МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»
Политехнический институт
Факультет «Механико-технологический»
Кафедра «Безопасности жизнедеятельности»

РАБОТА ПРОВЕРЕНА
Рецензент,
_____
«_____»_____2018 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ
Заведующий кафедрой БЖД
_____/ А.И. Сидоров /
«_____»_____2018 г.

Исследование параметров горючести смесей веществ

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ 20.04.01.2018.582 ПЗ МД

Научный руководитель, доцент
_____/А.И. Солдатов /
«____»_____2018 г.

Автор диссертации
студент группы П-267
_____ /Д.А. Лактионов /
«____»_____2018 г.

Нормоконтролер, доцент
_____ /Г.А. Полунин /
«____»_____ 2018 г.

Челябинск 2018

РЕФЕРАТ

Лактионов Д.А. Исследования параметров горючести смесей веществ – Челябинск: ЮУрГУ, П – 267, 2018. – 66 с., 13 ил., 14 табл., библиогр. список – 51 наим.

Рассмотрены пожароопасные свойства щелочных металлов, нормативная документация, характеризующая параметры горючести смесей веществ. Предложена методика исследования влияния различных параметров горючести смесей веществ.

В ходе работы были проведены термодинамические расчеты, и получены расчетные значения количества вещества необходимого для самовоспламенения водорода. Проведены исследования горючести системы щелочных металлов с водой, и влияние различных показателей на воспламенение и самовоспламенение исследуемых смесей веществ.

В ходе проведенных исследований были определены количественные значения параметров горючести щелочных металлов при взаимодействии с водой, а также определены оптимальные условия проведения данных экспериментов.

Показана применимость разработанной методики определения показателей пожароопасности смесей веществ, на примере взаимодействия металлов щелочного ряда с водой, а также исследованы влияния различных факторов на скорость воспламенения.

SYNOPSIS

Laktionov D. A. studies of combustibility parameters of mixtures of substances-Chelyabinsk: SUSU, P-267, 2018. – 66 p., 13 ill., 14 table., Bibliograft – 51.

The fire-hazardous properties of alkali metals, regulatory documentation that characterizes the flammability of mixtures of substances are considered. A technique is proposed for studying the effect of various combustibility parameters of mixtures of substances.

In the course of the work, thermodynamic calculations were carried out, and the calculated values of the amount of the substance necessary for autoignition of hydrogen were obtained. The flammability of the alkali metal system with water has been studied, and the influence of various indices on the ignition and autoignition of the investigated mixtures of substances.

In the course of the studies, the quantitative values of the alkali metal combustibility parameters were determined in interaction with water, and the optimal conditions for carrying out these experiments were determined.

The applicability of the developed methodology for determining the fire hazard indices of mixtures of substances is shown, for example, the interaction of alkaline metals with water.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ……7
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 9
1.1 Пожаровзрывоопасность веществ и материалов 9
1.1.1Характеристика пожаровзрывоопасности веществ и материалов 9
1.1.2Характеристика показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов 11
1.2 Характеристика смесей веществ, подверженных возгоранию 16
1.3 Аспекты химизма щелочных металлов..... 19
1.4 Распространенность и получение щелочных металлов 20
1.4.1 Литий 21
1.4.2 Натрий и калий..... 22
1.5 Применение щелочных металлов 24
1.6 Задачи работы 28
2 ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ 29
2.1 Объект исследования 29
2.2 Методы исследования..... 31
2.2.1 Определение минимального количества металла, необходимого для достижения температуры самовоспламенения водорода 31
2.2.2 Расчет тепловых эффектов химических реакций щелочных металлов с водой..... 32
2.2.3 Определение скорости протекания реакции в зависимости от формы исследуемых металлов при взаимодействии с водой 34
2.2.4 Определение параметров горючести смесей веществ в зависимости от температуры воды 38

2.2.5 Определение параметров горючести смесей веществ в зависимости от pH воды 39

3 ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЖАРООПАСНЫХ И ВЗРЫВООПАСНЫХ СВОЙСТВ ИССЛЕДУЕМЫХ ВЕЩЕСТВ 42

3.1 Пожаровзрывоопасные свойства лития 43

3.2 Пожаровзрывоопасные свойства натрия 45

3.3 Пожароопасные свойства калия 47

4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ГОРЮЧЕСТИ НА ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ ИССЛЕДУЕМЫХ ВЕЩЕСТВ 48

4.1 Исследование влияния количества металла на способность самовоспламенения 48

4.2 Исследование влияния формы вещества на скорость воспламенения 49

4.3 Исследования влияния температуры, количества и pH воды на скорость протекания химической реакции 51

4.4 Определение времени начала воспламенения и количества вещества необходимого для его возникновения 57

4.5 Выводы по главе 59

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 61

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК 62

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. В исследованиях пожарно-технического характера большое внимание уделяется обеспечению пожарной безопасности. Основным этапом для обеспечения взрывопожарной и пожарной безопасности является анализ показателей горючести применяемых веществ и материалов.

Горючесть является основным свойством всех материалов и веществ в пожарной безопасности. Однако для смесей веществ оценка горючести носит только качественный характер, тогда как для снижения пожароопасных ситуаций необходимо знать параметры количественной оценки свойств горючести.

Существующие классификации смесей веществ чрезвычайно условны, поскольку время воспламенения смеси зависит от огромного количества параметров, реагирующих по-разному в зависимости от множества факторов.

Возникновению пожара или взрыва способствует наличие в помещениях горючей пыли или волокон. Большую опасность представляют сосуды и аппараты с горючими жидкостями, а также различные химические вещества, используемые в технологических процессах. Эти вещества несут опасность, находясь в составе различных смесей, и способны самовоспламеняться в различных условиях.

Целью работы является определение количественных значений параметров горючести щелочных металлов при взаимодействии с водой.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

– разработка методики проведения исследования параметров горючести исследуемых смесей веществ;

– проанализировать влияние количества и дисперсности вещества на скорость воспламенения, а также влияние температуры, количества и pH воды на воспламенение и самовоспламенение исследуемых веществ;

– выделить основные пожароопасные и взрывоопасные параметры горючести исследуемых веществ, и получить количественные значения данных параметров.

Научная новизна. Определение количественных значений параметров горючести смесей веществ, влияющих на пожароопасность.

Практическое применение. Разработана оптимальная методика определения параметров горючести смесей веществ, а также нахождения количественного значения каждого параметра горючести.

Апробация результатов исследования: результаты работы представлены на IV всероссийской студенческой конференции (с международным участием) «Безопасность жизнедеятельности глазами молодежи», ЮУрГУ г. Челябинск (апрель 2017 г.)

Публикации. По теме диссертационной работы опубликованы 2 статьи в сборниках по итогам конференций.

1.Солдатов, А.И. Необходимость исследования горючести веществ и материалов / А.И. Солдатов, Д.А. Лактионов, К.А. Тельманова //сборник всероссийской студенческой конференции: «Безопасность жизнедеятельности глазами молодежи». – 2017. – С. 223-226.

2.Солдатов, А.И. Самовозгорание смесей веществ / А.И. Солдатов, К.А. Тельманова, Д.А. Лактионов//сборник всероссийской студенческой конференции: «Безопасность жизнедеятельности глазами молодежи». – 2017. – С. 260-264.

Структура и объем диссертации. Текст диссертационной работы изложен на 66 страницах, включающих 13 рисунков и 15 таблиц и список цитируемой литературы 51 наименования. Основной текст разделен на введение, 4 главы и заключение с библиографическим списком.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Пожаровзрывоопасность веществ и материалов

Представления об условиях протекания химической реакции в форме взрыва и формах превращения взрывчатых систем являются теоретической основой анализа вероятности возникновения взрывоопасных ситуаций. Практически эта работа начинается с определения характеристик пожаровзрывоопасности обращающихся в технологическом процессе или образующихся в нем веществ или их смесей.

1.1.1 Характеристика пожаровзрывоопасности веществ и материалов

Показатели пожаровзрывоопасности веществ и материалов определяют с целью получения исходных данных для разработки систем по обеспечению пожарной безопасности и взрывобезопасности.

Пожаровзрывоопасность веществ и материалов определяется показателями, выбор которых зависит от агрегатного состояния вещества (материала) и условий его применения [1].

Номенклатура показателей пожаровзрывоопасности для оценки опасности действующих производств и методы их определения установлены в ГОСТ 12.1.044–89 [7].

Для каждой группы горючих материалов (газы, жидкости, пыли, твердые материалы) введен перечень показателей, необходимое количество которых определяется в соответствии с потребностями обеспечения безопасности конкретного технологического процесса. При этом были выделены показатели, обязательные для включения в стандарты и технические условия на вещества и материалы. Например, для горючих газов и пылей – группа горючести, концентрационные пределы распространения пламени, температура самовоспламенения, способность взрываться при взаимодействии с водой,

кислородом воздуха и другими веществами. Для жидкости кроме перечисленных показателей обязательными также являлись температуры вспышки и воспламенения и температурные пределы распространения пламени.

В соответствии с Федеральным законом от 22 июля 2008 г. № 123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» [2].

Обязательными показателями для включения в техническую документацию являются:

а) для газов – группа горючести; температура самовоспламенения; концентрационные пределы распространения пламени; максимальное давление взрыва; скорость нарастания давления взрыва;

б) для жидкостей – группа горючести; температура вспышки; температура воспламенения; температура самовоспламенения; температурные пределы распространения пламени;

в) для твердых веществ и материалов (за исключением строительных материалов) – группа горючести; температура воспламенения; температура самовоспламенения; коэффициент дымообразования; показатель токсичности продуктов горения;

г) для твердых дисперсных веществ – группа горючести; температура самовоспламенения; максимальное давление взрыва; скорость нарастания давления взрыва; индекс взрывоопасности.

Оценка пожаровзрывоопасности веществ начинается с их классификации по горючести. Все вещества и материалы по данному признаку разделяют на три группы:

1) негорючие (несгораемые), не способные к горению на воздухе. Негорючие вещества могут быть пожароопасными (например, окислители или вещества, выделяющие горючие продукты при взаимодействии с водой, кислородом воздуха или между собой);

2) трудногорючие (трудносгораемые), способные гореть в воздухе при воздействии источника зажигания, но неспособные самостоятельно гореть после его удаления;

3) горючие (сгораемые), способные самовозгораться, а также возгораться при воздействии источника зажигания и самостоятельно гореть после его удаления.

Способность взрываться и гореть при взаимодействии с водой, кислородом воздуха и другими веществами при их контакте – качественный показатель, характеризующий особую пожаровзрывоопасность некоторых веществ. Он используется при категорировании помещений и зданий по взрывопожарной и пожарной опасности, выборе безопасных условий проведения технологических процессов и условий совместного хранения и транспортирования разных материалов.

Кроме того, при оценке пожаровзрывоопасности горючих жидкостей следует иметь в виду, что их горение осуществляется в паровой фазе. Жидкость сначала испаряется, ее пары образуют горючую смесь с воздухом, способную к самовоспламенению и горению. Для устойчивого горения жидкостей необходимо, чтобы скорость их испарения была достаточной для подпитывания горения в паровой фазе. Таким образом, с одной стороны, для жидкостей применимы те же показатели, что и для газовоздушных смесей, а с другой – необходимы дополнительные показатели, учитывающие специфику механизма воспламенения и горения. К числу таких показателей относятся температуры вспышки, воспламенения и температурные пределы распространения пламени [11, 14].

1.1.2 Характеристика показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов

В исследованиях пожарно-технического характера большое внимание уделяется обеспечению пожарной безопасности. Основным этапом для

обеспечения взрывопожарной и пожарной безопасности является анализ показателей пожарной опасности применяемых веществ и материалов.

Классификация веществ и материалов по пожаровзрывоопасности и пожарной опасности используется для установления требований пожарной безопасности при получении веществ и материалов, применении, хранении, транспортировании, переработке и утилизации.

Перечень показателей, необходимых для оценки пожаровзрывоопасности и пожарной опасности веществ и материалов в зависимости от их агрегатного состояния, приведен в таблице 1 [3].

