

*Д.Г. Трезубов, канд. техн. наук, викладач, УЦЗУ,
Є.В. Сухар, студент УЦЗУ*

РОЗРАХУНОК ПАРАМЕТРІВ ПОЖЕЖНОЇ НЕБЕЗПЕКИ СУМІШЕЙ ГОРЮЧИХ РІДИН

(представлено д-ром хім. наук Д.В.Калугіним)

Розглянуто стан питання щодо розрахунку параметрів пожежної небезпеки горючих сумішей рідин у закритому та на відкритому просторі, які можуть містити горючі і негорючі компоненти. Запропонована нова апроксимаційна формула та методика розрахунку температурних меж поширення полум'я (ТМПП) та температури спалаху ($t_{сп}$) багатоконпонентних сумішей.

Ключові слова: рідина, суміш, тиск насиченої пари, температурні межі поширення полум'я, температура спалаху.

Постановка проблеми. Як відомо [1, 2], головним параметром пожежної небезпеки горючих рідин у закритому просторі є температурні межі поширення полум'я (ТМПП), на відкритому просторі – температура спалаху ($t_{сп}$). Для багатьох рідин та сумішей значення цих параметрів у довідниках не наведено. В техніці частіше використовують суміші або рідини із значним вмістом домішок. Тому питання визначення та прогнозування їх ТМПП та $t_{сп}$ є актуальним.

Стосовно складнощів прогнозу ТМПП сумішей рідин слід зазначити, що багато компонентів у розчинах є частково розчинними або такими, що можуть створювати азеотропні суміші, властивості яких не підкоряються адитивним законам. В результаті, ТМПП суміші не прогнозовано змінюється відносно ТМПП її компонентів. Розрахунок параметрів пожежної небезпеки таких сумішей є дуже неточним, навіть з використанням коефіцієнтів активності. Тому кращі результати розрахункового прогнозу ТМПП можна отримати для сумішей, що складаються з рідин одного гомологічного ряду, які не утворюють азеотропні суміші.

Схожі проблеми виникають і при прогнозі $t_{сп}$ сумішей. Більш того, для сумішей горючих рідин залежність $t_{сп}$ від складу суміші має дещо інший характер ніж для ТМПП: пара легкокиплячого компоненту частково втрачається на відкритому просторі з пароповітряної суміші і суміш поводить себе, як така, що містить менше легкокиплячого компоненту відносно його дійсної кількості. Відповідно $t_{сп}$ суміші збільшується. Але з часом і в самій рідині, що зберігається на відкритому просторі, зменшується вміст легкокиплячого компоненту. Відповідно з часом збільшується температура кипіння такої суміші та

її температура спалаху і наближатись до відповідних показників важкокиплячого компоненту. При вимірюваннях у закритому тиглі цей ефект не впливає на значення $t_{сп}$.

Суміші горючих рідин з негорючими характеризуються ще більш складною залежністю стану пароповітряної суміші від умов випаровування: негорючий компонент розбавляє, флегматизує горючу пароповітряну суміш. Тому у закритому просторі для неї звужуються концентраційні межі поширення полум'я і відповідно ТМПП, при вимірюванні $t_{сп}$ у закритому тиглі наявність негорючої пари призводить до збільшення $t_{сп}$. При цьому є важливим, яка з рідин має меншу температуру кипіння. Якщо негорюча рідина є більш легкокиплячим компонентом суміші, парова фаза збагачується негорючою парою відносно складу рідкої суміші і має місце збільшений флегматизуючий ефект, тому ТМПП звужуються. На відкритому просторі до цього ефекту додається те, що пара легкокиплячої негорючої рідини швидше втрачається з пароповітряної суміші і $t_{сп}$ у відкритому тиглі може виявитись меншою, ніж у закритому. Також треба зауважити, що деякі негорючі та важкогорючі рідини створюють інгібіруючий вплив у пароповітряній суміші, що додатково звужує ТМПП та збільшує $t_{сп}$.

Зважаючи на сказане вище, визначення температури спалаху у закритому тиглі втрачає сенс, оскільки не характеризує реальної небезпеки сумішей за умови їх зберігання на відкритому просторі, цей параметр лише дублює $t_{н}$.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. На теперішній час для розрахунку ТМПП та $t_{сп}$ сумішей використовують залежність тиску й концентрації насиченої пари суміші рідин від температури, методи сум – сумарну схильність суміші до випаровування дорівнюють одиниці (за константами Антуана або теплою випаровування) [1, 2]. Необхідність врахування коефіцієнтів активності компонентів суміші рідин значною мірою ускладнює такі розрахунки. Для врахування наявності негорючих рідин у суміші запропоновані методики, які передбачають: розрахунок умовної нижньої ТМПП негорючого компоненту з урахуванням флегматизуючого або інгібіруючого впливу пари цієї рідини на горіння; розрахунок ТМПП шляхом визначення КМПП пари, що утворюється. В розглянутій літературі розрахунок $t_{сп}$ сумішей горючих рідин з негорючими не наведений.

