

*К.Р. Умеренкова, канд. техн. наук, доцент, НУГЗУ*

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ОГNETУШАЩИХ СОСТАВОВ (НА ПРИМЕРЕ "АРГОНИТА")

(представлено д-ром техн. наук, проф. Кривцовой В.И.)

На примере "Аргонита" рассмотрена методика определения фазовых равновесий многокомпонентных огнетушащих составов.

**Ключевые слова:** Аргонит, математическая модель, фазовые диаграммы, огнетушащие составы.

**Постановка проблемы.** Объектами исследования в данной работе являются газообразные и жидкие смеси, применяющиеся при тушении пожаров. Основой для решения многих научно-технических вопросов, связанных с разработкой и изготовлением различного оборудования для автоматических установок пожаротушения, а также для проведения исследований при создании новейших огнетушащих составов (ОС) являются надежные данные о теплофизических свойствах смесей, в частности о параметрах фазовых равновесий (ФР).

Определение фазовых равновесий опытным путем в широких диапазонах состояний затруднительно, а зачастую просто невозможно. С другой стороны, анализ существующих методов расчетов теплофизических характеристик и параметров ФР многокомпонентных смесей показывает, что различного рода эмпирические корреляции и упрощенные модели дают в основном лишь грубое количественное описание, не соответствующее требованиям современных практических задач.

Такое состояние проблемы определяет актуальность создания математических моделей, описывающих параметры ФР и позволяющих получать их численные значения расчетным путем с необходимой точностью при использовании минимума исходных данных.

**Анализ исследований и публикаций.** При рассмотрении существующих методик расчета можно выделить два основных подхода к расчету фазовых равновесий. Первый состоит в описании свойств пара и жидкости едиными (в основном – эмпирическими) уравнениями состояния. В области низких и средних давлений наибольшее распространение получил другой подход, в котором паровая и жидкая фазы представлены принципиально различными моделями [1-3].

Для первого и для второго подходов предложено значительное количество эмпирических уравнений состояния с большим числом постоянных (модельных параметров). Их применение для расчетов

равновесия жидкость-пар дает приемлемые результаты только для того диапазона температур, давлений и составов, данные по которому были использованы при определении этих параметров.

Уравнения состояния многокомпонентных систем могут быть получены также методами статистической физики. Это, в частности, численные эксперименты на ЭВМ (метод Монте-Карло и др.), строгие аналитические теории на базе теории возмущений или метода интегральных уравнений и различные модельные теории (решеточные, групповые, квазихимические и др.) [4].

На основании анализа состояния проблемы описания ФР сделан вывод о том, что результаты, получаемые в рамках подобных подходов и схем, неудовлетворительны в количественном отношении, отклонения от эксперимента по основным параметрам ФР находясь в диапазоне 5–25 %.

**Постановка задачи и ее решение.** Данная работа посвящена созданию математической модели фазовых равновесий ОС, используемых в системах пожаротушения (аргонит, инерген), и разрабатываемых новых ОС.

Формирование математической модели парожидкостного равновесия в многокомпонентных смесях (при заданных температуре, давлении и составе) основано на представлении их как совокупности взаимодействующих между собой частиц различных размеров. Для описания межмолекулярных взаимодействий использован потенциал Леннард-Джонса

$$u_{\alpha\beta}(r) = \varepsilon_{\alpha\beta} \varphi(r/\sigma_{\alpha\beta}) = 4\varepsilon_{\alpha\beta} \left[ \left( \sigma_{\alpha\beta}/r \right)^{12} - \left( \sigma_{\alpha\beta}/r \right)^6 \right], \quad (1)$$

где  $\varepsilon_{\alpha\beta}$ ,  $\sigma_{\alpha\beta}$  – параметры потенциала взаимодействия молекул  $\alpha$  и  $\beta$  смеси.