Показатели пожаровзрывоопасности и пожарной опасности веществ и материалов используются для установления требований к применению веществ и материалов, а также для расчета пожарного риска.

Таблица 1 – Основные параметры горючести смесей веществ [27, 28]

Параметры горючести	Вещества и материалы в различном агрегатном состоянии			Пыли
	газообразные	жидкие	твердые	
Группа горючести	+	+	+	+
Группа распространения пламени	–	–	+	–
Излучающая способность пламени	+	+	+	+
Концентрационные пределы распространения пламени (воспламенения) в газах и парах, объемные проценты, пылях, килограмм на кубический метр	+	+	–	+
Способность гореть при взаимодействии с водой, кислородом воздуха и другими веществами	+	+	+	+
Способность к самовозгоранию	–	–	+	+
Температура воспламенения, градус Цельсия	–	+	+	+
Температура вспышки, градус Цельсия	–	+	–	–
Температура самовоспламенения, градус Цельсия	+	+	+	+

Окончание таблицы 1

Параметры горючести	Вещества и материалы в различном агрегатном состоянии			Пыли
	газообразные	жидкие	твердые	
Температурные пределы распространения пламени (воспламенения), градус Цельсия	-	+	-	-
Удельная теплота сгорания, Джоуль на килограмм	+	+	+	+

Физико-химические свойства обращающихся в производстве веществ и материалов в значительной степени определяют особенности пожарной опасности технологических процессов производств. Основные показатели пожаровзрывоопасности веществ и материалов, которые наиболее часто используются при анализе пожарной опасности технологических процессов и область использования этих показателей приведена в таблице 2.

Таблица 2 – Основные показатели пожаровзрывоопасности веществ и материалов и область их применения [22]

Показатель	Обозначения	Область применения
Температура вспышки	$T_{всп}$	При классификации веществ, категорировании помещений зданий по взрывопожарной и пожарной опасности и оценке пожаровзрывоопасности производственных процессов
Температура самовоспламенения	$T_{смв}$	При оценке пожаровзрывоопасности веществ и материалов

Окончание таблицы 2

Нижний и верхний пределы распространения пламени	$J_н$, $j_в$	При оценке размеров взрывоопасных зон и горючести среды в аппаратах
Нижний и верхний температурные пределы распространения пламени	$T_{нп}$, $t_{вп}$	При оценке горючести среды в аппаратах и для расчета концентрационных пределов распространения пламени
Минимальная флегматизирующая концентрация флегматизатора	$J_ф$	При разработке мероприятий пожарной профилактики и технологических процессов производств

Температура вспышки tвсп – самая низкая температура горючего вещества, при которой над его поверхностью образуются пары или газы, способные вспыхивать в воздухе от источника зажигания, но скорость их образования недостаточна для возникновения устойчивого горения.

Температура самовоспламенения tсв – самая низкая температура вещества, при которой происходит резкое увеличение скорости экзотермических реакций, заканчивающихся пламенным горением.

Нижний концентрационный предел распространения пламени (предел воспламенения) Jн – это такая доля горючего в смеси с окислителем, с уменьшением которой смесь становится не способной к распространению пламени.

Верхний концентрационный предел распространения пламени Jв – это такая доля горючего в смеси с окислителем, с увеличением которой смесь становится не способной к распространению пламени.

Температурные пределы распространения пламени – это значения температур, при которых насыщенные пары вещества образуют в смеси с окислителем концентрации, равные соответственно нижнему (нижний температурный предел tнп) или верхнему (верхний температурный предел tвп) концентрационным пределам распространения пламени.

Эти и другие показатели пожаровзрывоопасности веществ и материалов определяются экспериментально по специальным методикам. Методы расчетного определения показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов опубликованы в государственных стандартах, инструкциях и руководствах. При использовании показателей пожарной опасности веществ и материалов необходимо отдавать предпочтение экспериментальным данным, так как относительная погрешность расчетного определения этих показателей составляет 5% и более.

Горючие смеси представляют собой смеси горючих веществ с окислителями в строго заданных соотношениях. В большинстве случаев окислителем является воздух, в котором содержится около 21% (по объему) кислорода. Горючие смеси, или взрывоопасные концентрации (ВОК), способны образовывать горючие газы, пары пожароопасных жидкостей и пыли твердых горючих материалов. Нижняя граница области горения (области воспламенения) соответствует нижнему концентрационному пределу распространения пламени, а верхняя граница - верхнему пределу.

Таким образом, если концентрация горючего в смеси с воздухом больше и меньше, то смесь является горючей (взрывоопасной) [21].

1.2 Характеристика смесей веществ, подверженных возгоранию

Многие вещества и материалы при определенных условиях могут вступать в химическое взаимодействие с положительным тепловым эффектом реакций (экзотермичностью) при контакте с воздухом, водой или друг с другом, а также могут саморазлагаться при нагревании или механических воздействиях. Выделяющегося при этом в зоне реакции тепла может быть достаточно для нагрева веществ и материалов до их самовоспламенения.

Самовоспламенение – процесс возникновения горения в результате нагрева газопаровоздушной смеси до такой температуры, выше которой она загорается самостоятельно, без дополнительного внешнего источника зажигания (температура самовоспламенения). Но существуют вещества и смеси способные самовоспламенятся и при комнатной температуре без воздействия видимого источника тепла [38].

Механизм работы таких смесей – самоускоряющаяся экзотермическая реакция, протекающая с воспламенением смеси. Вследствие этого время воспламенения таких смесей зависит от внешней температуры: чем она выше, тем время воспламенения меньше. При очень высокой скорости развития процесса самовозгорания могут быть получены и самодетонирующие смеси (например, смесь алюминиевой пыли, угля и перекиси водорода или смесь нитрата аммония с перманганатом калия).

По скорости воспламенения вещества и смеси можно разделить на: воспламеняющиеся немедленно (в течение 2 секунд после смешивания реагентов), воспламеняющиеся через непродолжительное время (в диапазоне от 1 до 5 минут после смешивания реагентов) и воспламеняющиеся через продолжительное время (более 5 минут после смешивания реагентов). Следует заметить, что эта классификация очень условна, вследствие сильной зависимости времени воспламенения от внешних условий (состав смеси, температура воздуха,

влажность воздуха и реагентов, концентрация реагентов). Большинство смесей и веществ воспламеняются немедленно после смешивания или попадания на воздух.

По условиям воспламенения вещества и смеси можно разделить на несколько групп:

1. Вещества и смеси, воспламеняющиеся в парах или газах отличных от воздуха.

2. Вещества и смеси, самовоспламеняющиеся при соприкосновении с воздухом.

3. Вещества и смеси, самовоспламенение которых активируется водой. Это смеси, в которых вода служит растворителем для одного из компонентов, после растворения, которого начинается интенсивная экзотермическая реакция, приводящая к воспламенению смеси.

Основным параметром, характеризующим степень пожарной опасности вещества при самовоспламенении, является температура самовоспламенения, при которой происходит резкое увеличение скорости экзотермической реакции, приводящее к появлению пламенного горения. Все факторы, увеличивающие интенсивность тепловыделения горючей системы, приводят к снижению температуры самовоспламенения. Все факторы увеличивающие теплоотдачу горючей системы приводят к увеличению температуры самовоспламенения [12].

Химическое самовозгорание возникает в месте контакта взаимодействующих веществ, реагирующих с выделением тепла. В зависимости от характера окислителя, вступающего в реакцию с горючим материалом, этот вид самовозгорания можно подразделить на самовозгорание при контакте с кислородом воздуха, при контакте с водой и при контакте с химическим окислителем.

Другой вид химических реакций веществ связан с взаимодействием воды или влаги. При этом также выделяется достаточная для самовозгорания веществ и

материалов температура. Примерами могут служить такие вещества, как калий, натрий, карбид кальция, негашеная известь [9].

Особенностью щелочноземельных металлов является их способность разогреваться под действием влаги до больших температур и расщеплять влагу воздуха на водород и кислород.

Физическое самовозгорание является следствием тепловыделения физических процессов. К таким относятся: адсорбция – поглощение газов на поверхности твердых веществ, абсорбция – растворение паров и газов в жидкостях, тепловыделение при трении.

Микробиологическое самовозгорание характерно для материалов, в которых возможна жизнедеятельность микроорганизмов. В основном – это растительные материалы. Самовозгорание происходит, как правило, в глубине материала при длительном хранении и определенной влажности хранимого материала. В процессе протекания данного вида самовозгорания на разных его этапах могут проходить и другие процессы, характерные для ранее перечисленных видов самовозгорания.

Тепловое самовозгорание возникает при нагревании вещества до температуры, обеспечивающей его термическое разложение и дальнейшее самоускоряющееся самонагревание за счет теплоты экзотермической реакции, окисления продуктов, термического разложения в объеме горючего материала. Сам процесс протекает в глубине материала в форме тления, которое затем может переходить в пламенное горение на поверхности.

Знание веществ, склонных к самовозгоранию, самовоспламенению и их пожароопасных свойств, позволяет эффективно применять меры противопожарной защиты. Именно это является залогом безопасной производственной деятельности объекта, где используются вещества и материалы склонные к самовозгоранию и самовоспламенению [3, 38].

1.3 Аспекты химизма щелочных металлов

Щелочные металлы – это наиболее типичные представители металлов, являющиеся самыми активными и в соединениях всегда проявляющие валентность 1. Восстановление же ионов этих металлов происходит с большим трудом [31].

Так как в ряду напряжений щелочные металлы стоят далеко впереди водорода, то они вытесняют его не только из кислот, но и из воды (где концентрация водородных ионов очень мала), разлагая ее и образуя сильные основания, хорошо растворимые в воде, часто называемые едкими щелочами.

Будучи слабо нагретыми в атмосфере водорода, щелочные металлы образуют солеобразные гидриды, восстанавливая даже инертные атомы водорода. С водой гидриды взаимодействуют с образованием водорода и щелочи.

Энергично щелочные металлы реагируют и с галогенами, особенно с хлором и фтором. Эти металлы образуют большое число солей. За исключением нескольких солей лития, а также солей хлорной кислоты, почти все они легко растворимы в воде.

Также следует отметить, что щелочные металлы растворяются в аммиаке, аминах и эфирах [43].

В связи со столь высокой активностью щелочных металлов их следует хранить под слоем керосина или парафинового масла.

Еще одной особенностью щелочных металлов являются их характеристические спектры. Эти металлы окрашивают пламя газовой горелки в характерный цвет и при рассмотрении окрашенного пламени в спектроскоп видны отдельные яркие линии, окраска данных линий представлена на рисунке 1.

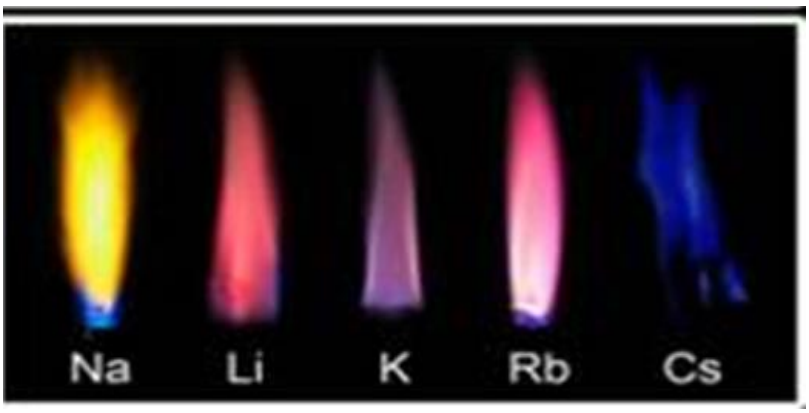

Рисунок 1 – Окраска пламени солями щелочных металлов

Положение этих линий настолько характерно, что на этом основании щелочные металлы можно легко идентифицировать [29, 47].

Ионы металлов легко определить по изменению окраски пламени.

