因火灾的危险源识别及防治对策、瓦斯爆炸的危险源识别与防治对策以及火区封闭、管理和启封过程中热动力灾害的防治；第四章对矿井热动力灾害救灾技术进行了介绍和分析，主要包括灾区状态分析技术、矿井火灾救灾实施技术、矿井瓦斯爆炸救灾决策与实施技术、矿井热动力灾害救灾的组织与设备保障等；第五章分析了矿井热动力灾害的模拟和可视化技术，主要包括矿井火灾的多维模拟及耦合模拟技术、矿井瓦斯爆炸动态模拟技术、矿井火灾网络模拟的可视化、矿井热动力灾害的虚拟显示技术；第六章介绍了矿井热动力灾害应急救援预案，主要包括矿井灾害预防和计划、矿山应急救援预案的编制及预案编制案例分析。其中第一章、

第二章、第五章由中国矿业大学（北京）王海燕博士撰写；第三章、第四章、第六章第一节由河南理工大学王兵建博士撰写；第六章第二节和第三节由河南理工大学张亚伟老师撰写。

周心权教授对矿井热动力灾害有着丰富的理论和实践经验，多次参与了煤矿重特大火灾、瓦斯（煤尘）爆炸事故救灾和事故调查工作。他负责本书总体方向的把握和审查，并提出了具体意见和建议。

在本书的撰写过程中，引用了部分国内外同行的研究成果，在此向他们表示感谢。本书的部分内容承蒙国家重点基础研究发展计划——973 计划子课题“瓦斯爆炸与火灾行为相互转化机制”（2005cb221506）和国家自然科学基金重点项目“煤矿瓦斯灾害演化及防治基础研究”（50534090）的支持，在此一并感谢。

由于时间仓促，本书的编写难免存在诸多疏漏与谬误之处，敬请读者多多指正。

编著者

2010 年 6 月

目 次

第一章 矿井热动力灾害学基础理论.....	1
第一节 热动力学相关基础理论.....	1
第二节 矿井热动力灾害分类、特征及危害.....	17
第三节 矿井热动力灾害发生、发展及蔓延特性.....	27
参考文献	39
第二章 矿井热动力灾害预警技术	41
第一节 矿井火灾生成气体预警指标选取和可靠性分析	41
第二节 矿井火灾位置探测技术	55
第三节 矿井瓦斯爆炸事故预警技术	59
第四节 矿井热动力灾害的相互转化规律	81
参考文献	94
第三章 矿井热动力灾害防治	95
第一节 矿井自燃火灾的防治	95
第二节 矿井外因火灾的防治.....	109
第三节 矿井瓦斯爆炸的防治.....	115
第四节 火区封闭、管理和启封过程中热动力灾害的防治	121
参考文献.....	144
第四章 矿井热动力灾害救灾技术.....	145
第一节 灾区状态分析技术.....	145
第二节 矿井火灾救灾实施技术.....	154
第三节 矿井瓦斯爆炸救灾决策与实施技术.....	162
第四节 矿井热动力灾害救灾的组织与设备保障.....	166
第五节 典型事故案例分析.....	169
参考文献.....	179
第五章 矿井热动力灾害的模拟和可视化技术.....	180
第一节 矿井火灾模拟技术.....	180
第二节 矿井火灾烟流流动模拟技术的应用.....	207
第三节 矿井瓦斯爆炸动态模拟技术.....	217

第四节 矿井热动力灾害的可视化技术.....	229
参考文献.....	245
第六章 矿井热动力灾害应急救援预案.....	247
第一节 矿井灾害预防和处理计划.....	247
第二节 矿井应急救援预案的编制.....	254
第三节 矿井热动力灾害应急预案的编制.....	261
参考文献.....	266

第一章 矿井热动力灾害学基础理论

自然界发生的一切物理变化和化学变化都伴随着热效应的产生，而反应的热效应或反应的放热速率与反应速率、反应时间等密切相关。热动力学就是建立于传热学、化学热力学、化学动力学等学科的基础之上，研究物理变化或化学变化过程中放热或吸热速率随时间动态变化过程的一门新兴学科。

