

PREFAȚĂ

Înainte de a fi un test de disciplină, scrierea unei cărți implică și obligă pe autori să ordoneze explozia de informații existente în domeniu într-o secvență logică, pentru a impresiona în mod favorabil pe cititor. Desigur, din triada autor–editor–cititor cel mai mare profit îl au autorii care capătă astfel un punct de vedere unitar asupra domeniului, cu luminile și umbrele sale, certitudini și îndoieli, și desigur sugestii pentru activitatea viitoare.

În ultimele decenii cinetica chimică a făcut mari progrese, iar de aceste progrese au beneficiat și reacțiile rapide. Dintre acestea se detașează exploziile și flăcările susținute de reacțiile chimice din diferite medii.

Exploziile fac parte din fenomenele care pot genera situații de urgență, datorate fie sistemului chimic capabil să explodeze, fie, din păcate, unor erori umane. Există diferite tipuri de explozii, care au loc în diferite medii de reacție, cel mai frecvent întâlnite fiind cele din sistemele gazoase omogene.

Exploziile ridică multe probleme legate de siguranța mediului în care trăim. Desfășurarea unei vieți normale presupune, printre altele, și gestionarea unor situații neprevăzute, periculoase, care pot avea urmări tragice, conducând la dezastre, cu pierderi de vieți omenești și mari pagube materiale.

Volumul celor doi autori, intitulat „Explozia chimică” umple un gol în literatura de specialitate din țara noastră prin prezentarea și analizarea cauzelor și efectelor produse de reacțiile chimice explozive în diferite sisteme fizico-chimice.

Cartea este structurată în Introducere, 7 capitole distincte cu bibliografia aferentă, inclusiv contribuțiile originale valoroase rezultate din cercetările personale ale autorilor, și anexe. Ultimul capitol se ocupă cu măsurile de prevenire și protecție contra exploziilor chimice.

Pentru descrierea etapelor unei reacții explozive – aprindere, propagare și extincție – autorii au ales acele fenomene care pot fi înțelese mai ușor. Acolo unde au considerat însă că se impune o tratare matematică riguroasă a fenomenului, ei nu au ezitat să o folosească, descriind atât efectele pozitive cât și pe cele negative, nedorite, ale exploziilor unor instalații, soldate cu pierderi de vieți omenești și cu pagube materiale.

Cartea îmbină într-o deplină unitate două străduințe: pe de o parte o inițiere în principiile cinetice ale reacțiilor rapide cu caracter exploziv,

iar pe de alta – o prezentare amplă a conținutului actual al acestui domeniu de chimie fizică și a cerințelor sale actuale.

Autorii au pus în valoare o vastă informație științifică, pe care au sistematizat-o și analizat-o judicios, printr-o remarcabilă claritate a redactării textului, asigurând ușurință de parcurgere și înțelegere a fenomenului exploziv.

Volumul „Explozia chimică” se adresează și poate fi citit cu interes nu numai de chimiști, tehnologi și ingineri chimiști care lucrează sau nu în acest domeniu. Cartea poate fi urmărită de un public mai larg, ținând seama că exploziile și flăcările sunt fenomene familiare oricărui cititor care trebuie să se ferească de efectele lor nedorite.

Dr. Nicolae I. IONESCU

Membru de onoare al Academiei Române

INTRODUCERE

Cartea „Explozia chimică” își propune prezentarea celor mai importante aspecte ce caracterizează apariția, evoluția și consecințele exploziilor susținute de reacții chimice rapide de oxidare și/sau descompunere, prin prisma cunoștințelor unor chimiști fizicieni. Desigur, cercetarea exploziilor reprezintă un domeniu vast, ce implică mai multe discipline, precum chimia, fizica, matematica și ingineria. Cunoștințele din domeniile conexe chimiei au fost abordate tangențial, cu scopul de a oferi cu precădere descrierea fenomenologică a exploziilor ce pot să apară în medii gazoase sau condensate, susținute de reacții combustibil-comburant (oxidant). Nu sunt excluse din prezentare exploziile susținute de descompunerea unor compuși singurari, în special în faze condensate.