Проведений нами в попередніх роботах аналіз [3] показав, що розрахунок ТМПП суміші бензолу (50%) з хлорбензолом (50 %) за методикою викладеною в довідниковій літературі [1] має ряд недоліків: відносна складність оцінки початкових температурних діапазонів пошуку значень верхньої і нижньої ТМПП суміші, що, в свою чергу, викликає необхідність проведення повних розрахунків для чотирьох

температур, що визначають діапазони пошуку. Крім того даний розрахунок дає меншу точність, ніж наведена нижче апроксимаційна формула. За проведенням аналізом [3] для оцінки нижньої та верхньої ТМПП бінарних незеотропних сумішей взаєморозчинних рідин з отриманням відносної похибки розрахунку не більше 1,1 % можна скористатися апроксимаційною формулою (яку в літературі [4] запропоновано для розрахунку $t_{сп}$ бінарних сумішей рідин):

$$t_{M_{сум}} = \frac{\varphi_A \cdot t_{MA} + \varphi_B \cdot t_{MB} - f(t_{MA} - t_{MB})}{100}, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (1)$$

де φ_A, φ_B – вміст рідин А і В у суміші, %;

t_{MA}, t_{MB} – нижня або верхня ТМПП компонентів суміші або їх $t_{сп}$, $^\circ\text{C}$;

f – коефіцієнт, що визначають за вмістом речовини з більшою температурою спалаху за таблицею (речовина А – важкокиплячий компонент).

Як показали проведені дослідження [3], формулу (1) можна адаптувати для розрахунку пожежної небезпеки багатокомпонентних сумішей. Для цього необхідно спочатку розрахувати ТМПП або $t_{сп}$ бінарних сумішей легкокиплячих компонентів у складі загальної суміші в якості речовини “В”. Основний недолік даного розрахунку – необхідність використання дискретних табличних даних для визначення коефіцієнту f .

Постановка задачі та її рішення. Для спрощення розрахунків ТМПП сумішей як горючих рідин, так і сумішей горючих рідин з негорючими в роботі запропонована методика на основі законів Рауля та Дальтона. Відповідно до цих законів загальний тиск насиченої пари над ідеальним розчином бінарної суміші рідин визначається як сума тисків компонентів розчину та вмістом низькокиплячого компоненту:

$$\begin{aligned} P_{нпбін} &= P_{нпА}(1 - \chi_B) + P_{нпВ}\chi_B, \text{ кПа,} \\ \text{або } P_{нпбін} &= P_{нпА} - (P_{нпА} - P_{нпВ})\chi_B, \text{ кПа,} \end{aligned} \quad (2)$$

де χ_B – мольна частка компоненту В з меншим значенням $t_{кип}$;

$P_{нпА}, P_{нпВ}$ – тиск насиченої пари компонентів суміші за даної температури, кПа;

$P_{нпбін}$ – тиск насиченої пари бінарної суміші, кПа.

Тобто, тиск насиченої пари над ідеальною сумішшю за даної температури знаходиться у лінійній залежності від мольної долі ни-

зькокиплячого компоненту [5]. (Коефіцієнти активності компонентів у ідеальному розчині дорівнюють “1”.)

Стосовно прогнозу зв'язку температури рідини з тиском насиченої пари необхідно зауважити, що ця залежність не прямопропорційна і визначається за рівнянням Менделєєва-Клапейрона або за рівнянням Антуана і має логарифмічний закон. Але проведений аналіз показав, що за даного тиску насиченої пари відношення температури рідини до її температури кипіння є приблизно однаковим для різних рідин [6], та підкоряється загальній залежності з середньовкадратичним відхиленням не більше 7 %. (На прикладі масиву з 100 рідин різного гомологічного походження: алкани, алкени, циклоалкани, спирти, альдегіди, кетони, ароматичні сполуки, карбонові кислоти, складні та прості ефіри, в тому числі сполуки ізомерної будови). Тому можна сказати, що для неазеотропних сумішей існує інша пропорційність: як тиск насиченої пари суміші різниться від значення тисків насиченої пари компонентів ідеального розчину, так буде різнитися характерна температура суміші ($t_{\text{кип}}$, $t_{\text{сп}}$, ТМПП) від характерних температур її компонентів. Тобто, на яку частку тиск насиченої пари суміші буде більший тиску насиченої пари низькокиплячого компоненту, на таку частку характерна температура суміші буде більшою характерної температури низькокиплячого компоненту. Тому залежність (2) можна представити у вигляді:

$$T_{\text{крбін}} = T_{\text{крА}} - (T_{\text{крА}} - T_{\text{крВ}}) \chi_{\text{В}}, \text{ К.} \quad (3)$$