Соли лития – карминово-красная окраска пламени. Соли натрия – желтая окраска пламени. Соли калия – фиолетовая окраска пламени.

1.4 Распространенность и получение щелочных металлов

Благодаря чрезвычайной способности к окислению щелочные металлы встречаются в природе исключительно в виде соединений.

К наиболее распространенным относятся натрий и калий, остальные же щелочные металлы относятся к редким и рассеянным элементам, содержание франция – ничтожно мало, распространенность щелочных металлов представлена в таблице 3.

Щелочные металлы широко применяются в развитии новых отраслей науки и техники. При этом необходимо учитывать, что часть этих металлов остается в геохимическом смысле редкими элементами.

Таблица 3 – Распространенность щелочных металлов [24]

Порядковый номер элемента	Символ элемента	Массовая доля, %		
		В земной коре	В воде океанов	В биосфере
3	Li	$6\cdot10^{-3}$	$1,5\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5}$
11	Na	2,64	1,03554	0,02
19	K	2,5	0,03875	0,3
37	Rb	$2,9\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-4}$
55	Cs	$6,5\cdot10^{-4}$	$3,7\cdot10^{-8}$	$1\cdot10^{-5}$
87	Fr	$1\cdot10^{-21}$	-	-

Щелочные металлы являются полезными и необходимыми не только в виде соединений, но и в виде чистых металлов, применяемых главным образом как незаменимые добавки к сплавам и как теплоносители в атомных реакторах.

1.4.1 Литий

Литий распространен в природе достаточно широко. Спутник природных месторождений натрия и калия, он образует сложные минералы типа алюмосиликатов, в которых содержание лития составляет всего несколько процентов. В небольших количествах литий присутствует в воде многих минеральных источников, морской воде, почве и в золе таких растений, как табак (до 0,5%), чай, хмель, сахарная свекла и др.

Переработку литиевых руд сильно затрудняет малое содержание металла в минерале. Промышленным методом литий извлекают из предварительно измельченных и сплавленных минералов так называемым сульфатным методом: после вскрытия минерала серной кислотой происходит осаждение карбоната лития Li_2CO_3 из раствора сульфата лития Li_2SO_4 содой Na_2CO_3.

Растворением получаемого технического карбоната лития в соответствующей кислоте, например соляной HCl, с последующей перекристаллизацией может быть получена любая соль лития (LiCl).

Металлический литий получают электролизом расплава смеси хлорида лития LiCl и калия KCl с применением графитового анода и стального катода, реакция представлена формулой 1. При таком методе содержание примесей составляет до 5,5%.

$$2LiCl + 2H_2O \rightarrow H_2 + Cl_2 + 2LiOH \quad (1)$$

Литий высокой степени чистоты (99,95%) получают электролизом насыщенного раствора LiCl в пиридине, разложением соединения NH_3Li в вакууме при 50 – 60 °С и восстановлением окиси лития алюминием в вакууме при температуре 950 – 1000 °С.

Получение лития высокой степени чистоты, как и других щелочных металлов, представляет большую трудность. В литии согласно ГОСТ 8774-75 его содержание должно быть не менее 99,9%. Из примесей нормируется содержание натрия, кальция, калия, магния, марганца, железа, алюминия, двуокиси кремния и нитридного азота. В наибольших количествах присутствуют элементы-аналоги, такие как калий и натрий [17, 35, 44].

1.4.2 Натрий и калий

Соединения натрия и калия в общем виде встречаются примерно одинаково часто, хотя соединения калия менее распространены, чем соединения натрия.

Натрий – шестой элемент по распространенности в земной коре. Наиболее распространенными минералами являются альбит (натриевый полевой шпат) $Na[Al_3O_8]$, нитронатрит (натрионная или чилийская селитра) $NaNO_3$, криолит $Na_3[AlF_6]$. Значительные количества натрия растворены в морской воде в виде хлористого натрия NaCl (10,6 г ионов Na^+ в 1 л морской воды). Его скопления образуют мощные отложения каменной соли (галит) во многих местах земного шара.

В верхних слоях этих отложений иногда содержатся значительные количества калия, преимущественно в виде хлористого калия и двойных солей с натрием и магнием. Однако большие скопления калиевых солей имеющих промышленное значение, встречаются редко. Содержание хлористого калия в морской воде незначительно, примерно 40/1 по сравнению с содержанием натрия (это объясняется тем, что в противоположность соединениям натрия земная поверхность сильно адсорбирует соединения калия, так что они не достигают моря). Из земной поверхности калий попадает в растения, поэтому он всегда содержится в их золе в виде карбоната (поташа). Наоборот, содержание натрия в золе материковых растений невелико [35].

Калий – седьмой элемент по распространенности в земной коре, входит в состав различных минералов и горных пород силикатного типа. Наиболее распространенные минералы - ортоклаз (калиевый полевой шпат) $K[AlSi_3O_8]$ и мусковит (калиевая слюда) $KAl_2[(OH,F)2AlSi_3O_8]$, являющиеся составными частями многих распространенных пород, в частности, гранитов.

В технике металлический натрий получают в основном двумя способами: электролизом расплавленной гидроокиси этого металла NaOH с добавлением каустической соды Na_2CO_3, применяя медный катод, никелевый анод и диафрагмы из железной проволоки, а также электролизом смеси хлоридов натрия NaCl и кальция $CaCl_2$. Второй способ является более энергоемким и получаемый при этом натрий содержит примеси кальция менее 1 %.

В металлическом натрии марки ЧДА (ТУ 6-09-356-77) содержание основного компонента должно быть не менее 99,9%; из примесей нормируется содержание калия, кальция 0,02 мас.%, железа, тяжелых металлов, а также хлор и сульфатсодержащих веществ и кремнекислоты на уровне $1\cdot10^{-3}$ – $4\cdot10^{-3}$ мас.%. В натрии повышенной степени чистоты согласно ТУ 48-4-475-86 его содержание должно быть не менее 99,99%; из примесей нормируется содержание калия. Оно не должно превышать 0,01 мас.%.

Основным исходным продуктом для получения калиевых солей и металлического калия являются его растворимые природные соли: сольвинт, карналлит. Металлический калий получают в промышленных масштабах электролизом расплавленного едкого кали КОН, а также карбидным способом нагревая фторид калия с дикарбидом кальция по формуле 2:

$$2KF + CaC_2 \rightarrow 2K + 2C + CaF_2 \qquad (2)$$

Спектроскопически чистый калий, свободный от растворимых газов, может быть получен термическим разложением нитрида калия KN_3 в токе азота или в вакууме (320 – 360 °С).

В калии повышенной степени чистоты (ТУ 48-4-476-86) содержание его составляет 99,99 мас.%, основной примесью является натрий 0,01 мас.% [17, 32].

1.5 Применение щелочных металлов

Область применения щелочных элементов и их соединений в современном мире чрезвычайно велика и разнообразна. Она распространяется на медицину и пищевую промышленность, оптику и электронику, металлургию и атомную энергетику, что связано с рядом уникальнейших свойств этих элементов.

Щелочные металлы являются полезными и необходимыми не только в виде соединений, но и в виде чистых металлов, применяемых главным образом как незаменимые добавки к сплавам и как теплоносители в атомных реакторах.

Получение энергии с помощью термоядерного синтеза является возможным благодаря использованию в них в качестве топлива лития и его соединений, из которого в процессе ядерной реакции получают тритий. Также интересно отметить, что литий играет исключительную роль в процессах, протекающих в звездных системах. Согласно современным представлениям солнечная радиация

на первых этапах развития солнечных систем поддерживается главным образом за счет ядерных реакций лития, бериллия и бора.

Весьма перспективным является применение щелочных металлов при создании нетрадиционных источников энергии [16].

В настоящее время ценные и в большинстве своем уникальные свойства лития и его соединений, наряду с разнообразием областей их применения, делают литий по значимости в современной технике одним из важнейших среди редких элементов.

Одной из наиболее широких областей применения лития является производство сплавов, так как он обладает способностью легко сплавляться со многими металлами с образованием интерметаллических соединений, отличающихся большим разнообразием свойств. Так, например, при добавлении к техническому алюминию всего только 0,77 % лития значительно повышается его коррозионная стойкость и механическая прочность.

Наибольший интерес представляют собой сплавы лития с кальцием, применяемые для раскисления никеля, меди и их сплавов. В свинцовые баббиты литий добавляют в количестве 0,04%. Он повышает их твердость при нормальной и повышенной температурах и сопротивление деформировании, а также понижает коэффициент трения, благодаря чему устраняется «задирание» подшипников.

Металлический литий предложено использовать также для создания его парами инертной газовой атмосферы в отжиговых и других печах для предохранения изделий в печи от окисления и обезуглероживания.

Растворы лития (LiOH) применяются для заливки щелочных аккумуляторов, увеличивая их емкость, срок службы и повышая температурный диапазон действия.

Различные соединения лития применяют в керамике для получения эмалей и глазурей; при изготовлении стекол, пропускающих ультрафиолетовые лучи; как твердый источник для получения газообразного водорода в условиях, исключающих пользование баллонным водородом; как фиксатор азота. Огромное

значение имеют также соли лития, применяемые как компонент при сварке, в пиротехнике, в фотографии и медицине, при кондиционировании воздуха и др.

Монокристаллы различных соединений лития и других щелочных металлов используются для получения сцинтилляторов, применяемых для регистрации и спектрометрии частиц [44].

Особо следует отметить большую роль, которую играет литий в современном органическом синтезе, применяющем литий, главным образом, в виде двойного гидрида $LiAlH_4$, для реакций восстановления.

Следует отметить довольно многообразные области применения лития в военном деле. Безводная гидроокись лития применялась во флоте некоторых стран для очистки воздуха от углекислоты в подводных лодках. Гидрид лития применялся воздушным флотом для наполнения шаров, поднимающих радиоантенны самолетов, потерпевших крушение [20].

Литий можно использовать в качестве «топлива» для реактивных двигателей. Ядро лития легко расщепляется с выделением большого количества тепла.

Важнейшая область применения лития – ядерная энергетика. Большое применение получили изотопы лития, резко различающиеся по сечению поглощения тепловых нейтронов [23].

Расплавленный литий применяется в качестве жидкометаллического теплоносителя в ядерных энергетических установках. Такие теплоносители могут использоваться в паросиловых установках, а также для интенсификации тепловых процессов различных тепловых установок [26].

Натрий применяют как добавку в органических синтезах, например в красильном производстве; в качестве осушителя эфира и других безгалогенных соединений; в лабораториях натрий используют в качестве восстановителя; в осветительной технике в качестве наполнителя натриевых газоразрядных ламп.

В настоящее время металлический натрий находит широкое применение в различных отраслях промышленности.

Химическая промышленность широко использует металлический натрий для производства синтетического натрий-дивинилового каучука, натриесвинцового сплава, тетраэтилсвинца и этиловой жидкости, ацетоуксусного эфира, болеутоляющих и снотворных препаратов, пластификатов, для синтеза душистых веществ, алкоголятов, регенеративных веществ.

В металлургии натрий применяется для изготовления натрий-кальциевых баббитов, в качестве энергичного восстановителя при получении тугоплавких редких металлов, при получении металлического калия, как модификатор силумина и ряда других сплавов.

В последнее время выявлены преимущества металлического натрия перед магнием как восстановителя тетрахлорида титана.

Металлический натрий в ряде случаев может быть применен в качестве топлива, а при заключении в стальные трубы – в качестве проводника электрического тока. В установках по использованию атомной энергии натрий в чистом виде или в сплаве с калием применяется как теплоноситель при температурах 400 – 800 °С [24].

Сфера использования калия существенно ниже уже по сравнению с тем же натрием. Это обусловлено тем, что калий обладает большей химической активностью. Кроме того, калий является более дорогим металлом. Тем не менее, калий все же используется в различных отраслях промышленности.

Активней всего калий используют в химической промышленности для производства удобрений.

