

УДК 614.841

*Д.Г. Трегубов, канд. техн. наук, викладач, НУЦЗУ,
В.В. Коврегін, канд. техн. наук, перший проректор, НУЦЗУ,
Ю.С. Горела, студентка, НУЦЗУ*

ПРОГНОЗ ПОЖЕЖНОЇ НЕБЕЗПЕКИ СУМІШЕЙ ГОРЮЧИХ РІДИН НА ВІДКРИТОМУ ПРОСТОРИ

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

Наведений порівняльний розрахунок параметрів пожежної небезпеки горючих сумішей рідин за умови зберігання на відкритому просторі та вмісту у суміші як горючих так і негорючих компонентів. Використана нова апроксимаційна формула та методика розрахунку температури спалаху ($t_{сп}$) багатоконпонентних сумішей.

Ключові слова: рідина, суміш, розчинність, горючі і не горючі компоненти, температура спалаху.

Постановка проблеми. Як відомо [1, 2], за умови зберігання горючих рідин на відкритому просторі головним параметром пожежної небезпеки є температура спалаху ($t_{сп}$). В техніці частіше використовують суміші або рідини із значним вмістом домішок, застосовують нові суміші, параметри небезпеки яких ще не визначені та у довідниковій літературі не наведені. Тому питання визначення та прогнозування їх $t_{сп}$ є актуальним.

Стосовно складнощів прогнозу $t_{сп}$ 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. Розрахунок параметрів пожежної небезпеки таких сумішей є дуже неточним, навіть з використанням коефіцієнтів активності. Тому кращі результати розрахунку $t_{сп}$ можна отримати для сумішей, що складаються з рідин одного гомологічного ряду, які є взаєморозчинними та не утворюють азеотропні суміші. До того ж пара легкокиплячого компоненту швидше втрачається на відкритому просторі і з пароповітряної суміші і з рідини, тому суміш поводить себе, як така, що містить менше легкокиплячого компоненту. Відповідно $t_{сп}$ суміші збільшується. При вимірюваннях у закритому тиглі цей ефект не впливає на значення $t_{сп}$.

Суміші горючих рідин з негорючими характеризуються тим, що негорючий компонент розбавляє, флегматизує горючу пароповітряну суміш. Тому 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. На практиці відомі випадки запалювання негорючих рідких сумішей за умови розливу на

гарячу поверхню. Таке трапляється якщо горючий компонент розчину має більшу температуру кипіння ніж негорючий компонент, він випаровується і суміш стає горючою. Вже горюча пара самоспалахує від гарячої поверхні.

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_H .

Аналіз останніх досліджень та публікацій. На теперішній час для розрахунку $t_{сп}$ 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 теплотою випаровування) [1, 2]. Необхідність врахування коефіцієнтів активності компонентів суміші рідин значною мірою ускладнює такі розрахунки. В розглянутій літературі розрахунок $t_{сп}$ сумішей горючих рідин з негорючими не наведений.

За проведеним аналізом [3] для оцінки нижньої та верхньої ТМПП бінарних неазетропних сумішей взаєморозчинних горючих рідин з отриманням відносно похибки розрахунку не більше 1,1 % можна скористатися відомою апроксимаційною формулою [4]:

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

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

$t_{mA}, t_{mB} - t_{сп}$ компонентів суміші, $^\circ\text{C}$;

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 багатоконпонентних сумішей. Для цього необхідно спочатку розрахувати $t_{сп}$ 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 розрахунку багатоконпонентних сумішей взаєморозчинних рідин, що не є азеотропами, нами запропонована методика [3], яка передбачає попередній послідовний розрахунок параметрів пожежної небезпеки бінарної системи для компонентів суміші, що мають менші значення $t_{сп}$:

$$t_{мсум} = t_{mA} - (t_{mA} - t_{m_{\text{бін}}}) \sqrt{\chi_B + \chi_C}, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (2)$$

де χ_B , χ_C - мольні частки компонентів В та С з меншим значенням $t_{сп}$.

При розрахунку $t_{сп}$ багатокомпонентних сумішей слід пам'ятати, що тиск насиченої пари взаємонерозчинних 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 $t_{сп}$ залежить від типу розчину. В загальному випадку наявність негорючих рідин у суміші збільшує значення $t_{сп}$. Ступінь флегматизації пароповітряного простору залежить від співвідношення температур кипіння горючого та негорючого компоненту суміші. Зважаючи на викладене вище, нами запропоновано [5] апроксимаційну формулу для розрахунку $t_{сп}$ рідин з вмістом розчинного негорючого компоненту:

$$t_{спсум} = \frac{t_{спГР}}{K_M}, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (3)$$

де K_M – константа межі;

$\chi_{ГР}$ – мольна частка горючого компоненту суміші;

$t_{спГР}$ – $t_{сп}$ горючого компоненту суміші, $^\circ\text{C}$.