第一节 热动力学相关基础理论

一、燃烧与爆炸化学热力学

燃烧过程的基本特性以及突发的燃烧与爆炸的危险性在于释放很大的能量。研究燃烧、爆炸过程的热力学性质，对于分析矿井发生火灾和爆炸时的放热量及气体产物的组成、温度等基本变化规律具有重要意义。

化学热力学是基于热力学基本定律在化学反应、相变化和 PVT 变化的应用基础上形成的。燃烧与爆炸化学热力学的基本任务包括：①以热力学第一定律分析化学能转变为热能的能量变化，即主要是确定化学反应的热效应；②根据热力学第二定律分析化学平衡条件以及平衡时系统的状态，即主要是确定化学反应燃烧平衡的产物成分和温度。

（一）热力学基本定律

（1）热力学第零定律：当两个系统各自与第三个系统达到热平衡时，这两个系统也彼此达到了热平衡。

该定律定义了度量系统冷热程度性质的方法，即温度。它也阐述了热平衡的特点，即系统内各部分以及环境具有相同的温度，则没有由于温度不等而引发的能量传递；但如果系统与环境以隔绝热量传递的器壁隔开，则系统与环境的温度可以不等。

（2）热力学第一定律：热可以转变为功，功也可以转变为热；消耗一定的功必产生一定的热，一定的热消失也必产生一定的功；或者说第一类永动机是不可能造成的。其数学表达式为

$$\begin{aligned} dq + dW &= de \\ dW &= -pdV \end{aligned} \quad (1-1)$$

式中 q ——热量，J；
 W ——功，J；
 p ——压强，Pa；
 V ——体积， m^3 ；
 e ——内能，J。

该定律阐述了能量的转化在数量上是守恒的。热能可以从一个物体传递给另一个物

体,也可以与机械能或其他能量相互转换,在传递和转换过程中,能量的总值不变。

(3) 热力学第二定律:热从低温物体传给高温物体而不产生其他变化是不可能的(克劳修斯说法);或从一个热源吸热,使之完全转化为功,而不产生其他变化是不可能的(开尔文说法)。其数学表达式为(微分形式)

$$Tds = de - dW$$

或

$$s \geq dq/T \quad (1-2)$$

式中 s ——熵, J/K;

T ——温度, K。

克劳修斯说法指出:在自然条件下,热量只能从高温物体向低温物体转移,而不能由低温物体自动向高温物体转移,也就是说,在自然条件下,这个转变过程是不可逆的。要使热传递方向倒转过来,只有靠消耗功来实现。开尔文说法指出,自然界中任何形式的能都会很容易地变成热,而反过来热却不能在产生其他影响的条件下完全变成其他形式的能,从而说明了这种转变在自然条件下也是不可逆的。

(4) 热力学第三定律:0 K 时,恒温过程的熵变趋于零;或绝对零度(0 K, -273.15 °C)不可能达到;或在热力学温度零度(即 $T=0$ K)时,一切完美晶体(没有任何缺陷的规则晶体)的熵值等于零。

该定律表明不可能利用有限的操作使一物体冷却到热力学温度的零度。据此,利用量热数据,就可计算出任意物质在各种状态(物态、温度、压力)的熵值。

根据热力学第零定律,确定了热系统态函数——温度;根据热力学第一定律,确定了热系统态函数——内能和焓;根据热力学第二定律,确定了热系统态函数——熵。

(二) 化学反应热效应

所有的化学反应都伴随着能量的吸收或释放,而能量通常是以热量的形式出现的。

当反应体系在等温条件下进行某一化学反应过程中,除膨胀功外,不做其他功,此时体系吸收或释放的热量,称为反应的热效应。对已知某化学反应来说,通常所谓热效应如不特别注明,都是指等压条件下的热效应。

标准状态(25 °C, 1.01×10^5 Pa)下的反应热效应称为标准热效应,一般表示为 $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{ K})$,上标“ $\ominus$ ”代表标准状态的符号。根据热力学惯例,吸热为正值,放热为负值。