Кроме того, элемент и его соединения используют в машиностроении. Гидроксид калия – важнейший элемент для изготовления аккумуляторов. Соединения калия также используются в пищевой промышленности. Яркий пример – нитрат калия. Вещество является пищевой добавкой. Используется в качестве консерванта.

Металлический калий применяется в производстве калий дивинилового каучука. Особо широкое применение нашел калий при получении тетраокиси

калия – полупродукта в производстве регенеративных веществ, например для поглощения углекислоты, и влаги [39].

1.6 Задачи работы

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

– разработка методики проведения исследования параметров горючести исследуемых смесей веществ;

– проанализировать влияние количества и дисперсности вещества на скорость воспламенения, а также влияние температуры, количества и pH воды на воспламенение и самовоспламенение исследуемых веществ;

– выделить основные пожароопасные и взрывоопасные параметры горючести исследуемых веществ, и получить количественные значения данных параметров.

2 ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование проблем объективной оценки горючести смесей веществ и материалов на данный момент носит лишь оценочный характер по качественным показателям, тогда как для снижения пожаровзрывоопасных ситуаций необходимо знать и уметь определять количественные значения параметров горючести смесей веществ, а также разработать методики, позволяющие в довольно полной форме изучить пожароопасные свойства.

2.1 Объект исследования

Для исследования показателей горючести, мы в качестве объекта исследования использовали систему щелочных металлов с водой, которые при взаимодействии друг с другом выделяют пожаровзрывоопасный водород.

Под общим названием щелочные металлы объединяют элементы главной подгруппы первой группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева, которая включает: литий (Li), натрий (Na), калий (K), рубидий (Rb), цезий (Cs), а также крайне нестабильный элемент франций (Fr). Название «щелочные металлы» присвоено этим элементам, так как гидроокиси главных представителей этой подгруппы – натрия и калия – издавна были известны под названием «щелочей» [17].

В исследованиях мы использовали чистые щелочные металлы:

Литий металлический – ГОСТ 8784-58 [4]

Натрий металлический плавленый – ГОСТ 3273-75 [5]

Калий металлический – ГОСТ 10588-63 [6]

На рисунке 2 представлен литий – щелочной металл, который мы использовали в наших исследованиях.

Рисунок 2 – Литий металлический технический

По своим свойствам щелочные металлы очень схожи между собой, некоторые качественные различия создают увеличение заряда и атомных радиусов. Основные их физико-химические свойства приведены в таблице 4 [15, 17, 32, 35].

Таблица 4 – Физико-механические свойства объектов исследования

Свойства	Литий (Li)	Натрий (Na)	Калий (K)
Порядковый номер	3	11	19
Относительная атомная масса	6,941	22,98977	39,0983
Удельный вес при 293 К	0,534	0,971	0,862
Электроотрицательность	0,95	1,01	0,76
Температура плавления, К	453,69	371	336,68
Температура кипения, К	1600	1156	1033,16
Теплота плавления, кДж/моль	3	2,605	2,3
Теплота испарения, кДж/моль	133,7	106,01	-
Теплоемкость, кДж/моль·К	23	28	29
Удельная теплоемкость, Дж/кг·К	3391	1205	741
Плотность, кг/м^3	539	972,7	862
Твердость по Моосу	0,6	0,4	0,5

Окончание таблицы 4

Свойства	Литий (Li)	Натрий (Na)	Калий (K)
Цвет раскаленных паров и длина волны основной спектральной линии, нм	Ярко-красный, 670,8	Желтый, 589,3	Розово-фиолетовый, 769,9-766,5
Вес кислорода, соединяющегося с 1г. элемента, г	1,152	0,348	0,204
Количество теплоты, выделяющейся при соединении с кислородом 1 г. элемента, Дж	43249	9127	4647

2.2 Методы исследования

2.2.1 Определение минимального количества металла, необходимого для достижения температуры самовоспламенения водорода

Задача первого этапа исследования заключается в определении минимального количества металла, необходимого для достижения температуры, достаточной для самовоспламенения водорода ($t_{смв}$ = 530 °C), выделяемого во время реакции.

Для определения данного параметра мы использовали термодинамический расчет, основанный на следствие из закона Гесса.

Тепловой эффект химической реакции – это выделенная или поглощенная теплота при данных количествах реагирующих веществ. Другими словами, количество теплоты, выделяющееся или поглощающееся при каком-либо процессе, всегда одно и то же, независимо от того, протекает ли данное химическое превращение в одну или в несколько стадий.

Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот образования (ΔHf) продуктов реакции и исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты (ν):

$$\Delta H \text{ реакции} = \Sigma_{\text{прод.}} \nu_i \Delta_f H_i - \Sigma_{\text{исх.}} \nu_i \Delta_f H_i \quad (3)$$

Закон Гесса точен при условии, что все процессы протекают либо при постоянном объеме, либо при постоянном давлении. Закон Гесса является частной формулировкой закона сохранения энергии и первого закона термодинамики применительно к химическим процессам [42].

2.2.2 Расчет тепловых эффектов химических реакций щелочных металлов с водой

Целью термодинамического расчета является выбор оптимальных условий протекания химических реакций с максимальным выходом целевых продуктов. Экспериментальным путем остается лишь найти условия, благоприятствующие протеканию процесса с достаточной скоростью.

Проведем термодинамический расчет химических реакций при стандартных условиях, формулы (4-6):

$$2Li + 2H2_2O \rightarrow 2LiOH + H_2\uparrow \quad (4)$$

$$2Na + 2H2_2O \rightarrow 2NaOH + H_2\uparrow \quad (5)$$

$$2K + 2H2_2O \rightarrow 2KOH + H_2\uparrow \quad (6)$$

При температуре окружающей среды – 298 К, давлении окружающей среды – 0,1 МПа. Исходные данные представлены в таблицах (5-7).

Таблица 5 – Величины энтальпии образования $H^o_{обр.}$ и энтропии S^o [31]

Вещество	$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	$\Delta S^0_{обр}$, Дж/моль
Na	0	51,30
Li	0	29,1
H2O	- 285,8	69,96
LiOH	- 487,2	42,8
KOH	- 424,67	78,9
K	0	64,68
H2	0	130,6
NaOH	456,6	64,18

Таблица 6 – Стандартная мольная теплоемкость [35]

Вещество	C_p, Дж/моль·К
Воздух (O_2)	29,2
Водород (H_2)	28,83

Таблица 7 – Молярные массы исследуемых веществ

Вещество	М, г/моль
Натрий	7
Калий	23
Литий	39

Рассчитаем тепловой эффект реакций исследуемых систем исследуемых веществ.

Подставляя числовые значения в формулы (4-6) соответственно, получим:

$$\Delta H_{реакции}(Li) = (-974{,}4) + 571{,}6 = -402{,}8 \text{ кДж/моль} \quad (7)$$

$$\Delta H_{реакции}(Na) = (-912{,}4) + 571{,}6 = -340{,}8 \text{ кДж/моль} \quad (8)$$

$$\Delta H_{реакции}(K) = (-849{,}34) + 571{,}6 = -277{,}74 \text{ кДж/моль} \quad (9)$$

Полученные значения ΔH реакции показывают, что литий больше остальных металлов выделяет тепла при взаимодействии с водой.

2.2.3 Определение скорости протекания реакции в зависимости от формы исследуемых металлов при взаимодействии с водой

Для определения времени протекания реакции при взаимодействии щелочных металлов с водой мы использовали чистые щелочные металлы:

– Литий металлический – ГОСТ 8784-58 [4]

– Натрий металлический плавленый – ГОСТ 3273-75 [5]

– Калий металлический – ГОСТ 10588-63 [6]

Реактивы и оборудование:

- колба круглодонная, термостойкая;
- весы электрические лабораторные;
- скальпель;
- делительная воронка;
- термометры;
- чашка Петри;
- щипцы;
- фильтровальная бумага;
- гексан;
- дистиллированная вода;
- секундомер электрический.

Для начала рассмотрим ряд щелочных металлов и выявим их различия, опираясь на качественную оценку. Все металлы этой подгруппы имеют серебристо-белый цвет (кроме золотисто-жёлтого цезия), они очень мягкие, их можно резать скальпелем. Литий, натрий и калий легче воды и плавают на её поверхности, реагируя с ней. Важное свойство щелочных металлов — их высокая активность по отношению к воде. Наиболее спокойно (без взрыва) реагирует с водой литий. При проведении аналогичной реакции натрий горит жёлтым пламенем и происходит небольшой взрыв. Калий ещё более активен: в этом случае взрыв гораздо сильнее, а пламя окрашено в фиолетовый цвет. Окраски пламени в зависимости ом металла представлены в таблице 8.

Поскольку потенциалы ионизации щелочных металлов невелики, то при нагревании металла или его соединений в пламени атом ионизируется, окрашивая пламя в определённый цвет [13-15].

Таблица 8 – Окраска пламени ионами щелочных металлов

Щелочной металл	Цвет пламени
Li	Карминно-красный
Na	Жёлтый
K	Фиолетовый
Rb	Беловато-розовый
Cs	Фиолетово-красный

Для достижения цели исследования было проанализировано влияние формы исследуемых металлов на воспламенение при взаимодействии с водой.

На горючесть веществ и материалов влияет огромное количество различных показателей. Одним из важнейших показателей является их физическое состояние. Так, например, щелочные металлы (натрий, калий, литий), относятся по системе стандартов безопасности труда к негорючим веществам в компактном состоянии. При переводе их в мелкодисперсное состояние, переходят в разряд

горючих материалов, так как начинают гореть со скоростью взрыва. А при взаимодействии с водой становятся пожароопасными веществами [2].

Методика эксперимента

Методика проведения исследований состоит из нескольких этапов:

1) Сборка установки

Для проведения исследования была собрана экспериментальная установка, приведенная на рисунке 5.

2) Подготовка реактивов

Щелочные металлы с помощью фильтровальной бумаги очищаются от защитного слоя керосина, который обеспечивает защиту от контакта с влажностью воздуха. Для удаления остатков керосина с поверхности металла используем гексан, предварительно внесенный в чашку Петри. Повторно используем фильтровальную бумагу для удаления компонентов гексана с металла.

Затем с помощью скальпеля отрезаем несколько проб по 1 г. (вес уточняем с помощью электрических весов), причем полученные пробы распределяем на 3 группы по форме: кусковая форма, пластинчатая форма, порошкообразная форма.

3) Условия проведения экспериментов

Температура окружающей среды – 298 К, давление окружающей среды – 0,1 МПа.

4) Определение температур воспламенения

В реакционную колбу вносят 50 (100) мл дистиллированной воды, затем в содержимое колбы добавляем образцы проб, при этом наблюдая возникновение вспышки, воспламенения. По окончании химической реакции содержимое реакционной колбы удаляем. Если вспышки или воспламенения не наблюдалось, то необходимо увеличить массу пробы.

Измерение температуры газа и воды производятся лабораторными термометрами. Время разложения измеряется с помощью электронного секундомера.