Параметры  $\varepsilon_{\alpha\beta}$ ,  $\sigma_{\alpha\beta}$  парных потенциалов (1) для чистых компонентов и разнородных взаимодействий ( $\alpha \neq \beta$ ) связаны между собой посредством комбинационных правил

$$\begin{cases} \varepsilon_{\alpha\beta} = \zeta_{\alpha\beta} \sqrt{\varepsilon_{\alpha\alpha} \varepsilon_{\beta\beta}} ; \\ \sigma_{\alpha\beta} = 0,5(\sigma_{\alpha\alpha} + \sigma_{\beta\beta}), \end{cases} \quad (2)$$

где энергетические параметры  $\zeta_{\alpha\beta}$  определяются по экспериментальным данным. При этом из описания выпадают смеси, где компонентами являются вещества, по свойствам бинарных комбинаций которых отсутствует экспериментальная информация.

Таким образом, при построении математической модели необ-

ходимо получить явные аналитические выражения для  $\zeta_{\alpha\beta}$ . Теоретически получены две альтернативных формы аналитического выражения для коэффициента  $\zeta_{\alpha\beta}$ , включающего потенциалы ионизации ( $I$ ) и поляризуемости молекул ( $\alpha$ ).

$$\zeta'_{\alpha\beta} = \left(\delta_{\alpha\beta}^+ / 2\right)^{-6} 2 \sqrt{\omega_{\alpha} \omega_{\beta}} / (\omega_{\alpha} + \omega_{\beta}), \quad (3)$$

где  $\omega_{\beta} = \varepsilon_{\beta\beta} \sigma_{\beta\beta}^6 / \alpha_{\beta}^2$ , а  $\delta_{\alpha\beta}^+ = (\sigma_{\alpha\alpha} + \sigma_{\beta\beta}) / \sqrt{\sigma_{\alpha\alpha} \sigma_{\beta\beta}}$

$$\zeta'_{\alpha\beta} = \left(\delta_{\alpha\beta}^+ / 2\right)^{-6} 2 \sqrt{I_{\alpha} I_{\beta}} / (I_{\alpha} + I_{\beta}). \quad (4)$$

Выражения (3) и (4) дают практически совпадающие значения  $\zeta_{\alpha\beta}$ , возможные расхождения между ними обусловлены погрешностями определения параметров  $I$ ,  $\alpha$  компонентов [5, 6]. Расчетное значение  $\zeta(\text{Ar}, \text{N}_2) = 0,989$ .

Основная задача исследования равновесного процесса состоит в определении фазового состояния смеси (жидкость, газ или двухфазная парожидкостная система) и нахождении составов сосуществующих фаз, которые образовались из исходной смеси состава  $\{x_i^0\}$  (набора мольных концентраций) при заданных температуре  $T$  и давлении  $p$ .

Математическая модель равновесия жидкой и паровой фаз гетерогенной системы формализована в виде совокупности уравнений, характеризующих равенство давлений  $p_m$  и химических потенциалов компонентов  $\mu_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) сосуществующих фаз смеси:

$$\left\{ \begin{array}{l} p_m(v_m^L, T, \{x_i^L\}) - p = 0; \\ p_m(v_m^V, T, \{x_i^V\}) - p = 0; \\ \mu_1(v_m^L, T, \{x_i^L\}) - \mu_1(v_m^V, T, \{x_i^V\}) = 0; \\ \dots \\ \mu_n(v_m^L, T, \{x_i^L\}) - \mu_n(v_m^V, T, \{x_i^V\}) = 0. \end{array} \right. \quad (5)$$

Рассмотрим ОС "Аргонит" для которого в литературе имеются экспериментальные данные. При заданной температуре  $T = 84,5$  К и давлении  $0,2178$  МПа  $>P > 0,07498$  МПа смесь азота с аргоном расслаивается на жидкую и паровую фазы. На рис. 1 изображена расчи-

танная согласно (5) фазовая диаграмма, показывающая парожидкостное равновесие смеси азота с аргоном. При температуре  $T=84,5$  К и давлении  $P<0,07498$  МПа смесь находится в гомогенном газообразном состоянии, а при давлении  $P>0,2178$  МПа – в гомогенном жидком состоянии.