(1) 生成物生成热:由最稳定的单质化合成 1 mol 物质的反应热,以 $\Delta_f H$ 表示,单位为 kJ/mol,下标“f”表示“生成”。

在标准状态下由最稳定的单质化合成 1 mol 物质的反应热,称为标准生成热,以 $\Delta_f H_m^\ominus(298\text{ K})$ 表示。稳定单质的生成热等于零。某些物质的标准生成热见表 1-1。

表 1-1 某些物质的标准生成热

(25 °C, 1.01×10^5 Pa)

名 称	分子式	状态	生成热/(kJ·mol ⁻¹)	名 称	分子式	状态	生成热/(kJ·mol ⁻¹)
一氧化碳	CO	气	-110.54	甲烷	CH ₄	气	-74.85
二氧化碳	CO ₂	气	-393.51	丙烷	C ₃ H ₈	气	-103.85

表 1-1 (续)

名 称	分子式	状态	生成热/(kJ·mol ⁻¹)	名 称	分子式	状态	生成热/(kJ·mol ⁻¹)
正丁烷	C ₄ H ₁₀	气	-124.73	异丁烷	C ₄ H ₁₀	气	-131.59
乙炔	C ₂ H ₂	气	226.90	正戊烷	C ₅ H ₁₂	气	-146.44
乙烯	C ₂ H ₄	气	52.55	正己烷	C ₆ H ₁₄	气	-167.19
苯	C ₆ H ₆	气	82.93	正庚烷	C ₇ H ₁₆	气	-187.82
苯	C ₆ H ₆	液	48.04	丙烯	C ₃ H ₆	气	20.42
辛烷	C ₈ H ₁₈	气	-208.45	甲醛	CH ₂ O	气	-113.80
正辛烷	C ₈ H ₁₈	液	-249.95	乙醛	C ₂ H ₄ O	气	-166.36
正辛烷	C ₈ H ₁₈	气	-208.45	甲醇	CH ₃ OH	液	-238.57
氧化钙	CaO	固	-635.13	乙醇	C ₂ H ₅ OH	液	-277.65
碳酸钙	CaCO ₃	晶体	-1211.27	甲酸	CH ₂ O ₂	液	-409.20
氧	O ₂	气体	0	醋酸	C ₂ H ₄ O ₂	液	-487.02
氮	N ₂	气	0	乙二酸	C ₆ H ₁₀ O ₄	固	-826.76
碳(石墨)	C	晶体	0	四氯化碳	CCl ₄	液	-139.33
碳(钻石)	C	晶体	1.88	氨基乙酸	C ₂ H ₅ O ₂ N	固	-528.56
水	H ₂ O	汽	-241.84	氨	NH ₃	气	-41.02*
水	H ₂ O	液	-285.85	溴化氢	HBr	气	35.98*
乙烷	C ₂ H ₆	气	-84.68	碘化氢	HI	气	25.10*

* 温度为 18℃。

(2) 化学反应的反应热：等温等压条件下反应物形成生成物时吸收或释放的热量称为反应热，以 $\Delta_r H_m$ 表示，单位为 kJ/mol，下标“r”表示“反应”。其值等于生成物焓的总和与反应物焓的总和之差。标准状态下的反应热称为标准反应热，以 $\Delta_r H_m^\ominus$ (298 K) 表示。

对于理想气体，焓值不取决于压力，反应热也与压力无关，只随温度变化。在任意压力和温度下，反应热 $\Delta_r H_m$ 应等于系统从反应物转变为生成物时焓的减少，即

$$\Delta_r H_m = \sum_{s=P} M_s \Delta_f H_m(s) T_s - \sum_{j=R} M_j \Delta_f H_m(j) T_j \quad (1-3)$$

若求两个温度间反应热的变化，则为

$$\Delta_r H_m(2) - \Delta_r H_m(1) = \int_{T_1}^{T_2} \left(\sum_{s=P} M_s C_{ps} - \sum_{j=R} M_j C_{pj} \right) dT \quad (1-4)$$