Якщо горючий компонент має від'ємну $t_{сп}$, формула (3) має вигляд:

$$t_{спсум} = 2t_{спГР} - \frac{t_{спГР}}{\chi_{ГР}}, \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (4)$$

Аналіз значень температур спалаху водних розчинів деяких горючих рідин різних гомологічних класів у широкому діапазоні концентрацій показав необхідність уточнення методики розрахунку константи межі:

$$\text{для нижньої ТМПП} \quad K_M = 0,04 K_\phi \left(K_T^{0,9} K_{ВТРАТ} \right)^2, \quad (5)$$

$$\text{для верхньої ТМПП} \quad K_M = 0,04 K_\phi \left(K_{ВТРАТ} \right)^{2,45}. \quad (6)$$

де $K_\phi = \frac{\phi_B - \phi_H}{10}$ - коефіцієнт відносної ширини концентраційних меж поширення полум'я пари горючої рідини, показує сповільнення зміни $t_{сп}$ в залежності від ширини діапазону вибухонебезпечних концентрацій;

$$K_T = \frac{T_{\text{кипгр}} - 273}{36} - \text{коефіцієнт відносної температури кипіння го-}$$

рючої речовини у порівнянні з пентаном, характеризує інтенсивність збагачення пароповітряної суміші паром горючої рідини на нижній ТМПП;

$$K_{\text{вгарт}} = \frac{T_{\text{кипнг}} - 273}{T_{\text{кипгр}} - 273} - \text{коефіцієнт відносної температури кипіння го-}$$

рючої рідини у порівнянні з негорючою, показує збільшення або зменшення ступеню флегматизації пароповітряного простору паром негорючої рідини.

Слід також зазначити, що формули (3) та (4) не враховують можливого інгібіруючого впливу, на який здатна пара деяких негорючих та важкогорючих рідин. Врахувати азеотропність суміші можна зробити веденням коефіцієнту: як відношення очікуваної (розрахункової) температури кипіння до експериментальної, якщо відома температура кипіння суміші.

За формулами (3), (4) була проведена перевірка розрахунку значень температур спалаху водних розчинів рідин різних гомологічних класів, рис.1. Для водного розчину мурашиної кислоти (89 % об.) отримана $t_{\text{сп}} = 64,8 \text{ } ^\circ\text{C}$, за довідником [6] $t_{\text{спОГ}} = 63 \text{ } ^\circ\text{C}$, $t_{\text{спЗГ}} = 66 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Більша кореляція розрахованих даних з довідниковими спостерігається для температури спалаху у закритому тиглі. Найбільша похибка спостерігається для малих концентрацій горючої речовини.

За розрахунком прийнято критерій припинення ефекту спалаху розбавлених розчинів: спалах неможливий за тієї концентрації горючої рідини у суміші з негорючою, за якої розрахована температура спалаху для відкритого тигля наближається до розрахованої верхньої ТМПП в межах не більше 5 % абсолютної різниці у К. У табл.1. наведено порівняння визначеного ефекту припинення горіння розбавлених розчинів горючої рідини водою з довідниковими даними [6].

Таблиця 1 – Порівняння з довідниковими даними [6] визначеного ефекту припинення горіння за умови розбавлення горючої рідини водою

Рідина	Мольні відсотки вмісту горючої речовини у воді, за яких вже неможливий спалах, %	
	За розрахунком	За довідником [6]
Ацетон	1,0	1,0
Метанол	2,7	2,9
Оцтова кислота	22	27
Етанол	1,9	1,2