Preocuparea pentru acest domeniu s-a manifestat încă din perioada 1968–1972, prin studiile inițiate de profesorul Ilie Murgulescu în cadrul Centrului de Chimie Fizică al Academiei Române. O lucrare de doctorat, urmărind oxidarea metanului la temperaturi ridicate într-un tub de șoc, a fost elaborată în perioada menționată de către dr. Cornelia Potmischil, sub conducerea profesorului Ilie Murgulescu. Studiile efectuate asupra procesului de autoaprindere a metanului în tubul de șoc au permis stabilirea unei convenții de colaborare cu Institutul de Fizică Chimică N.N. Semenov al Academiei de Științe din Moscova, colaborare prelungită până în 1992. O altă lucrare de doctorat, având ca obiect oxidarea în fază omogenă a metanului într-un reactor dinamic, și flăcările reci ce însoțesc fenomenul, a fost susținută în perioada menționată de către dr. Ileana Iosif, sub conducerea profesorului Ioan A. Schneider de la Universitatea din Iași. Din păcate, aceste studii nu au continuat, în parte și datorită trecerii Centrului de Chimie Fizică din subordinea Academiei Române în subordinea Ministerului Industriei Chimice, în 1974.

La solicitarea Ministerului Industriei Chimice adresată în 1974 profesorului Ilie Murgulescu, director al Centrului de Chimie Fizică, au fost inițiate cercetările de laborator privind combustia explozivă a hidrocarburilor, pentru elucidarea cauzelor exploziei și distrugerii unor părți ale instalației de fabricare a acetilenei de la Combinatul Chimic Craiova. Colectivul de cercetare a fost format din dr. chim. Nicolae I. Ionescu, chimist Robert H. Schuster, chimist Domnina Popescu și fizician Vasile Goșa, cercetători în Centrul de Chimie Fizică din București, și lector dr. chim. Dumitru Oancea de la Catedra de Chimie Fizică a Facultății de Utilaje și Ingineria Proceselor Chimice din Institutul Politehnic București. Cu sprijinul financiar al Ministerului Industriei Chimice, prin Direcția „Protecția Muncii”, cercetările au continuat până în 1989, având în principal caracter aplicativ. Ele au urmărit stabilirea condițiilor de apariție și dezvoltare a unor procese explozive de oxidare-descompunere a acetilenei, a omologilor săi superiori precum vinil-acetilena, ca și a altor

hidrocarburi în amestec cu aerul. Cercetările privind combustia și descompunerea explozivă a hidrocarburilor au fost efectuate în cadrul Centrului de Chimie Fizică, în perioada 1975–1977 și apoi, în Catedra de Chimie Fizică a Facultății de Utilaje și Ingineria Proceselor Chimice din Institutul Politehnic București (perioada 1978–1989). În perioada 1975–1977 au fost folosite celule de explozie și instalații experimentale de concepție și fabricație proprie. Treptat, după 1978, au fost achiziționate și instrumente specializate de urmărire a proceselor explozive, conform standardelor internaționale, și s-a apelat la colaborări științifice cu specialiști din Institutul Politehnic București pentru construirea unor surse de inițiere a exploziilor, având caracteristici controlate. Prin colaborarea fructuoasă cu conf. dr. ing. Dan Geană de la Catedra de Chimie Fizică a Facultății de Utilaje și Ingineria Proceselor Chimice din Institutul Politehnic București a fost obținut programul de calcul ECHIMAD al parametrilor caracteristici combustiei izocore sau izobare în regim adiabatic.

Pe lângă recomandările specifice anti-ex elaborate de către acest colectiv, impuse de finanțarea acordată de MICh, au fost obținute și rezultate originale asupra explozivității amestecurilor omogene hidrocarbură-oxigen și hidrocarbură-aer, publicate în jurnale din țară și străinătate. Lucrările apărute în perioada 1979–1989 sunt date în „Lista lucrărilor de pionierat publicate de către autori”, inserată la sfârșitul cărții.