式中 M_s 、 M_j ——生成物、反应物的摩尔数；

$\Delta_f H_m(s)$ 、 $\Delta_f H_m(j)$ ——生成物、反应物的生成热；

$\Delta_r H_m(2)$ 、 $\Delta_r H_m(1)$ ——温度为 T_2 、 T_1 的反应热；

C_{ps} 、 C_{pj} ——第 s 个生成物、第 j 个反应物的定压摩尔比热容；

P 、 R ——生成物、反应物的数量；

s 、 j ——第 s 个生成物、第 j 个反应物。

若 C_{ps} 、 C_{pj} 随温度变化不大，式 (1-4) 简化为

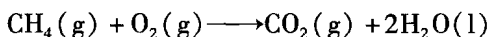
$$\Delta_r H_m(2) - \Delta_r H_m(1) = \sum_{s=P} M_s C_{ps}(T_2 - T_1) - \sum_{j=R} M_j C_{pj}(T_2 - T_1) \quad (1-5)$$

(3) 燃料的燃烧热：1 mol 的燃料和氧化剂在等温等压条件下完全燃烧释放的热量称为燃烧热，以 $\Delta_c H$ 表示。标准状态的燃烧热称为标准燃烧热，以 $\Delta_c H^\ominus$ (298 K) 表示。部分燃料的标准燃烧热见表 1-2。需要注意的是，燃烧热是反应热在燃烧学领域的称谓的改变，是反应热在燃烧反应中应用的结果。

表 1-2 部分燃料的标准燃烧热

名 称	分子式	状态	燃烧热/(kJ·mol ⁻¹)	名 称	分子式	状态	燃烧热/(kJ·mol ⁻¹)
碳(石墨)	C	晶体	392.88	甲醇	CH ₃ OH	液	712.95
氢	H ₂	气	285.77	苯	C ₆ H ₆	液	3273.14
一氧化碳	CO	气	283.0	环庚烷	C ₇ H ₁₄	液	4549.26
甲烷	CH ₄	气	890.31	环戊烷	C ₅ H ₁₀	液	3278.59
乙烷	C ₂ H ₆	气	1541.39	醋酸	C ₂ H ₄ O ₂	液	876.13
丙烷	C ₃ H ₈	气	2201.61	苯酸	C ₇ H ₆ O ₂	固	3226.70
丁烷	C ₄ H ₁₀	液	2870.64	乙基醋酸盐	C ₄ H ₅ O ₂	液	2246.39
戊烷	C ₅ H ₁₂	液	3486.95	萘	C ₁₀ H ₈	固	5155.94
庚烷	C ₇ H ₁₆	液	4811.18	蔗糖	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	固	5646.73
辛烷	C ₈ H ₁₈	液	5450.50	苡酮	C ₁₀ H ₁₆ O	固	5903.62
十二烷	C ₁₂ H ₂₆	液	8132.43	甲苯	C ₇ H ₈	液	3908.69
十六烷	C ₁₆ H ₃₄	液	1070.69	二甲苯	C ₈ H ₁₀	液	4567.67
乙烯	C ₂ H ₄	气	1411.26	氨基甲酸乙酯	C ₅ H ₇ NO ₂	固	1661.88
乙醇	C ₂ H ₅ OH	液	1370.94	苯乙烯	C ₈ H ₈	液	4381.09

根据燃烧热的定义，可求甲烷在标准状态 (25 ℃, 1.01 × 10⁵ Pa) 时的燃烧热。甲烷燃烧反应方程式为



$$\Delta_r H_m^\ominus(\text{CH}_4, \text{g}, 298 \text{ K}) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}, 298 \text{ K}) + 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298 \text{ K}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_4, \text{g}, 298 \text{ K}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}, 298 \text{ K})$$

该反应的反应热为

$$\Delta h_{f, \text{CH}_4}^\ominus = (\Delta h_{f, \text{CO}_2} + 2\Delta h_{f, \text{H}_2\text{O}}) - (\Delta h_{f, \text{CH}_4} + \Delta h_{f, \text{O}_2}) - [-393.51 + 2 \times (-285.85)] \text{ kJ/mol} - (-74.85 + 0) \text{ kJ/mol} = -890.36 \text{ kJ/mol}$$