Реальні розчини, навіть з повною взаєморозчинністю, закону Рауля не підкоряються. Тиск насиченої пари виявляється не пропорційним до вмісту даного компоненту. Це пояснюється наявністю хімічної взаємодії між молекулами компонентів розчину, можливістю дисоціації, гідратації та ін. Тому у реальних розчинах компоненти мають коефіцієнти активності відмінні від “1”. Відповідно формула (3) отримає вигляду:

$$T_{\text{крбін}} = T_{\text{крА}} \gamma_{\text{А}} - (T_{\text{крА}} \gamma_{\text{А}} - T_{\text{крВ}} \gamma_{\text{В}}) \chi_{\text{В}}, \text{ К,} \quad (4)$$

Як було сказано раніше, визначення коефіцієнтів активності становить певну проблему. Коефіцієнти активності мають різні значення як для даної рідини в різних розчинах, так і для даного розчину за різних концентрацій. Тому, виходячи з загального виду формули (4), визначення ТМПП та $t_{\text{сп}}$ бінарних сумішей горючих рідин пропонуємо проводити за наступною апроксимаційною залежністю:

$$T_{\text{мбін}} = T_{\text{мА}} - (T_{\text{мА}} - T_{\text{мВ}}) \sqrt[3]{\chi_{\text{В}}}, \text{ К}, \quad (5)$$

де $\chi_{\text{В}}$ – мольна частка компоненту В з меншим значенням ТМПП або $t_{\text{сп}}$;

$T_{\text{мА}}, T_{\text{мВ}}$ – нижня, верхня ТМПП або $t_{\text{сп}}$ компонентів суміші, К;

$T_{\text{мбін}}$ – нижня, верхня ТМПП або $t_{\text{сп}}$ бінарної суміші, К.

Похибка розрахунку за цією формулою становить 1,5 % [3].

Для розрахунку багатоконцентних сумішей взаєморозчинних рідин, що не є азеотропами, нами запропонована методика, яка передбачає попередній послідовний розрахунок параметрів пожежної небезпеки бінарної системи за формулою (5) для компонентів суміші, що мають менші значення ТМПП або $t_{\text{сп}}$:

$$T_{\text{мсум}} = T_{\text{мА}} - (T_{\text{мА}} - T_{\text{мбін}}) \sqrt[3]{\chi_{\text{В}} + \chi_{\text{С}}}, \text{ К}, \quad (6)$$

де $\chi_{\text{В}}, \chi_{\text{С}}$ – мольні частки компонентів В та С з меншим значенням ТМПП або $t_{\text{сп}}$.

При розрахунку ТМПП та $t_{\text{сп}}$ багатоконцентних сумішей слід пам'ятати, що тиск насиченої пари взаєморозчинних або частково розчинних рідин сумується, тому характерні температури такої суміші знижуються. Негорючі рідини в суміші можуть бути як розчинними, так і нерозчинними. Тому за наявності в складі суміші негорючих компонентів, їх вплив на величини ТМПП залежить від типу розчину. В загальному випадку наявність негорючих рідин у суміші збільшує значення і звужує діапазон ТМПП. Ступінь флегматизації пароповітряного простору залежить від співвідношення температур кипіння горючого та негорючого компоненту суміші. Зважаючи на викладене вище, формула (5), з врахуванням наявності в суміші розчинної негорючої рідини, набуває вигляду:

$$T_{\text{мсум}} = \frac{T_{\text{мА}} - (T_{\text{мА}} - T_{\text{мВ}}) \sqrt[3]{\chi_{\text{В}}}}{(1 - \chi_{\text{нг}})^{K_{\text{м}}}}, \text{ К}, \quad (7)$$

де $K_{\text{м}}$ – константа межі, для нижньої ТМПП $K_{\text{м}} = 0,04 \left(\frac{T_{\text{кип}_{\text{нг}}} - 273}{T_{\text{кип}_{\text{гр}}} - 273} \right)^{1,6}$, для верхньої ТМПП $K_{\text{м}} = 0,02 \left(\frac{T_{\text{кип}_{\text{нг}}} - 273}{T_{\text{кип}_{\text{гр}}} - 273} \right)^{1,6}$.