După 1990 au avut loc o serie de transformări administrative: Centrul de Chimie Fizică al MICh a revenit în subordinea Academiei Române și a devenit Institutul de Chimie Fizică „Ilie Murgulescu”, iar membrii fostei Catedre de Chimie Fizică a Facultății de Chimie din Universitatea București, transferați la Institutul Politehnic, au revenit în Universitatea din București. Ca urmare, s-au constituit două colective de cercetare dedicate studiului exploziilor în gaze, studiu extins și asupra descompunerilor explozive în sisteme condensate: colectivul condus de dr. Nicolae I. Ionescu (1990–1999) apoi de dr. Domnina Maria Răzuș (2000–2020), din Laboratorul de Cetică Chimică al Institutului de Chimie Fizică „Ilie Murgulescu”, și colectivul condus de prof. dr. Dumitru Oancea, în Catedra de Chimie Fizică a Facultății de Chimie a Universității din București. Ambele colective au rămas active, iar din 1990 și până în prezent în cadrul lor au fost elaborate un număr însemnat de teze de licență, teze de masterat și de doctorat, s-au efectuat numeroase proiecte de cercetare și s-au încheiat mai multe acorduri de colaborare științifică națională și internațională. Menționăm că cea mai mare parte a echipamentelor experimentale necesare au fost construite în aceste laboratoare în colaborare cu ingineri electroniști, tehnicieni mecanici și sticlari.

Cunoștințele acumulate în decursul acestor îndelungate implicări au permis autorilor să sintetizeze informațiile din domeniul exploziilor chimice, cu precădere asupra propagării exploziilor susținute de oxidarea hidrocarburilor cu aer sau oxigen, în fază gazoasă și să le prezinte în această carte. Descrierea evoluției unor explozii în medii gazoase, lichide sau solide este completată prin descrierea etapelor de inițiere și de stingere ale exploziilor chimice. Sunt prezentate metodele experimentale cele mai răspândite pentru caracterizarea diferitelor etape ale exploziilor chimice, cu referire în special la rezultatele originale obținute și publicate de către autorii cărții, în cadrul colectivelor lor, formate din studenți, masteranzi, doctoranzi și cercetători.

Materialul este grupat în 7 capitole și o introducere. După o prezentare succintă a noțiunilor fundamentale din domeniul exploziilor chimice în fază gazoasă sau în faze condensate, în capitolul 1, cartea prezintă aspectele mai importante ale modelelor cinetice care descriu exploziile chimice (capitolul 2). Sunt discutate separat explozia omogenă (sau autoaprinderea) și explozia inițiată local (explozia „eterogenă”, sau explozia cu aprindere comandată). Pentru această ultimă categorie, se descriu fenomenele de deflagrație și deflagrație, cu aprofundarea aspectelor caracteristice exploziilor în fază gazoasă.

Explozia chimică în medii condensate formează obiectul materialului din capitolul 3, în care sunt prezentate caracteristicile importante ale materialelor energetice, metodele experimentale pentru studiul descompunerii lor, precum și unele modalități de evitare a autoambalării unor reacții explozive în medii lichide și solide.

Capitolul 4 prezintă parametrii caracteristici inițierii, propagării și stingerii exploziilor în amestecuri gazoase. Fiecare din aceste etape ale unui proces exploziv este descrisă prin parametrii macroscopici ce o caracterizează, urmărind și factorii care influențează procesul: compoziția inițială (raportul combustibil/comburant, prezența eventualelor adaosuri diluante, promotoare sau inhibitoare), presiunea și temperatura sistemului, realizarea acestuia în condiții închise sau în spații deschise. Parametrii caracteristici sistemelor gazoase omogene, așa cum au fost definiți și prezentați în capitolul 4, sunt extinși în capitolul 5 la sistemele disperse solid-gaz și lichid-gaz și la sistemele hibride solid combustibil-gaz combustibil-oxidant.

Capitolul 6 descrie succint efectul poluant al arderii combustibililor fosili sau a deșeurilor casnice și industriale. Protejarea față de consecințele unor explozii chimice nedorite este discutată în capitolul 7, enunțând criteriile de clasificare a zonelor periculoase și criteriile de clasificare a pericolozității diferitelor amestecuri inflamabile.

Capitolele cărții conțin informații și date publicate de autori, împreună cu colectivele de cercetători de la Facultatea de Chimie a Universității din București și de la Institutul de Chimie Fizică „Ilie Murgulescu” al Academiei Române. Alături de acestea, cartea conține, sub formă de figuri și tabele, numeroase date originale ce nu au fost publicate, dar sunt relevante pentru actuala tematică.