因此，甲烷在标准状态系的燃烧热为 890.36 kJ/mol。

1 m³ 含 9.5% 甲烷的瓦斯气体完全燃烧时放出的能量为 3776 kJ (0.095 × 1000 × 890.36/22.4)。如果该瓦斯气体不是燃烧，而是发生爆炸，则爆炸反应放出的能量为 3403 kJ [3776 - (0.095 × 1000/22.4) × 2 × 43.973 (水的汽化热)]。1 kg 标准 TNT 炸药爆炸释放的能量为 4200 kJ，1 m³ 含 9.5% 甲烷的瓦斯气体爆炸时放出的能量理论上相当于 0.81 kg (3403/4200) TNT 爆炸释放的能量。

在工程上燃烧热的另一种表现形式是热值。热值是指单位质量或单位体积的可燃物完全燃烧所放出的热量,通常用 Q 表示。对于液体和固体可燃物,表示为质量热值 Q_m (kJ/kg);对于气体可燃物,表示为体积热值 Q_v (kJ/m³)。

热值有高低之分。可燃物中的水和氢燃烧生成的水,以液态存在时的热值为高热值(Q_H);以气态存在时的热值为低热值(Q_L)。高热值等同于燃烧热(只是单位不同)。研究火灾时,一般用低热值。

对分子结构非常复杂的可燃物(如煤、石油、木材等),摩尔质量很难确定。因此,它们燃烧放出的热量一般只用热值表示。这些物质的热值可以估算,最常用的是利用门捷列夫公式估算。即

$$Q_H = 4.18 \times \{81 \times w(C) + 300 \times w(H) - 26 \times [w(O) - w(S)]\} \quad (1-6)$$

$$Q_L = Q_H - 6[w(H) + w(H_2O)] \times 4.18 \quad (1-7)$$

式中 $w(C)$ 、 $w(H)$ 、 $w(S)$ 、 $w(H_2O)$ ——可燃物中碳、氢、硫、水的质量分数;

$w(O)$ ——可燃物中氧和氮的总质量分数。

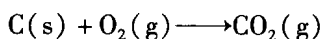
(三) 热化学定律

1. 拉瓦锡-拉普拉斯定律

拉瓦锡-拉普拉斯定律:化合物的分解热等于它的生成热,而符号相反。

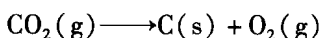
根据本定律,可以用相反的次序写热化学方程,从而依据化合物生成热来确定化合物的分解热。

例如:



$$\Delta_f H_m^\ominus(298\text{ K}) = -393.51\text{ kJ/mol}$$

二氧化碳的分解热很难测定,但可根据本定律求得二氧化碳的分解热,即



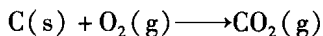
$$\Delta_f H_m(298\text{ K}) = 393.51\text{ kJ/mol}$$

2. 盖斯(Hess)定律

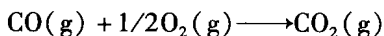
盖斯(Hess)定律:反应的热效应只与起始状态和终了状态有关,而与变化途径无关。

该定律表明,热化学方程可用代数方法加减。因此,对于化合反应中不能直接用实验测定的生成化合物的生成热,可以用该定律间接计算。

例如:碳和氧化合成一氧化碳的生成热不能直接用实验测定,因为产物中混有二氧化碳,但可以间接地根据下列两个燃烧反应式求出,即

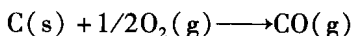


$$\Delta_c H_m^\ominus(C, s, 298\text{ K}) = -392.88\text{ kJ/mol}$$



$$\Delta_c H_m^\ominus(CO, g, 298\text{ K}) = -282.84\text{ kJ/mol}$$

两式相减,得



$$\Delta_f H_m^\ominus(CO, g, 298\text{ K}) = 110.04\text{ kJ/mol}$$

(四) 绝热火焰温度、自由能、平衡常数

1. 绝热火焰温度

燃烧时,温度对燃烧反应起着重要作用。燃烧时的火焰温度是燃烧过程的一个重要标

志。火焰温度既可以通过实验测量出来，又可以通过计算得到。为了方便起见，一般引入绝热火焰温度的概念来衡量燃烧反应产生温度的高低。所谓绝热火焰温度，是指在某一等压绝热系统中，反应放出的全部热量完全用于提高燃烧产物的温度时产物具有的终态温度，记为 T_f 。可应用标准反应热来进行 T_f 的计算。为计算方便，绝热火焰温度以 298 K 为起点，则

$$\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) = - \sum_{s=p} \int_{298}^{T_f} M_s C_{ps} dT \quad (1-8)$$