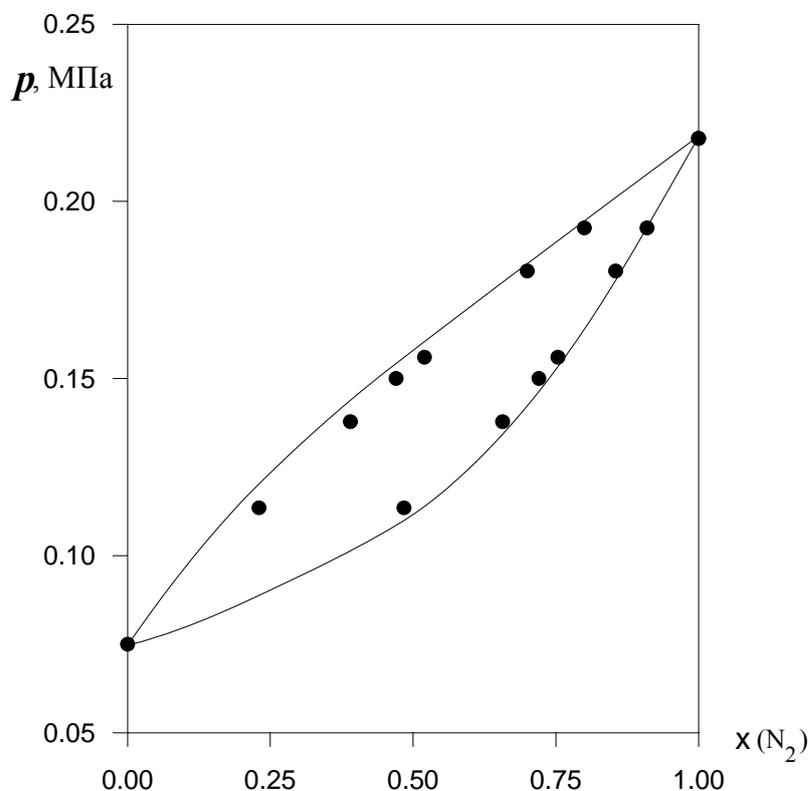


Рис. 1 Диаграмма фазового равновесия жидкость-пар смеси азот-аргон ("Аргонит") при температуре  $T=84,5$  К, • - эксперимент [7]

**Выводы.** Разработанная математическая модель парожидкостных равновесий обеспечивает расчеты фазовых диаграмм для ОС сложных фракционных составов (типа "Аргонит", "Инерген"), дает возможность прогнозировать поведение разрабатываемых новых ОС в широких диапазонах температур и давлений. Сравнение расчетных и опытных данных подтверждает адекватность разработанной математической модели описания составов жидкой и паровой фаз. Полученные аналитические выражения для  $\zeta_{\alpha\beta}$  позволяют учитывать особенности взаимодействия разнородных частиц.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. – М.: Мир, 1989. – 664 с.
2. Морачевский А.Г. Термодинамика равновесия жидкость-пар. / А.Г. Морачевский, Н.А. Смирнова, Е.М. Пиотровская. – Л.: Хи-

мия, 1989. – 344 с.

3. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. – Л.: Химия, 1987. – 336 с.

4. Рид Р. Свойства газов и жидкостей. / Р Рид , Дж. Праусниц., Т. Шервуд – Л.: Химия, 1982. – 592 с.

5. Гуревич Л.В. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону./ Л.В.Гуревич, Г.В. Карачевцев. – М.: Наука, 1974. – 351 с.

6. Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. – 320 с.

7. Людмирская Г.С. Равновесие жидкость-пар. / Г.С. Людмирская, Т.А. Барсукова, А.М. Богомольный. Справочник. – М.: Химия, 1987. – С. 336.

puszu.edu.ua

Умеренкова К.Р.

### **Моделювання фазових діаграм вогнегасних сумішей (на прикладі "Аргоніта")**

На прикладі "Аргоніта" розглянута методика визначення фазових рівноваг багатоконпонентних вогнегасних сумішей .

**Ключові слова:** Аргоніт, математична модель, фазові діаграми, вогнегасні суміші.

Umerenkova K.R.

### **Modelling of phase diagrams compositions for firefighting (on example "Argonite")**

On example "Argonite" the metod of determination of phase equilibria multi-component mixtures for firefighting is considered .

**Keywords:** Argonite, mathematical model, phase diagrams, compositions for firefighting.