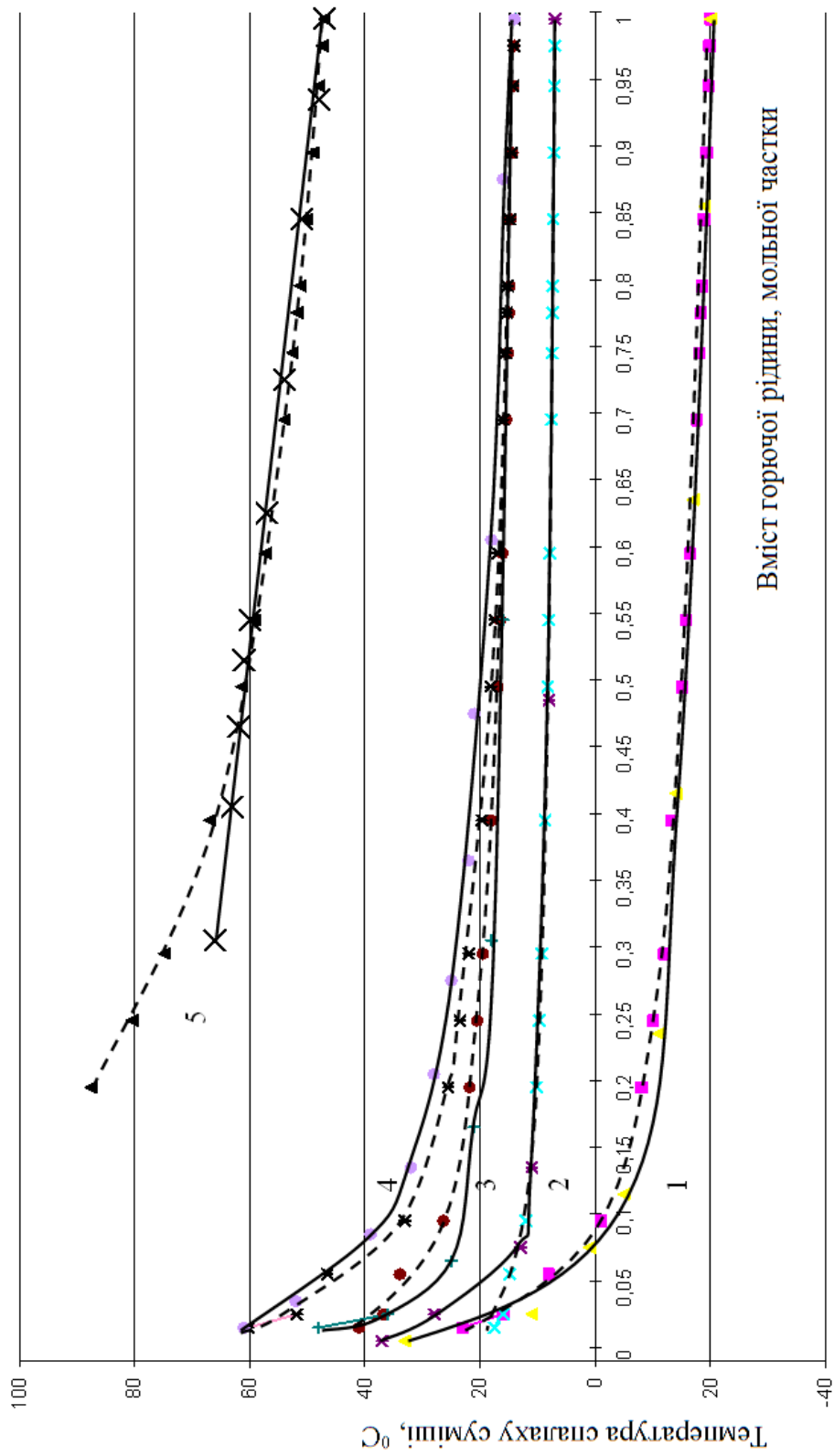


Рис. 1 – Порівняння розрахованих (пунктирна лінія) та довідникових [6] (суцільна лінія) значень для температури спалаху водних розчинів горючих рідин різних гомологічних класів: 1 – ацетон; 2 – трет-бутиловий спирт; 3 – ізопропіловий спирт; 4 – етиловий спирт; 5 – оцтова кислота

Висновок. Апроксимаційні формули (3), (4) дозволяють розраховувати $t_{сп}$ неазеотропних водних розчинів горючих рідин з відотною похибкою не більше 2 %.

ЛІТЕРАТУРА

1. Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ / Монахов Виктор Тимофеевич – М. : Химия, – 1979. – 424 с.

2. Пожарная безопасность. Взрывобезопасность. Справочник / [Баратов А.Н., Иванов Е.Н., Корольченко А.Я и др.]; под ред. Баратова А.Н. - М. : Химия, 1987. – 272 с.

3. Трегубов Д.Г. Визначення ТМПП багатоконпонентних сумішей горючих рідин / Д.Г. Трегубов, К.В. Жернокльов, Ю.С. Горела // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: УГЗУ, – 2007. - Вып. 22. – С. 190-193.

4. Бронишевский Б.П. Лабораторный практикум по специальной химии / Б.П. Бронишевский, О.Л. Хрупина – Х. : ХПТУ, – 1972. – 72 с.

5. Трегубов Д.Г. Розрахунок ТМПП сумішей рідин / Д.Г. Трегубов, О.В. Тарахно, Ю.С. Горела // Проблемы пожарной безопасности. - Харьков: УГЗУ, - 2008. - Вып.23. - С. 254-257.

6. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник в 2-х книгах / [Баратов А.Н., Корольченко А.Я., Кравчук Г.Н и др.]; под ред. Баратова А.Н. - М. : Химия, - 1990. – 272 с.

puszu.edu.ua

Д.Г. Трегубов, В.В. Коврегін, Ю.С. Горела

Расчет параметров пожарной опасности смесей горючих жидкостей.

Приведен сравнительный расчет параметров пожарной опасности горючих смесей жидкостей при условии хранения на открытом пространстве и содержании в смеси горючих и негорючих компонентов. Использована новая аппроксимационная формула и методика расчета температуры вспышки многокомпонентных смесей.

Ключевые слова: жидкость, смесь, растворимость, горючие и не горючие компоненты, температура вспышки.

D.G. Tregubov, V.V. Kovregin, J.S. Gorela

The calculation of parameters of fire hazard of mixtures of flammable liquids.

The comparative calculation of fire danger parameters of inflammable liquid mixtures at condition of storage at open space, which can contain combustible and incombustible components, is brought. The new approximation formula and methods of the calculation of the flash temperature of the multicomponent mixtures is used.

Keywords: a liquid, a mixture, solubility, combustible and incombustible components, flash temperature.