式中 M_s ——燃烧产物各个组分摩尔数；

C_{ps} ——摩尔比热容。

其中反应热按式 (1-3) 计算，解该方程可求出绝热火焰温度。

对于燃烧产物低于 1250 K 的反应系统，由于燃烧产物二氧化碳、水、氮气和氧气等是正常的未定物质，因而它们的摩尔数可以根据简单的质量平衡计算出来。然而大多数燃烧系统所达到的温度明显高于 1250 K，这时会出现上述未定物质的离解。由于离解反应吸热很多，因此少量的离解会显著降低火焰温度。根据化学平衡原则，燃烧产物的组成很大程度上取决于最终温度。在有离解的情况下，燃烧产物的确定会变得更加复杂，式 (1-8) 中的 M_s 及 T_f 同样都是未知数，求解方程必须借助于化学平衡相关方程。

绝热火焰温度的影响因素很多，主要有空气燃料比、初始温度和初始压力。

2. 热力学平衡与自由能

热力学平衡是指在没有外界影响的条件下，某个系统各部分的宏观性质（化学成分、物质的量、温度、压力、体积、密度等）在长时间内不发生任何变化的系统热力学状态。热力学平衡是一种动态平衡，系统必须同时满足热平衡、力学平衡、相平衡和化学平衡 4 个条件。稳定燃烧系统也属于一种热力学平衡系统。与热力学平衡相关的几个概念及热力学平衡判据如下。

1) 吉布斯 (Gibbs) 自由能

化学系统（燃烧系统属于一种化学系统）的热力学平衡条件可从热力学第一、第二定律得到

$$dq = de + pdV \quad (1-9)$$

$$ds = dq/T \quad (1-10)$$

在等温等压条件下，利用式 (1-9) 和式 (1-10) 可得

$$d(e + pV - Ts)_{T,p} = 0 \quad (1-11)$$

因为 $h = e + pV$ (h 为焓)，则吉布斯自由能为

$$g = e + pV - Ts = h - Ts \quad (1-12)$$

吉布斯自由能的物理含义是在恒温恒压过程中，除体积变化所做的功以外，从系统所能获得的最大功。换句话说，在恒温恒压过程中，除体积变化所做的功以外，系统对外界所做的功只能等于或者小于吉布斯自由能的减小。因此，吉布斯自由能的变化可作为恒温恒压过程中热力学系统自发与平衡的判据。

2) 生成吉布斯自由能

由于自由能的绝对值很难求出，它同时又是一个状态函数，所以实际应用时，就采用各种物质与稳定单质的相对值，即生成吉布斯自由能。它是在一定条件下，稳定单质生成

1 mol 化合物的自由能, 以 Δg_f 表示, 单位为 kJ/mol。

通过生成吉布斯自由能, 能算出标准反应自由能。

3) 反应自由能

反应自由能是指在一定状况下, 反应物生成生成物所需要的能量。对某一反应系统, 类似于反应热, 定义标准反应自由能为

$$\Delta G_R = \sum_{i=P} M_i \Delta g_{fi} - \sum_{j=R} M_j \Delta g_{fi} \quad (1-13)$$

式中 ΔG_R ——反应自由能, kJ;

P ——生成物;

R ——反应物。

根据式 (1-13) 可以看出, 通过生成吉布斯自由能, 能算出标准反应自由能, 即用生成物的生成吉布斯自由能与各自的化学计量系数相乘后减去反应物的生成吉布斯自由能与各自的化学计量系数相乘后的乘积。