Cartea „Explozia chimică” se adresează cercetătorilor, profesorilor și studenților, indiferent de nivel, care activează în domenii variate: chimie, inginerie chimică, inginerie mecanică, motoare, precum și specialiștilor din diferite ramuri de activitate practică ce doresc să dobândească mai multe cunoștințe în domeniu. În egală măsură, acest material poate fi de folos și nespecialiștilor interesați de cauzele, evoluția și consecințele exploziilor chimice, fenomene atât de frecvente în viața cotidiană. Legat de acest aspect, autorii au dorit să semnaleze și aspectul benefic al exploziilor desfășurate în condiții controlate, așa cum au ele loc în motoarele cu ardere internă, sau în activitățile de minerit și construcția de drumuri. Controlul evoluției (desfășurării) acestor procese reprezintă o componentă importantă a cercetărilor actuale din domeniu.

Autorii au dorit să suplinească lipsa unui material documentar actual în limba română, referitor la exploziile sistemelor frecvent întâlnite precum amestecurile

omogene dintre un gaz inflamabil (metan, GPL, vapori de benzină sau de alcooli inferiori) și aer, amestecurile hibride formate de spray-urile unui compus inflamabil sau suspensiile în aer ale unor pulberi combustibile. Anterior, cartea „Combustii rapide în gaze și pulberi” de Constantin Cârloganu (Ed. Tehnică, 1986) a abordat acest subiect, dar între timp domeniul a evoluat mult. Progresul foarte rapid atins în dezvoltarea combustibililor pentru rachete, a explozivilor industriali și a propelanților, precum și preocupările tot mai stăruitoare pentru elaborarea măsurilor de protecție anti-ex și pentru minimizarea efectului poluant al proceselor de combustie au făcut ca cercetarea combustibililor explozivi să devină un domeniu de sine stătător. Desigur, aceasta presupune folosirea metodelor avansate de urmărire a exploziilor și flăcărilor, precum și a metodelor noi de simulare numerică privind inițierea, propagarea sau stingerea acestora, dar numai susținute de înțelegerea noțiunilor și legilor de bază care descriu exploziile. În acest sens, cartea „Explozia chimică” poate reprezenta un sprijin.

*

Domnina Răzuș regretă profund dispariția prematură a profesorului Dumitru Oancea, membru corespondent al Academiei Române, co-autor al prezentei cărți, profesor și cercetător talentat, distins coleg și personalitate marcantă. În numele său și al regretatului profesor Dumitru Oancea, Domnina Răzuș aduce mulțumiri personalităților științifice care ne-au făcut onoarea de a recomanda publicarea acestui material: doamna academician Maria Zaharescu și domnul Niculae I. Ionescu, membru de onoare al Academiei Române. De altfel, ambii referenți ai cărții au cunoscut, de-a lungul anilor, activitatea de cercetare depusă de cei doi autori în colectivele de la Facultatea de Chimie a Universității din București și de la Institutul de Chimie Fizică „Ilie Murgulescu” al Academiei Române. În mod special, domnul dr. Niculae I. Ionescu a fost alături de membrii acestor colective, participând nemijlocit la activitatea lor. Mulțumirile autorilor sunt adresate și colaboratorilor din Institutul de Chimie Fizică „Ilie Murgulescu” al Academiei Române, din Facultatea de Chimie a Universității din București și din INSEMEX – Petroșani, a căror activitate este oglindită în prezentul material, pentru dorința lor de a consolida un domeniu puțin abordat în țară. Dintotdeauna, cei doi autori ai cărții au sperat să țină treaz interesul pentru acest domeniu „fierbinte” al cercetării, consolidarea acestuia și drept urmare, incidente cât mai rare și mai puțin „explozive” datorate reacțiilor rapide de oxidare.