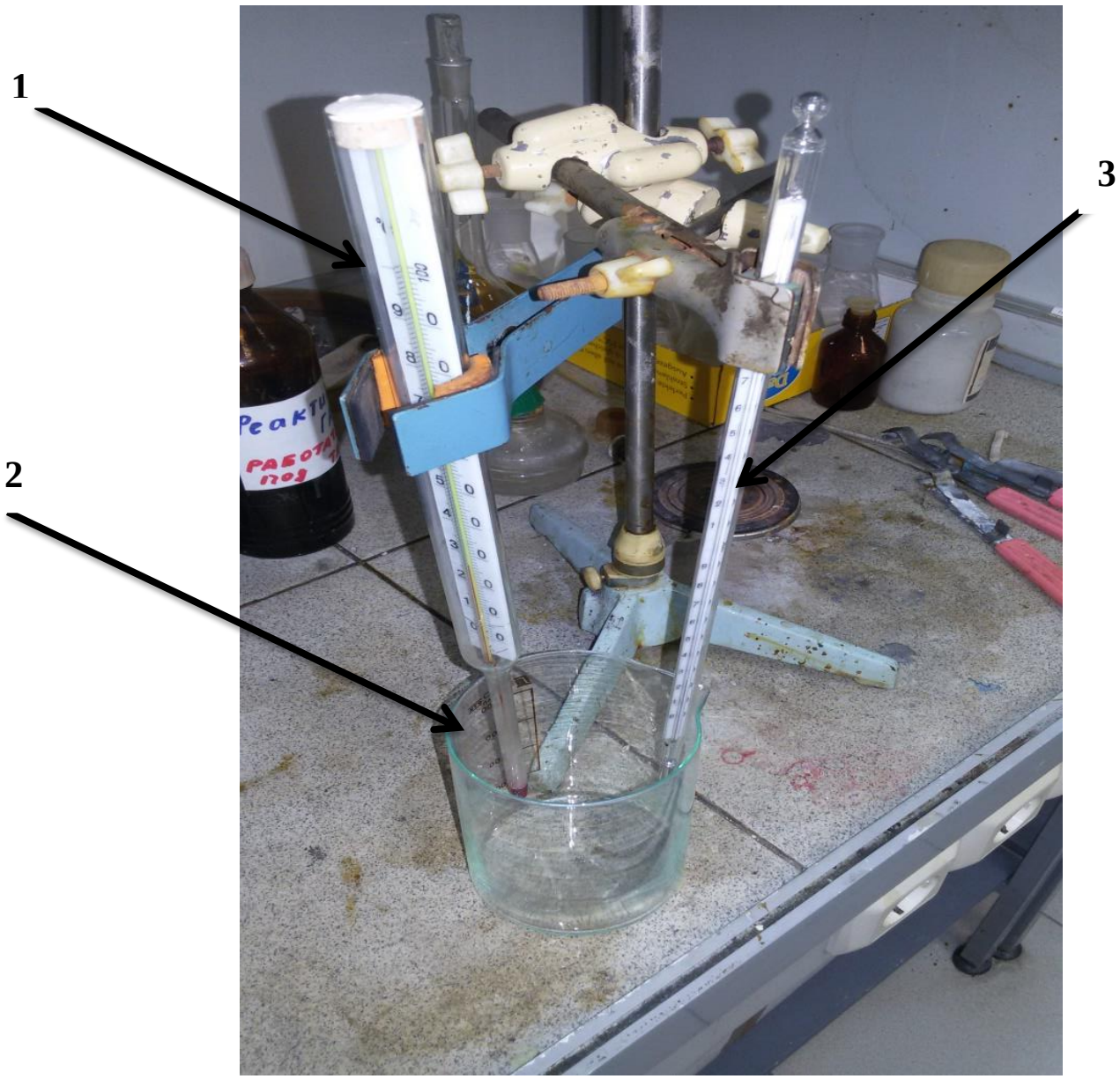

Рисунок 5 – Лабораторная установка для определения параметров воспламенения

1 – термометр для определения температуры воды; 2 – реакционная колба; 3 – термометр для определения температуры газа, выделяющегося в ходе химической реакции.

2.2.4 Определение параметров горючести смесей веществ в зависимости от температуры воды

Реактивы и оборудование:

- нагревательная лабораторная плита;
- колба круглодонная, термостойкая;
- весы электрические лабораторные;
- скальпель;
- делительная воронка;
- термометры;
- чашка Петри;
- щипцы;
- фильтровальная бумага;
- гексан;
- дистиллированная вода;
- секундомер электрический.

Методика эксперимента

Дистиллированную воду нагреваем до различных температур, в наших опытах мы нагревали воду в интервале от 50 до 85 °С. Затем в реакционную колбу вносят 50 (100) мл дистиллированной воды, затем в содержимое колбы добавляем образцы проб, при этом наблюдая возникновение вспышки, воспламенения. По окончании химической реакции содержимое реакционной колбы удаляем.

Измеряем изменения скорости протекания реакции в зависимости от температуры воды. Также отмечаем наличие воспламенения или признаков ему сопутствующих.

Измерение температуры газа и воды производятся лабораторными термометрами. Время разложения измеряется с помощью электронного секундомера.

2.2.5 Определение параметров горючести смесей веществ в зависимости от pH воды

Показатель pH – один из основных качественных характеристик воды. Он отражает кислотно-щелочной баланс и определяет, каким образом будут происходить те или иные биологические и химические процессы. Величиной pH воды определяется скорость протекания той или иной химической реакции. В зависимости от pH воды различают различные типы воды, представленные в таблице 9.

Таблица 9 – Типы воды, в зависимости от показателя pH [36]

Тип воды	Величина pH
Сильнокислые воды	<3
Кислые воды	3–5
Слабокислые воды	5–6,5
Нейтральные воды	6,5–7,5
Слабощелочные воды	7,5–8,5
Щелочные воды	8,5–9,5
Сильнощелочные воды	>9,5

Реактивы и оборудование:

– литий, натрий, калий (пробы по 1 гр.);
– колба круглодонная, термостойкая;
– pH – метр «Мультитест ИПЛ-101»;
– серная кислота H_2SO_4;
– палочка стеклянная для перемешивания;
– термометры;

– чашка Петри;

– щипцы;

– дистиллированная вода;

– секундомер электрический.

Методика эксперимента

Принцип эксперимента заключается в определении скорости протекания химической реакции в зависимости от кислотности воды.

Измерение pH производится прибором «Мультитест ИПЛ-101» (рисунок 8). Прибор внесен в государственный реестр средств измерений.

Рисунок 8 – Мультитест ИПЛ-101

Прибор предназначен для измерения активности ионов водорода (pH), активности и концентрации ионов любой валентности, а также окислительно-восстановительного потенциала (Eh) методом прямой потенциометрии.

Для данного исследования подготовим несколько видов воды с различным содержанием pH.

В реакционную колбу вносят 300 мл дистиллированной воды, затем в содержимое колбы с помощью стеклянной палочки добавляем несколько капель серной кислоты (H_2SO_4) , количество капель зависит от желаемого значения pH:

Для pH = 3,6

Необходимо в 300 мл дистиллированной воды добавить 2 капли серной кислоты (H_2SO_4), при этом произвести тщательное перемешивание. Значения pH проверяем с помощью pH – метра «Мультитест ИПЛ-101».

Для pH = 5,6

Необходимо в 300 мл дистиллированной воды добавить 1 каплю серной кислоты (H_2SO_4), при этом произвести тщательное перемешивание. Значения pH проверяем с помощью pH – метра «Мультитест ИПЛ-101».

Затем в реакционную колбу вносят 50 (100) мл дистиллированной воды, затем в содержимое колбы добавляем образцы проб, при этом наблюдая возникновение вспышки, воспламенения. По окончании химической реакции содержимое реакционной колбы удаляем.

Измеряем изменения скорости протекания реакции в зависимости от pH воды. Также отмечаем наличие воспламенения или признаков ему сопутствующих.

Измерение температуры газа и воды производятся лабораторными термометрами. Время разложения измеряется с помощью электронного секундомера.

3 ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЖАРООПАСНЫХ И ВЗРЫВООПАСНЫХ СВОЙСТВ ИССЛЕДУЕМЫХ ВЕЩЕСТВ

Различные производства, которые связанны с получением и переработкой щелочных металлов характеризуются повышенной пожарной и взрывопожарной опасностью. При выборе безопасных условий проведения технологических процессов, в которых обращаются указанные выше вещества, необходимо учитывать особенности их воспламенения, горения и тушения.

Горение металлов, их сплавов, металлосодержащих веществ согласно ГОСТ 27331-87 подразделяются на 3 класса:

класс Д1 – горение легких металлов (алюминий, магний и их сплавы, кальций, титан), условно «тяжелых» металлов (цирконий, ниобий, уран и др.);

класс Д2 – горение щелочных металлов (литий, натрий, калий и др.);

класс Д3 – (металлоорганические соединения: алюмо-, литий-, цинк- органика, гидриды алюминия, лития и др.).

Каждый из перечисленных металлов и их гидридов в обычном состоянии представляет собой твердое вещество, кроме металлоорганических соединений (МОС), представляющих собой жидкости [8].

Из особенностей металлов, которые имеют прямое отношение к их пожаровзрывоопасности и горению необходимо отметить следующие:

– склонность к самовозгоранию при обычных условиях (т.е. пирофорность);

– способность взрываться в состоянии аэровзвеси;

– взаимодействие горящих металлов с водой, некоторыми газовыми огнетушащими составами: хладонами (хлорфторуглеводороды), азотом (например, магний) и др.

Способностью самовоспламеняться обладают щелочные металлы, стружка, металлические порошки, имеющие неокисленную активную поверхность, гидриды металлов, МОС (классы пожаров Д2, Д3).

Наиболее пожаро-, взрывоопасными металлами, горение которых происходит по классу Д1, являются легкие металлы в виде продуктов их переработки: порошков разной дисперсности, стружки. Металлы в виде изделий различной конфигурации (листы, профили и т.п.) поджечь практически невозможно, если обеспечиваются условия преобладания теплоотвода над теплоприходом.

Гидриды металлов занимают промежуточное положение между металлами и органическими соединениями. Связано это с тем, что при их разложении выделяется водород, что можно рассматривать как аналогию процесса выделения горючих газов при пиролизе органических материалов, сгорающих в газовой фазе.

При этом гидриды металлов значительно различаются между собой по своим физико-химическим свойствам, по механизму горения и воспламенения.

Таким образом, характер горения металлов и металлосодержащих веществ исключает применение воды, водопенных средств тушения и ряда газовых огнетушащих составов, так как при контакте этих средств с горящими металлами происходит их взаимодействие, приводящее к возгоранию [2, 12, 34].

3.1 Пожаровзрывоопасные свойства лития

По сравнению с другими щелочными металлами литий занимает особое место. Это серебристо-белый металл, легчайший из не газообразных при нормальных условиях элементов всплывающий даже в бензине. Он очень вязок и легко протягивается в проволоку, легко сваривается при комнатной температуре простым спрессовыванием, может обрабатываться холодной прокаткой.

Литий при нагревании на воздухе воспламеняется, температура самовоспламенения в воздухе (tсв) 180-200 °С. В хлоре, парах брома и йода воспламеняется. Горит в диоксиде углерода. Реакция с азотом начинается при комнатной температуре, а при красном калении реакция с азотом протекает с воспламенением. В концентрированной азотной кислоте плавится и загорается.

Хранить в герметичных емкостях с нейтральной средой (аргон), не допускать контакта с воздухом и водой. Расплавленный литий вызывает разрушение сварных швов, интенсивно, с разбрызгиванием реагирует со строительными и теплоизоляционными материалами (стеклотканью, асбестом, бетоном и др.).

Подобно всем щелочным металлам во всех известных соединениях литий одновалентен. Но некоторые его свойства аналогичны свойствам щелочноземельных металлов, в частности, кальцию и магнию. Например, фториды, фосфаты и карбонаты лития, подобно карбонату кальция, малорастворимы в воде, в то время как соли других щелочных металлов растворяются хорошо. Также литий значительно более чем калий и натрий устойчив на воздухе и по отношению к воде. По своей способности соединяться с другими металлами литий также ближе к магнию.

С кислородом сухого воздуха при нормальной температуре литий не реагирует. При нагревании литий сгорает с образованием белой окиси Li_2O и лишь небольшого количества перекиси Li_2O_2, что отличает его от других щелочных металлов.

Как чрезвычайно активный металл, литий разлагает воду при комнатной температуре, хотя реагирует он значительно медленнее, чем натрий:

$$2Li + 2H_2O \rightarrow 2LiOH + H_2\uparrow \qquad (10)$$

При воздействии на литий сухого водорода в пределах температур от 500 до 800°C он дает белый кристаллический гидрид LiH, образование которого происходит со вспышкой:

$$2Li + H_2 \rightarrow 2LiH \qquad (11)$$

С азотом литий реагирует уже при комнатной температуре, а при красном калении реакция идет с воспламенением:

$$6Li + N_2 \rightarrow 2Li_3N \quad (12)$$

Азотистый литий легко разрушается водой с образованием аммиака

При взаимодействии лития с углем в вакууме при температуре красного каления происходит образование карбида:

$$2Li + 2C \rightarrow Li_2C_2 \quad (13)$$

Карбид лития взаимодействует с водой с взрывом.