4) 热力学平衡判据

将式 (1-12) 带入式 (1-11), 得等温等压条件下热力学平衡条件为

$$(dg)_{T,p} = 0 \quad (1-14)$$

dg 或 ΔG_R 称为体系自由能, 可作为等温等压条件下过程能否自动进行或体系是否处于平衡态的判据。对于等温等压且无有用功 (非体积功) 的化学反应而言:

$\Delta G_R > 0$ 时, 表示反应不能自动正向进行, 而能自动逆向进行, 要自动正向进行则必须向系统输入功;

$\Delta G_R < 0$ 时, 表示系统反应能自发进行, 并在反应过程中向周围环境做净功;

$\Delta G_R = 0$ 时, 反应自由能为零, 表示系统处于化学平衡状态。

ΔG_R 的值愈负, 反应正向趋势愈大, 但不意味着反应速度愈大。主要是因为化学热力学能判断反应可能性及程度, 但反应速度和反应经历的途径还需化学动力学来分析。

3. 平衡常数

当一个可逆反应到达平衡时, 生成物浓度或分压力的乘积与反应物浓度或分压力的乘积之间的比值为一常数, 该常数称为平衡常数。用浓度计算的平衡常数以 K_c 表示, 用分压力计算的平衡常数以 K_p 表示。

在一定温度下, 可逆反应



达到平衡, 则平衡常数为

$$K_p = \frac{p_Y^y p_Z^z}{p_A^a p_B^b} \quad (1-15)$$

平衡常数 K_p 可以由标准反应自由能求得

$$K_p = \exp \left(- \frac{\Delta G_{R,298}^0}{RT} \right) \quad (1-16)$$

式中 $\Delta G_{R,298}^0$ ——标准反应自由能, J/mol;

R ——摩尔气体常数, $R = 8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

式(1-15)表明 K_p 愈大, 反应物平衡分压愈小, 生成物平衡分压愈大, 反应完成程度愈高; 相反, 若 K_p 值愈小, 反应物平衡分压愈大, 生成物平衡分压愈小, 反应完成程度愈低。因此, 化学反应的平衡常数可以作为反应可完成程度的标志。

式(1-16)表明对于压强表示的平衡常数 K_p 仅是温度的函数, 而与压力无关。反应有一个理论上的最大产量。只要条件固定, 这个数值就固定了, 绝不会超越这个限度。只有改变条件(如改变温度等), 才有可能使这个数值发生变化, 可在新的条件下达到新的平衡, 从而又有一个新的平衡常数或最大产值。

(五) 理想气体(完全气体)和状态方程

在火灾和爆炸等热动力问题的研究和分析中, 经常要涉及压力、体积、温度等量的变化。这些量的变化可以基于平衡态时 p 、 V 、 T 的关系进行计算。不同的气体有不同的状态方程。

(1) 理想气体: 是指分子间无作用力, 且分子体积为零的理想化气体。理想气体是一种理想化的模型, 实际并不存在。实际气体中, 凡是本身不易被液化的气体, 低压、高温、高比体积条件下的实际气体, 其性质已经十分接近于理想气体, 可作为理想气体来处理。

(2) 状态方程: 当热力系统处于平衡状态时, 基本状态参数 p 、 V 、 T 之间的函数关系称为状态方程, 记为

$$f(p, V, T) = 0$$

理想气体状态方程为

$$pV = nRT \quad (1-17)$$

式中 n ——气体物质的量, mol。

该方程是实际气体在极稀薄状态下的极限近似, 反映实际气体在稀薄极限状态下的所有属性。而对于真实气体, 必须考虑到分子间的作用力和分子本身体积, 将理想气体状态方程式修正后才能应用:

$$pV = zRT \quad (1-18)$$

$$z = V_{\text{实际}}/V_{\text{理想}}$$

式中 z ——压缩因子, 理想气体 $z = 1$ 。

z 表明了该实际气体与理想气体的偏离程度。在足够低的压力下, 几乎所有的气体 z 接近于 1。在高压下, z 大于或小于 1。

在室温和通常压力范围内, 实际气体中分子的体积和分子间的相互作用可以略去不计, 状态参量基本上能够满足克拉珀龙方程。

(六) 气体的离解

燃烧产物的组成和含量是温度和压力的函数。对于一个 C-H-O-N 系统的富氧情况, 主要产物是 CO_2 、 H_2O 、 O_2 和 N_2 , 随着火焰温度的提高, 离解开始出现, 从而可能产生 CO 、 H_2 、 OH 、 H 、 O 、 O_3 、 C 、 CH_4 、 N 、 NO 及 NH_3 等组分。但在不同的温度和压力下, 离解的产物是不同的。