CUPRINS

Prefață (<i>Niculae I. Ionescu</i>)	7
Introducere	9
Capitolul 1. NOȚIUNI FUNDAMENTALE	13
Capitolul 2. MODELAREA CINETICO-MOLECULARĂ	
A EXPLOZIILOR ÎN GAZE	33
2.1. Explozia omogenă (autoaprinderea)	33
2.2. Explozia eterogenă (cu aprindere comandată)	39
2.2.1. <i>Deflagrația</i>	39
2.2.2. <i>Detonația</i>	40
2.3. Modelarea cineticii și echilibrului chimic în unda de combustie	47
2.4. Temperatura adiabatică de flacără	55
Capitolul 3. EXPLOZIA CHIMICĂ ÎN MEDII CONDENSATE	59
3.1. Caracteristici energetice ale sistemelor condensate. Materiale energetice	59
3.2. Explozii de proces (reacții primare și secundare). Strategii pentru evitarea auto-ambalării	61
3.3. Metode experimentale pentru studiul explozivității în medii condensate	62
3.3.1. <i>Metode termogravimetrice</i>	62
3.3.2. <i>Analiza termică diferențială</i>	64
3.3.3. <i>Calorimetria diferențială cu scanare</i>	64
3.3.4. <i>Calorimetria adiabatică</i>	65
3.4. Explozivi slabi (propelanți). Explozivi puternici (explozivi primari, secundari și terțiari)	67
3.5. Materiale pirotehnice	69
Capitolul 4. PARAMETRII DE EXPLOZIVITATE AI AMESTECURILOR GAZOASE COMBUSTIBIL-OXIDANT	73
4.1. Parametrii caracteristici inițierii exploziilor în amestecuri gazoase	74
4.1.1. <i>Parametrii caracteristici inițierii exploziilor cu scânteie electrice</i>	75
4.1.2. <i>Parametrii caracteristici inițierii exploziilor cu corpuri încălzite</i>	80

A. Inițierea exploziilor cu filamente, bare sau plăci metalice încălzite	80
B. Inițierea exploziilor cu materiale nemetalice sub formă de plăci sau bare	84
C. Inițierea exploziilor cu scânteii de frecare.....	85
D. Inițierea exploziilor cu jeturi de gaze fierbinți	86
4.2. Parametrii caracteristici propagării exploziilor.....	87
4.2.1. Viteza normală de combustie și viteza de propagare a unei deflagrații	87
4.2.2. Propagarea exploziilor amestecurilor gazoase în vase închise.....	94
4.3. Parametrii caracteristici stingerii deflagrațiilor	104
Capitolul 5. EXPLOZIA SISTEMELOR DISPERSE SOLID-GAZ ȘI LICHID-GAZ	119
5.1. Explozia sistemelor disperse solid-gaz	121
5.1.1. Explozii inițiate în sisteme disperse solid-gaz	121
A. Parametrii caracteristici inițierii exploziilor în sisteme disperse solid-gaz.....	121
B. Parametrii caracteristici propagării exploziilor în sisteme disperse solid-gaz.....	127
5.1.2. Autoaprinderea sistemelor disperse solid-gaz.....	134
5.2. Explozia sistemelor disperse lichid-gaz.....	135
5.3. Explozia sistemelor hibride.....	138
Capitolul 6. COMBUSTIA EXPLOZIVĂ, FLĂCĂRILE ȘI IMPACTUL LOR ASUPRA MEDIULUI ÎNCONJURĂTOR	145
6.1. Formarea NO_x prin arderea combustibililor fosili	145
6.2. Formarea SO₂ prin arderea combustibililor fosili	149
6.3. Combustia hidrocarburilor cu formare de funingine.....	150
6.4. Formarea produșilor toxici la incinerarea deșeurilor casnice și industriale.....	154
Capitolul 7. PROTECȚIA ÎMPOTRIVA EXPLOZIEI CHIMICE.....	159
7.1. Delimitarea și clasificarea zonelor în care există amestecuri inflamabile	160
7.2. Clasificarea gazelor și vaporilor combustibili	161
7.3. Măsurile de prevenire a exploziilor și de protecție anti-ex ...	163
Glosar de termeni specifici exploziei chimice.....	175
Lista simbolurilor.....	179
Litere latine	181
Litere grecești	181
Indici	182
Acronime.....	183
Lista lucrărilor publicate în perioada 1979–1989 de către autorii cărții.....	187