Литий реагирует со всеми галогенами. Для него характерна способность образовывать различные металлоорганические соединения. Также он реагирует со спиртами с образованием алкоголятов, реакция идет слабее, чем с водой. При высокой температуре литий горит в углекислом газе [25, 49-51].

3.2 Пожаровзрывоопасные свойства натрия

Натрий – металл с серебристым глянцем. Являясь еще мягче, чем литий, он может обрабатываться прессованием и прокаткой в холодном состоянии и хорошо сохраняет свою пластичность при охлаждении до температуры жидкого водорода. При сильном охлаждении становится хрупким. Чрезвычайно активный по отношению к кислороду, водороду, сере и фосфору натрий инертен в отношении азота.

Натрий является горючим металлом, его температура самовоспламенения (tсв) в воздухе 330 – 360 °С (в присутствии пероксида натрия 97 – 106 °С), в кислороде 118 °С. Минимальное взрывоопасное содержание кислорода МВСК 5% скорость выгорания (1,1-1,5)–10^2 кг/($м^2$-с).

При сгорании в избытке кислорода образуется оксид натрия, реагирующий с легкоокисляющимися веществами (порошками алюминия, серой, углем и др.), очень энергично, иногда с взрывом.

$$4Na + O_2 = 2Na_2O \quad (14)$$

Карбиды щелочных металлов обладают большой химической активностью; в атмосфере диоксида углерода они самовоспламеняются, с водой взаимодействуют со взрывом. Твердый диоксид углерода с расплавленным натрием взрывается при 350°С. Реакция со льдом,начинается при -98 °С с выделением водорода. При соприкосновении значительных количеств натрия и воды реакция сопровождается взрывом.

$$2Na + 2H2_2O \rightarrow 2NaOH + H_2\uparrow \quad (15)$$

Взаимодействие с растворами кислот протекает подобно реакции с водой. Взаимодействие натрия с органическими соединениями зависит от их природы и температуры.

Натрий, особенно расплавленный, при определенных условиях (например, при горении) образует взрывоопасные смеси с галоидопроизводными углеводородов.

В хлоре и фторе натрий воспламеняется при комнатной температуре, с бромом взаимодействует при 200 °С со взрывом. Вследствие повышенной химической активности натрий хранят под слоем керосина или минерального масла.

Натрий и водород. Натрий разлагает воду и лед, реакция начинается при температуре от -98 °С:

$$2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2\uparrow \quad (16)$$

Гидрид натрия образуется притемпературе 350 °С и разлагается на составные части при температуре выше 400 °С, он реагирует с водой, спиртами, аммиаком [1, 3, 13].

3.3 Пожароопасные свойства калия

Калий – типичный щелочной металл. По внешнему виду и свойствам он очень схож с натрием, но обладает еще большей активностью. Калий еще мягче, чем натрий, также способен всплывать на воде. Также калий допускает обработку давлением, прокатку в холодном состоянии, так как обладает высокой пластичностью, которую сохраняет даже при низких температурах.

Калий и кислород. На воздухе поверхность калия через несколько минут покрывается углекислой солью калия $KHCO_3$, в результате окисления и поглощения CO_2 из воздуха. При нагревании калий загорается с образованием надпероксида KO_2 и незначительного количества перекиси K_2O_2 и окиси K_2O.

При контакте с водой образуется бурная реакция с воспламенением выделяющегося водорода и возможным выбрасыванием кусочков калия.

Разложение воды и льда происходит при температуре – 150 °С и выше:

$$2K + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2\uparrow \qquad (17)$$

В интервале 300 – 421 °С один объем жидкого калия растворяет 237 объемов водорода:

$$2Na + H_2 \rightarrow 2NaH \qquad (18)$$

Калий загорается в хлоре, фторе и парах брома, энергично реагирует при нагревании с серой, селеном и теллуром. Окиси, сернистые и галоидные соединения тяжелых металлов восстанавливаются калием до металла.

Нагретые пары калия разъедают стекло, восстанавливая силикат до свободного кремния. Со спиртами калий образует алкоголяты.

Калий с разбавленными растворами всех кислот на воздухе реагирует со взрывом [15, 40].

4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ГОРЮЧЕСТИ НА ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ ИССЛЕДУЕМЫХ ВЕЩЕСТВ

Методика исследования параметров горючести смесей веществ основана на тепловых эффектах реакций. Начальные значения теплового эффекта реакции получаем исходя из Закона Гесса (основного закона термохимии).

В ходе проведения экспериментов мы используем различные факторы воспламенения, например, такие как масса пробы, размер пробы, температура, pH воды и т.д.

Варьируя значениями параметров горючести смесей, мы определяли, при каких значениях параметров образуется возгорание смесей.

4.1 Исследование влияния количества металла на способность самовоспламенения

Задачей первого этапа исследования было определение минимального количества металла, необходимого для достижения температуры, достаточной для самовоспламенения водорода (tсмв = 530 °С), выделяемого во время реакции.

Тепловой эффект химической реакции — это выделенная или поглощенная теплота при данных количествах реагирующих веществ.

Был проведен термодинамический расчет химической реакции для расчета возможной температуры продуктов реакции (пункт 2.2.2). Например, реакция взаимодействия лития с водой протекает по уравнению 19 и сопровождается выделением тепла, то есть является экзотермической.

$$2Li + 2H_2O \rightarrow 2LiOH + H_2\uparrow - 402{,}8 \text{ кДж/моль} \quad (19)$$

С помощью термодинамического расчета было определено минимальное количество щелочных металлов, которое смогло бы нагреть исследуемую смесь

до температуры самовоспламенения водорода. Расчетные минимальные значения масс исследуемых веществ, достаточных для самовоспламенения водорода представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Расчетные минимальные значения масс щелочных металлов

Вещество	Расчетное значение масс металла, г.
Литий	5,6
Натрий	7,3
Калий	8,4

Полученные значения позволяют сделать вывод о том, что литий обладает меньшей химической активностью по сравнению с натрием и калием, что позволяет ему дольше реагировать с водой. Следовательно, необходимое количество вещества будет наименьшим. Также следует учитывать, что все тепло химической реакции расходуется на нагрев системы (пары воды + водород), пренебрегая нагревом воды.

4.2 Исследование влияния дисперсности вещества на скорость воспламенения

Для достижения цели исследования было проанализировано влияние дисперсности исследуемых металлов на воспламенение при взаимодействии с водой.

Например, процесс взаимодействия натрия с водой протекал неравномерно в зависимости от формы исследуемого металла. Металл в кусковом виде имел наиболее долгое разложение, и при этом наблюдалась вспышка, характерная для воспламенения. В пластинчатом виде разложение металла происходило с более высокой скоростью, хотя при этом и не наблюдались признаки воспламенения.

Взаимодействие порошкообразного натрия с водой происходило очень быстро, но кроме бурного разложения, мы не наблюдали каких либо признаков воспламенения. Результаты исследования представлены в таблице 10, по которым отчетливо наблюдается тенденция зависимости времени разложения от формы металла.

Таблица 10 – Взаимодействие металлов с водой в зависимости от формы исследуемого металла

Вещество	Параметры горючести			
	Форма исследуемого металла	Масса металла, г.	Время разложения, с.	Наличие признаков воспламенения
Натрий	Кусковая	0,12	21,32	Наблюдалась вспышка
	Пластинчатая		17,94	Отсутствуют
	Порошкообразная		14,38	Отсутствуют
Литий	Кусковая	0,12	41,56	Отсутствуют
	Пластинчатая		35,94	Отсутствуют
	Порошкообразная		23,38	Отсутствуют
Калий	Кусковая	0,12	4,89	Наблюдалась вспышка
	Пластинчатая		4,52	Наблюдалась вспышка
	Порошкообразная		3,54	Наблюдалась вспышка

Данные различия скорости протекания процесса объясняются различием в площади соприкосновения металла с водой. И нетрудно заметить, что чем больше

площадь соприкосновения металла с водой, тем быстрее происходит протекание процесса.

4.3 Исследования влияния температуры, количества и pH воды на скорость протекания химической реакции

Вторым немаловажным показателем является температура. В реакциях при взаимодействии с водой выделяется водород, сопровождающийся выделением огромного количества тепла. Водород один из самых опасных газов, ведь при смешении с воздухом является взрывоопасным и горючим газом.

Температура смеси измерялась непосредственно контактным жидкостным термометром, принцип действия которого основан на зависимости между температурой и объемом термометрической жидкости, заключенной в стеклянной оболочке.

Выделяющееся тепло нагревало водород, но температура водорода не являлась довольно высокой. В предыдущих опытах мы использовали воду при нормальных условиях, а именно при температуре 25 °C.

В данном исследовании мы проанализировали влияние температуры воды на скорость протекания химической реакции. Для самовоспламенения водорода необходимо нагреть его до температуры 530 °C.

Результаты, полученные после проведения опытов, были сведены в таблице 11. На ее основе был построен график, иллюстрирующий зависимость скорости протекания химической реакции на примере взаимодействия металлического натрия с водой, в зависимости от начальной температуры воды в смеси.

Таблица 11 – Зависимость скорости протекания химической реакции металлического натрия с водой, в зависимости от начальной температуры воды в смеси

Вещество	Количество Воды, мл	Масса Вещества, гр	Параметры горючести	Значения параметров				
Натрий	100	0,3	Начальная температура воды $T_в$, °C	25	55	60	75	85
			Время протекания химической реакции t, с	39,1	32,1	30	28,2	24
			Температура газов, выдел. при реакции $T_г$, °C	28	34	38	45	51

Следует учесть, что определенная часть тепла уходит на нагрев воды. На рисунке 9 наглядно показана зависимость скорости протекания химической реакции металлического натрия с водой, в зависимости от начальной температуры воды в смеси.

При повышении температуры воды также наблюдалось более быстрое нагревание выделяющегося водорода, это отлично подтверждает полученный график зависимости температуры газа от температуры воды, представленный на рисунке 10.

Рисунок 9 – Зависимость скорости протекания химической реакции металлического натрия с водой, в зависимости от начальной температуры воды в смеси.

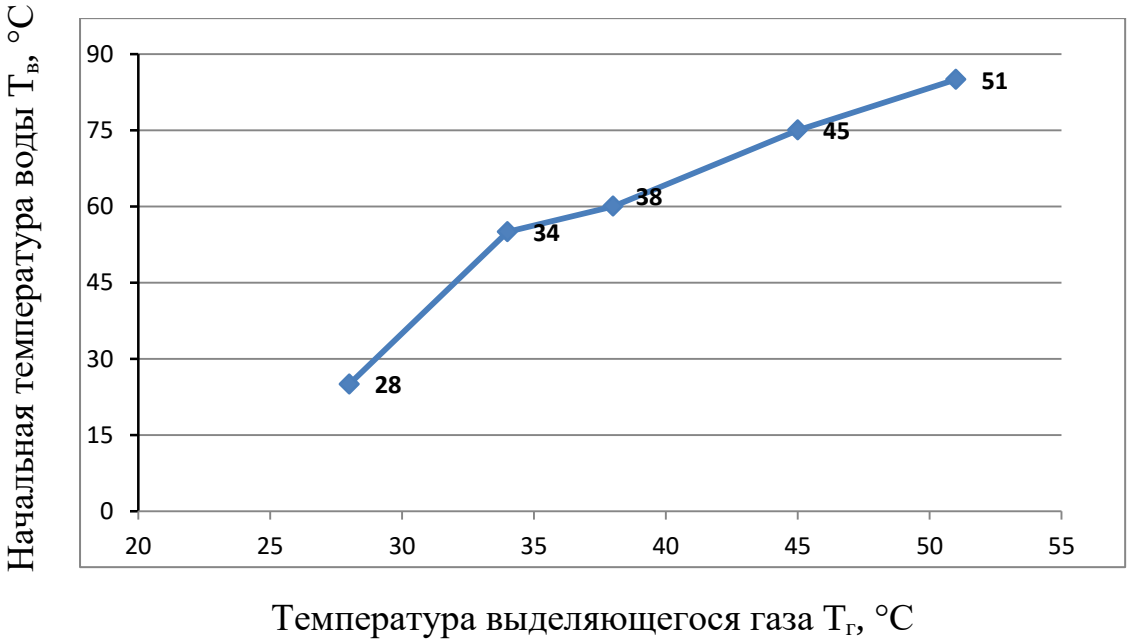

Рисунок 10 – Зависимость температуры газа, в зависимости от начальной температуры воды в смеси.