При розрахунку за даною формулою ТМПП бінарних сумішей взаєморозчинних рідин, що містять один горючий та один негорючий компонент, приймаємо вміст речовини $\chi_{\text{В}} = 0$, тоді:

$$T_{\text{м сум}} = \frac{T_{\text{м ГР}}}{\chi_{\text{ГР}}}, \text{ К}, \quad (8)$$

де $\chi_{\text{ГР}}$ – мольна частка горючого компонента суміші;

$T_{\text{м ГР}}$ – нижня, верхня ТМПП або $t_{\text{сп}}$ горючого компонента суміші, К.

Слід також зазначити, що формули (7) та (8) не враховують можливого інгібіруючого впливу, на який здатна пара деяких негорючих та важкогорючих рідин. Врахування азеотропності сумішей можна зробити, якщо відома її температура кипіння. Тому можна ввести коефіцієнт, як відношення очікуваної (розрахункової) температури кипіння від визначеної експериментально.

За формулою (8) була проведена перевірка розрахунку значень ТМПП сумішей з водою етилового та метилового спиртів. Максимальна відносна похибка розрахунку ТМПП суміші горючої рідини гомологічного ряду спиртів з водою складає 2 % [7]. Для водного розчину мурашиної кислоти з вмістом горючого компонента 89 % об. за формулою (8) отримана $t_{\text{сп}} = 64,8 \text{ }^\circ\text{C}$, за довідником [8] $t_{\text{сп от}} = 63 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{сп зГ}} = 66 \text{ }^\circ\text{C}$.

Висновок. Представлені апроксимаційні формули (5), (6), (7), (8) дозволяють розраховувати ТМПП неазеотропних багатокомпонентних сумішей взаєморозчинних рідин з відносною похибкою не більше 2 %.

ЛІТЕРАТУРА

1. Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. – М.: Химия. – 1979. – 424 с.
2. Баратов А.Н., Иванов Е.Н., Корольченко А.Я и др. Пожарная безопасность. Взрывобезопасность. Справочник., М.: Химия 1987. – 272 с.
3. Трегубов Д.Г., Жернокльов К.В., Горела Ю.С. Визначення ТМПП багатокомпонентних сумішей горючих рідин // Проблеми пожарной безопасности. Вып. 22. – Харьков: УГЗУ. – 2007. – С. 190-193.
4. Бронишевский Б.П., Хрупина О.Л. Лабораторный практикум по специальной химии. – Харьков: ХПТУ. – 1972. – 72 с.
5. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия. – 1973. – 752 с.
6. Тарахно О.В. Жернокльов К.В. Теорія розвитку та припинення горіння. Методичні вказівки. – Харків: УЦЗУ. – 2006. – 208 с.

7. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Горела Ю.С. Розрахунок температурних меж поширення полум'я сумішей рідин // Проблеми пожарной безопасности. Вып. 23. – Харьков: УГЗУ. – 2008. – С. 188-191.

8. Годжелло М.Г., Рябов И.В. и др. Пожарная опасность веществ и материалов. Спр. в 2-х кн. Т.2. – М.: Изд. лит. по строит. – 1970. – 336 с.

nuczu.edu.ua

Д.Г. Трегубов, Е.В. Сухар

Расчет параметров пожарной опасности смесей горючих жидкостей.

Рассмотрено состояние вопроса по расчету параметров пожарной опасности горючих смесей жидкостей в закрытом и на открытом пространстве, которые могут содержать горючие и негорючие компоненты. Предложена новая аппроксимационная формула и методика расчета температурных пределов распространения пламени и температуры вспышки многокомпонентных смесей.

Ключевые слова: жидкость, смесь, растворимость, азеотропность, давление насыщенного пара, температурные пределы распространения пламени, температура вспышки.

D.G. Tregubov, E.V. Suhar

Calculation of fire danger parameters of combustible liquids mixtures.

The question condition by calculation of fire danger parameters of inflammable liquid mixtures in closed and in open space, which can contain combustible and incombustible components, is considered. The new approximation formula and the calculation procedure of a flame distribution temperature limits and flash temperature of multicomponent mixtures is offered.

Key terms: liquid, mixture, solubility, azeotropy, pressure of saturated vapor, flame distribution temperature limits, flash temperature.