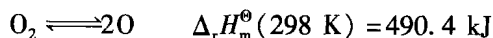
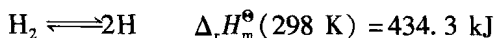
(1) $T > 2200 \text{ K}$ 、 $p = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 或 $T > 2500 \text{ K}$ 、 $p = 2.02 \times 10^6 \text{ Pa}$ 时, 将至少产生 1% 的 CO_2 和 H_2O 离解:





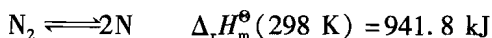
产物中包含 CO 、 H_2 和 OH 。

(2) $T > 2400 \text{ K}$ 、 $p = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 或 $T > 2800 \text{ K}$ 、 $p = 2.02 \times 10^6 \text{ Pa}$ 时, H_2O 、 O_2 和 H_2 离解 (富氧情况下):



因此, 富氧火焰里, 水可能离解成 H_2 、 O_2 、 OH 、 H 和 O 等各种成分。

(3) $T > 3000 \text{ K}$ 、 $p = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 或 $T > 3600 \text{ K}$ 、 $p = 2.02 \times 10^6 \text{ Pa}$ 时, N_2 开始离解:



上述表明, 绝热火焰温度的求解在于产物的组成。如果知道了系统的大概温度范围, 就可以应用上面指出的离解反应确定产物的组成。

二、化学动力学

在矿井火灾 (或爆炸) 期间, 灾害的发生发展快慢所产生的破坏效应和破坏范围是有所不同的。实际上, 火灾 (或爆炸) 过程本质上就是化学反应的过程。从灾害防治及救灾角度, 需要了解火灾 (或爆炸) 的反应速度、影响因素、发生机理及控制反应过程的方法和手段。这些问题的解决依赖于化学动力学相关理论。

化学动力学是研究化学反应过程的速率和反应机理的学科, 研究对象是物质性质随时间变化的非平衡的动态体系。化学动力学基本任务包括: ①确定各种化学反应速度以及各种因素 (浓度、压力、介质、催化剂、温度等) 对反应速度的影响, 以提供合适反应条件来控制反应速度; ②研究化学反应机理, 即研究从反应物过渡到生成物所经历的途径。

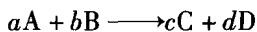
(一) 基元反应 (简单反应) 和复杂反应

基元反应: 反应物分子碰撞一步转化为产物分子的反应。

复杂反应: 需要经过两个或更多的基元反应中间阶段才形成最后产物的反应。

(二) 反应速度表示法

对于任一反应



某物质的反应速度可写成:

$$\omega_{\text{A}} = -\frac{dc_{\text{A}}}{dt}, \omega_{\text{B}} = -\frac{dc_{\text{B}}}{dt}, \omega_{\text{C}} = \frac{dc_{\text{C}}}{dt}, \omega_{\text{D}} = \frac{dc_{\text{D}}}{dt}$$

式中 ω ——反应速度, $\text{mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$, 或 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$;

c ——浓度, mol/cm^3 或 kg/m^3 。

化学反应过程中各物质浓度变化不一样, 因此, 各物质反应速度也不同, 即

$$\omega_{\text{A}} \neq \omega_{\text{B}} \neq \omega_{\text{C}} \neq \omega_{\text{D}}$$

但是

$$\frac{1}{a}\omega_{\text{A}} = \frac{1}{b}\omega_{\text{B}} = \frac{1}{c}\omega_{\text{C}} = \frac{1}{d}\omega_{\text{D}}$$