Следующим немаловажным параметром является pH воды. При этом исследовании в качестве исходного продукта была взята смесь щелочных металлов с водой, имеющая различные значения pH. Исследования проводились при нормальных условиях.

Результаты, полученные после опытов, были сведены в таблице 12.

На ее основе были построены графики, иллюстрирующие зависимость скорости протекания химической реакции от pH воды.

Таблица 12 – Зависимость скорости протекания химической реакции щелочных металлов с водой, в зависимости pH воды в смеси

Вещество	Количество Воды, мл	Масса Вещества, г.	Параметры горючести	Значения параметров		
Натрий	100	0,3	pH воды	3,6	5,6	6,5
			Время протекания химической реакции t, с	34,2	37,8	39,1
			Температура газов, выделяющихся при реакции $T_г$, °C	32	35	37
Литий	100	1	pH воды	3,6	5,6	6,5
			Время протекания химической реакции t, с	122,4	165,6	182,6
			Температура газов, выделяющихся при реакции $T_г$, °C	51	57	60

Окончание таблицы 12

Вещество	Количество Воды, мл	Масса Вещества, гр	Параметры горючести	Значения параметров		
Калий	100	0,3	pH воды	3,6	5,6	6,5
			Время протекания химической реакции t, с	4,65	6,5	7,12
			Температура газов, выделяющихся при реакции $T_г$, °C	32	33	33

Полученные графики зависимости скорости протекания реакции взаимодействия смеси воды при различных значениях pH со щелочными металлами представлены на рисунках 11-13.

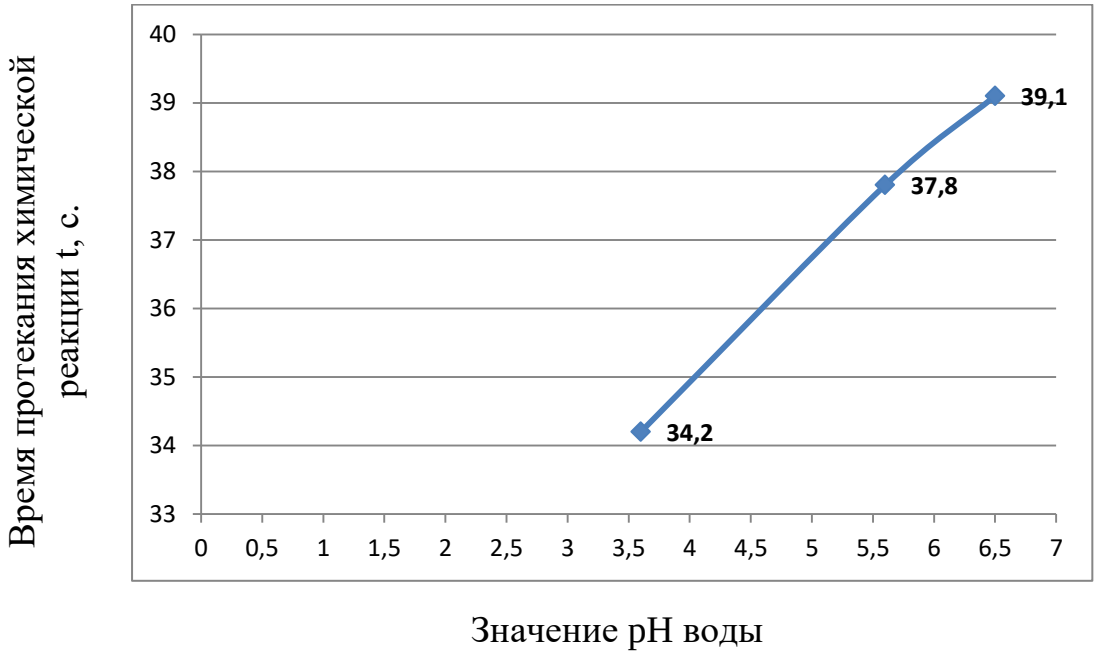

Рисунок 11 – Зависимость скорости протекания реакции при взаимодействии смеси воды при различных значениях pH с металлическим натрием.

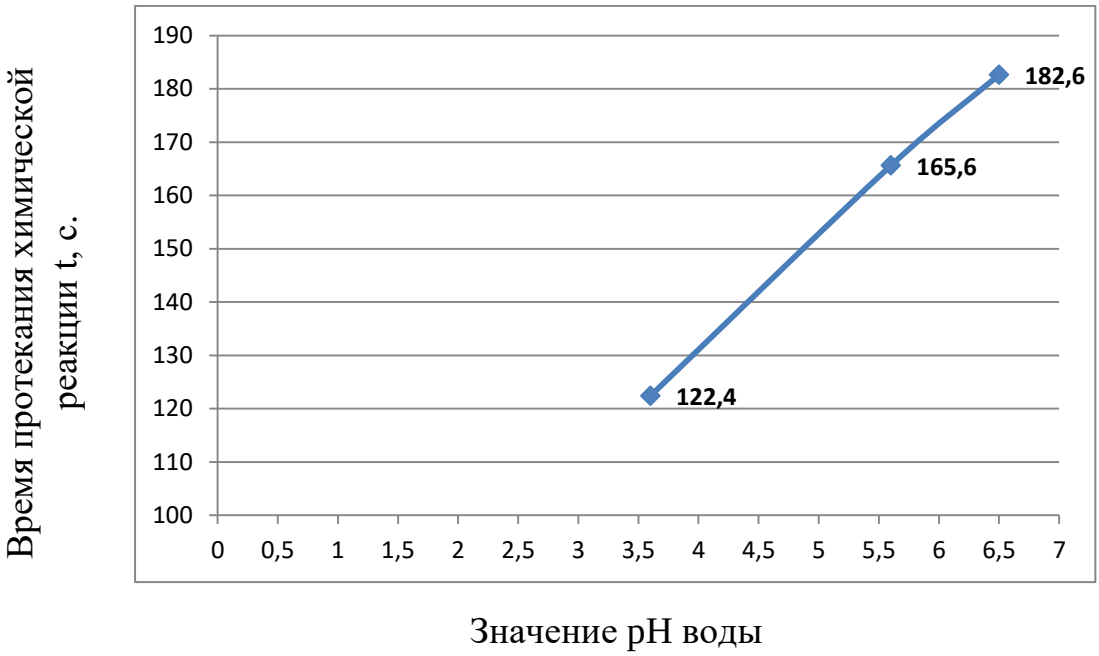

Рисунок 12 – Зависимость скорости протекания реакции при взаимодействии смеси воды при различных значениях pH с металлическим литием.

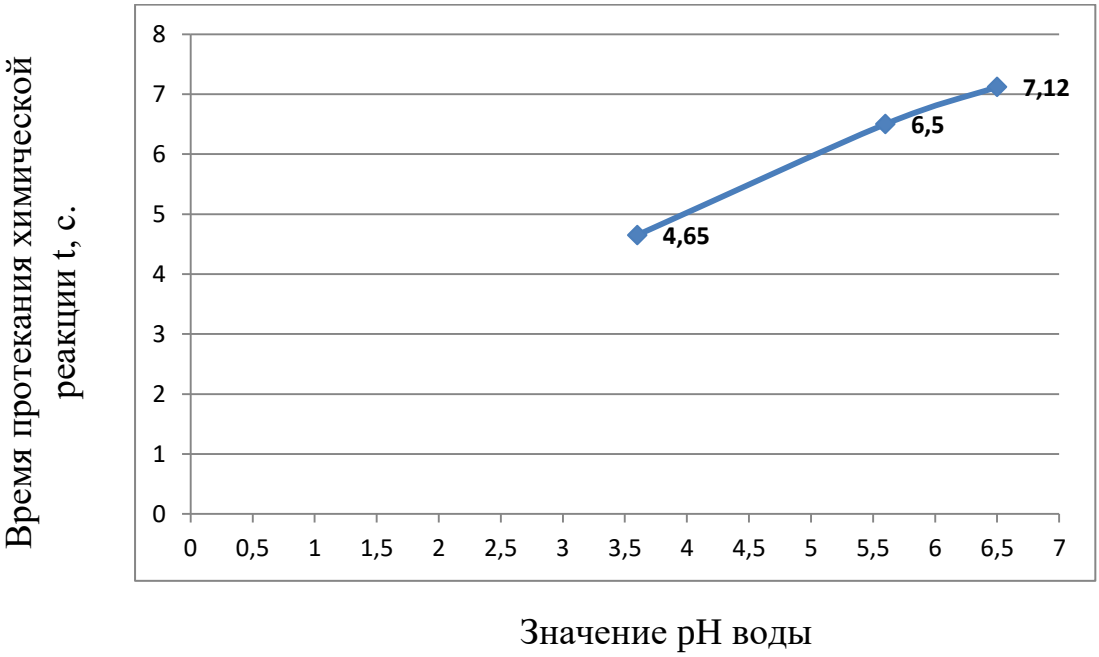

Рисунок 13 – Зависимость скорости протекания реакции при взаимодействии смеси воды при различных значениях pH с металлическим калием.

Анализ полученных данных показывает, что чем кислее среда, тем быстрее происходит реакция. Также в более кислой среде нагрев выделяющегося газа протекает медленнее.

4.4 Определение времени начала воспламенения и количества вещества необходимого для его возникновения

В предыдущих опытах мы рассмотрели параметры, влияющие на скорость протекания химической реакции, но для того чтобы в полной мере изучить горючесть исследуемых веществ нам необходимо узнать точное время при котором возникает воспламенение или взрыв.

Ранее уже отмечалось, что для того чтобы произошло самовоспламенение водорода, который выделяется при взаимодействии с водой исследуемых веществ необходимо довольно внушительное количество металлов.

Для определения времени начала воспламенения при химическом взаимодействии исследуемых веществ мы воспользовались установкой, представленной на рисунке 5.

Реакция лития с водой проходит довольно спокойно. Если литий — как и все щелочные металлы — опустить в воду, начнет образовываться щелочь и выделяться водород, а металл будет плавать на поверхности и буквально таять на глазах. Реакция растворения лития в воде сопровождается лишь характерным шипением, при этом воспламенение не наблюдается.

При взаимодействии небольшого количества калия и натрия с водой развивается температура выше 600 – 650 °С, при такой температуре выделяющийся водород способен самовоспламениться $t_{св}$ водорода 530 °С.

Если взаимодействуют более крупные куски, происходят взрывы с разбрызгиванием расплавленного металла. В мелкораздробленном состоянии щелочные металлы воспламеняются во влажном воздухе.

В данном исследовании определялось время начала взаимодействии реакции, а также время начала воспламенения и взрыва исследуемых смесей веществ. Результаты исследования приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Время начала воспламенения взрывопожарной смеси щелочных металлов с водой

Вещество	Масса пробы, г	Время начала воспламенения $t_{н.в.}$, с	Время взрыва $t_{вз.}$, с
Литий	0,7	–	–
	1,5	–	–
	3	–	–
Натрий	1	18,2	–
	2	12,54	16,32
	3	9,32	12,37
Калий	0,5	0,5	3,73
	1	0,24	4,54
	2	0,12	5,02

Результаты показали, что воспламенение происходит быстрее при большом количестве пробы. Воспламенение калия происходит почти мгновенно, тогда как для натрия необходимо значительно большее время.

Воспламенение малого количества натрия происходит без взрыва, а при увеличении масс пробы скорость времени начала воспламенения уменьшается. Выделяющийся водород воспламеняется от испускаемых искр при взаимодействии металла.

Анализируя также горение калия можно сделать интересный вывод, что малые пробы калия имеют более быстрое время взрыва по сравнению с большей массой пробы.

4.5 Выводы по главе

Результаты показали, что воспламенение происходит быстрее при большом количестве пробы. Воспламенение калия происходит почти мгновенно, тогда как для натрия необходимо значительно большее время.

Воспламенение малого количества натрия происходит без взрыва, а при увеличении масс пробы скорость времени начала воспламенения уменьшается. Выделяющийся водород воспламеняется от испускаемых искр при взаимодействии металла.

Анализируя также горение калия можно сделать интересный вывод, что малые пробы калия имеют более быстрое время взрыва по сравнению с большей массой пробы.

С помощью термодинамического расчета определили минимальное количество вещества необходимого для самовоспламенения водорода при взаимодействии воды со щелочными металлами. Расчетные значения масс веществ необходимых для самовоспламенения при взаимодействии с водой представлены в таблице 14.

Выявлено, что при условии свободного обмена выделяющегося тепла с окружающей средой температура образующегося водорода заведомо ниже температуры самовоспламенения.

Скорость протекания химической реакции системы щелочных металлов с водой зависит от дисперсности веществ, чем больше площадь соприкосновения исследуемых веществ с водой, тем быстрее происходит протекание процесса.

Такие параметры как температуры воды и pH ускоряют протекание химической реакции. Анализ полученных данных показывает, что чем кислее среда, тем быстрее происходит реакция. Также в более кислой среде нагрев выделяющегося газа протекает медленнее.

Таблица 14 – Расчетные минимальные значения масс исследуемых веществ необходимые для самовоспламенения при взаимодействии с водой

Вещество	Расчетное значение масс металла, г.
Литий	5,6
Натрий	7,3
Калий	8,4

При взаимодействии данных расчетных масс количества калия и натрия с водой развивается температура выше 600 – 650 °С, при такой температуре выделяющийся водород способен самовоспламениться до $t_{св}$ водорода 530 °С.

Если взаимодействуют более крупные куски, происходят взрывы с разбрызгиванием расплавленного металла. В мелкораздробленном состоянии щелочные металлы воспламеняются во влажном воздухе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведения научной работы были решены поставленные задачи. Была разработана методика проведения исследования влияния параметров на горючесть смесей веществ. Данная методика позволила определить количественные значения параметров исследуемых веществ, проанализировать влияние различных факторов, что позволило лучше изучить свойства щелочных металлов, которые до этого имели только качественную оценку параметров.

Проведенный анализ полученных в результате эксперимента значений показал, что горючесть исследуемых смесей веществ зависит от массы пробы и дисперсности вещества. Заметное влияние оказывает начальная температура воды на повышение температуры выделяющегося газа и на скорость воспламенения выделяющегося водорода.

Были получены расчетные значения масс, необходимые для достижения самовоспламенения выделяющегося водорода, а также определены оптимальные условия проведения данных экспериментов.

Показана применимость разработанной методики определения показателей пожароопасности смесей веществ, на примере взаимодействия металлов щелочного ряда с водой.

Таким образом, щелочные металлы при взаимодействии с водой несут большую опасность, но в нормальных условиях достичь температуры самовоспламенения водорода практически невозможно.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Федеральный закон «О пожарной безопасности» от 21.12.1994 N 69-ФЗ.
2. Федеральный закон «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» от 22.07.2008 N 123-ФЗ.
3. ГОСТ 12.1.044–89 «Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения», утвержденный постановлением Госстандарта СССР от 12 декабря 1989 г. № 3683.
4. ГОСТ 8774-75 Литий. Технические условия.
5. ГОСТ 3273-75 Натрий металлический технический. Технические условия.
6. ГОСТ 10588-63 Калий металлический технический. Технические условия.
7. ГОСТ 12.1.041-83 Система стандартов безопасности труда Пожаровзрывобезопасность горючих пылей. Общие требования.
8. ГОСТ 27331-87 (СТ СЭВ 5637-86) Пожарная техника. Классификация пожаров.
9. Абдурагимов И. М. О механизмах огнетушащего действия средств пожаротушения // Пожаровзрывобезопасность. – 2012. – Т.21, № 4. – С. 60-82.
10. Атомная наука и техника в СССР. – М.: «Атомиздат», 1977. – 360 с.
11. Баратов А. Н. Горение – Пожар – Взрыв – Безопасность. – М.: ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2003. – 364 с.
12. Баратов, А.Н. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения / А.Н. Баратов, А.Я. Корольченко, Г.Н. Кравчук.: Справ. изд. в 2 книгах. – М., Химия, 1990. – 476 с.

13. Батов, Д. В. Использование аддитивно-группового метода для анализа, систематизации и прогнозирования показателей пожарной опасности горючих жидкостей // Российский химический журнал. – 2014. – Т. LVIII, № 2. – С. 4-14

14. Батов, Д.В., Мочалова Т.А., Петров А.В. Получение и изучение горючести микроэмульсий вода ПАВ – 1,1,2,2-тетрадифтордибромэтан // Пожаровзрывобезопасность. – 2012. – Т. 21, № 4. – С. 55-57

15. Бобылев, А.В. Механические и технологические свойства металлов / А.В. Бобылев // Справочник. – М.: «Металлургия», 1980. – 296 с.

16. Боришанский, В.М. Жидкометаллические теплоносители / В.М. Боришанский, С.С. Кутателадзе, И.И. Новиков. О.С. Федынский.: М., «Атомиздат», 1987. – 299 с.

17. Введенский, Б.А. Физический энциклопедический словарь / Б.А.Введенский, С.В. Вонсовский, В.А. Вул. – М: «Советская энциклопедия», 1962.

18. Вогман, Л. П. Нормы и правила по обеспечению пожарной безопасности при обращении пиротехнической продукции. Часть I. Общие представления о пиротехнической продукции, методах контроля и классификации // Пожаровзрывобезопасность. – 2015. – Т. 24, № 8., – С. 7-17

19. Габриэлян, С. Г. Рекомендации по тушению жидкого натрия и пирофорных алюмоорганических катализаторов / С.Г. Габриэлян, Г.С. Габриэлян. – М.: Изд. ВНИИПО, 2000. – 19 с.

20. Копылов, А.С. Спецводоочистка на атомных электростанциях / А.С. Копылов, Е.И. Верховский. – М.: «Высшая школа», 1988. – 208 с.

21. Корольченко, А.Я. Пожаровзрывоопасность промышленной пыли / А.Я. Корольченко – М.: «Химия», 1986. – 216 с.

22. Корольченко, А.Я., Корольченко Д. А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справочник: в 2-х ч. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Пожнаука, 2004. – Ч. I. – 367 с.

23. Красноселов, В.А., Введение в атомную энергетику / А.В. Красноселов, А.Ф. Грачев. – Ульяновск, 2004. – 36 с.

24. Лаврухина, А.К. Аналитическая химия технеция, прометия, астатина и франция / А.К. Лаврухина, А.А. Поздняков. – М.: «Наука», 1966. – 307 с.

25. Малинин В.Р., Климкин В.И., Аникеев С.В. Теория горения и взрыва: учеб. для вузов МЧС России по специальности 280104.65 – Пожарная безопасность. СПб.: СПбУ ГПС МЧС России, 2011. – 279 с.

26. Материаловедение жидкометаллических систем термоядерных реакторов / Под ред. Л.Д. Никулиной. М.: «Энергоатомиздат». – 1989. – 235 с.

27. Монахов, В. Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. – М.: Химия, 1972. – 414 с.

28. Монахов, В.Т. Показатели пожарной опасности веществ и материалов. Анализ и предсказание. Газы и жидкости / В.Т. Монахов – М.: ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2007. – 248 с.

29. Пиротехника: мифы и реальность / Под ред. Н. М. Вареных. – Сергиев Посад : Изд-во “Русская пиротехника”, 2009. – 43 с.

30. Подгрушный А.В., Захаревский А.Н., Денисов А.Н., Сверчков Ю.М. Методические указания к решению тактических задач по теме «Основы прогнозирования обстановки на пожаре. Локализация и ликвидация пожаров». М.: Академия ГПС МЧС России, 2005. – 37 с.

31. Популярная библиотека химических элементов. М.: «Наука», 1983. – 534 с.

32. Реми, Г. Курс неорганической химии. Т. 1 / Пер. с нем. / Под ред. А.В. Новоселовой. М., 1963, – 920 с.

33. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывобезопасность горючих пылей. Общие требования: ГОСТ 12.1.041-83. – Переизд. с изм. №2. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1990. – 14 с.

34. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения:

ГОСТ 12.1.044-89. – Переизд. с изм. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2006. – 99 с.

35. Славинский, М.П. Физико-химические свойства элементов / М.: «Металлургиздат», 1982. – 763 с.

36. Стрижак, П. А. Влияние распределения капель в «водяном снаряде» на температуру и концентрацию продуктов сгорания в его следе // Инженерно-физический журнал. – 2013. – Т. 86, № 4. – С. 839-848.

37. Таубкин, С.И. Пожаровзрывоопасность пылевидных материалов и технологических процессов их переработки / И.С. Таубкин – М.: «Химия», 1976. – 264 с.

38. Троценко, А.А. Некоторые аспекты химизма самовозгорания и самовоспламенения // Пожаровзрывобезопасность. 2014. Т.23. №9 – С. 284–288.

39. Функциональные материалы для науки и техники: Сборник статей. Под ред. В.П.Семиноженко. Харьков: «Институт монокристаллов», 2001. – 624 с.

40. Цап В.Н., Баитова С.Н., Гапеева Т.М. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов в агропромышленном комплексе. Могилев: МГУП, 2007. – 59 с.

41. Цезий:. Сборник статей / Под ред. В.Е. Плющева. М.: Изд. иностр. лит., 1963. – 232 с.

42. Чибисов А.Л., Определение безопасной удельной скорости выделения водорода в технологическом процессе / Смирнова Т.М., Громов А.Д., Акинин Н. И.: Сборник тезисов VIII международной конференции: Украина, Ялта, 2003. – С. 356-357.

43. Чибисов А.Л., Габриэлян С.Г., Смирнова Т.М., Габриэлян Г.С. Предельные условия и особенности воспламенения, горения и тушения различных металлов// Водородное материаловедение и химия гидридов

металлов: Сборник тезисов VII международной конференции: Украина, Ялта, 2001. – 416 с.

44. Шамрай Ф.И. Литий и его сплав / Ф.И. Шамрай – М.: Академия наук СССР, 1952. – 284 с.

45. Шкрабак В.С., Луковников А.В., Тургиев А.К. Безопасность жизнедеятельности в сельскохозяйственном производстве. М.: КолосС, 2005. – 512 с.

46. Clough R. L. Aging effects on fire-retardant additives in polymers // Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. – 1983. – Vol. 21, No.3. – P. 767-780.

47. Coward H. F., Jones G. W.Limits of flammability of gases and vapors. – Washington: US Goverment Printing Office, 1952. – 168 p.

48. Fire Measurement Tool International Fire Chief. – 1987. – Vol. 53, 3. – P. 6.

49. Gao Q., WangH. P., Shen G. X.Review on development of volumetric particle image velocimetry // ChineseScienceBulletin. – 2013. – Vol. 58, No. 36. – P. 4541-4556.

50. Svensson I. G.,Östman B. A.-L. Rate of the Heat Release by Oxygen Consumption in Open Test Arrangement Fire and Materials. – 1984. – Vol. 8, 4. – P. 206–216.

51. XiaoX. K., CongB. H., WangX. S., KuangK. Q., YuenR. K. K., Liao G.X. On the behavior of flame expansion in pool fire extinguishment with steam jet // Journal of Fire Sciences. – 2011. – Vol. 29, No. 4. – P. 339 - 360.