

*Д.Г. Трезубов, к.т.н., ст. викладач, НУЦЗУ,
О.В. Тарахно, к.т.н., нач. кафедри, НУЦЗУ*

РОЗБАВЛЕННЯ ПАРОВОПІТРЯНОГО ПРОСТОРУ ПАРЮ НЕГОРЮЧОГО КОМПОНЕНТУ СУМІШІ

(представлено д-ром техн. наук Андроновим В.А.)

Розглянуто стан питання щодо розрахунку параметрів пожежної небезпеки сумішей горючих рідин у закритому та на відкритому просторі, які містять негорючі компоненти. Виведений критерій розбавлення пароповітряного простору негорючим компонентом. Показано існування температурної точки критичного розбавлення парю води пароповітряного простору над таким розчином.

Ключові слова: суміш рідин, насичена пара, флегматизація, температура спалаху, температурні межі поширення полум'я.

Постановка проблеми. У промисловості часто зберігаються або переробляються суміші рідин, параметри пожежної небезпеки яких визначаються їхнім складом і можуть змінюватися із часом. Наприклад, на деяких виробництвах обертаються водні розчини горючих рідин у якості компонентів, що охолоджують або змазують. Їхній вихідний склад підбирається з умови неможливості запалювання таких сумішей при контакті з розжареною поверхнею деталей. Однак, при аварійному розливі таких технічних сумішей на нагріту поверхню може відбуватися значна зміна параметрів їх пожежної небезпеки, насамперед температурних меж поширення полум'я (ТМПП) та температури спалаху ($t_{сп}$). Це обумовлено різною інтенсивністю випаровування води й пального компонента, а, отже, зміною складу рідкої й парової фаз з часом.

Так, за умови, що температура кипіння води менша, ніж у горючої рідини, то при контакті з нагрітою поверхнею вода випаровується інтенсивно, що спочатку призводить до збагачення парової фази негорючим компонентом, який флегматизує пароповітряну суміш. При цьому підпалити таку суміш неможливо. Із часом флегматизуючий ефект зникає через дифузію пари води в навколишній простір, а рідка фаза збагачується горючим компонентом, що призводить до зниження температури спалаху, і, як наслідок, підвищенню пожежної небезпеки суміші. Якщо ж температура кипіння води більша, ніж у горючого компонента, то при контакті такої технічної суміші з нагрітою поверхнею відбувається інтенсивне випаровування горючого компонента й збагачення газової фази горючою парю, а рідкої фази – негорючою складовою. Із часом температури спалаху суміші збільшується.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. На теперішній час для розрахунку ТМПП та $t_{\text{сп}}$ 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. Для врахування наявності негорючих рідин у суміші запропоновані методики, які передбачають: розрахунок умовної нижньої ТМПП негорючого компонента з урахуванням флегматизуючого або інгібуючого впливу пари цієї рідини на горіння; розрахунок ТМПП шляхом визначення КМПП пари, що утворюється. В розглянутій літературі розрахунок $t_{\text{сп}}$ сумішей горючих рідин з негорючими не наведений.

Постановка задачі та її рішення. Задачею даного дослідження є визначення впливу пари негорючого компонента розчину на звуження температурних меж поширення полум'я та перетворення суміші на негорючу. При розрахунку температури спалаху суміші горючих рідин із вмістом розчинного негорючого компонента нами враховано [3], що ступінь флегматизації пароповітряного простору залежить від ряду чинників. Відповідно для розрахунку температури спалаху суміші горючих рідин з негорючими нами введено серію нормувальних коефіцієнтів. $K_{\varphi} = \frac{\varphi_{\text{в}} - \varphi_{\text{н}}}{10}$ – нормувальний коефіцієнт області

запалювання горючої рідини, який характеризує ступінь потреби в кисні реакції горіння горючої речовини. Чим більша ця потреба, тим швидше горюча суміш флегматизується продуктами горіння. $K_{\text{г}} = \frac{T_{\text{кипг}}}{36}$

– нормувальний коефіцієнт температури кипіння горючої рідини відносно пентану. $K_{\text{н}} = \frac{T_{\text{кипн}}}{T_{\text{кипг}}}$ – нормувальний коефіцієнт температури ки-

піння негорючої рідини відносно горючого компонента, що характеризує зміну складу парової фази відносно складу рідини і, відповідно, зменшення або збільшення ефекту флегматизації. $K_{\mu} = \frac{\mu(0,5n_{\text{с}} + n_{\text{о}})}{100 \cdot t_{\text{кипг}}}$ –

нормувальний коефіцієнт, що характеризує полярність молекули за співвідношенням молярної маси, температури кипіння та числа атомів карбону й кисню у молекулі горючої рідини.

Оскільки багато рідин має від'ємні температури спалаху ($^{\circ}\text{C}$), то зручно відраховувати температурний діапазон запалювання починаючи з температури спалаху найбільш важкого зрідженого горючого газу. У ряді алканів це бутан, який має $t_{\text{сп}} = -69^{\circ}\text{C}$. Тоді температуру спалаху суміші горючої та негорючої рідин можна розрахувати за формулою:

$$t_{\text{сп сум}} = t_{\text{сп C}_4\text{H}_{10}} + \frac{t_{\text{сп гр}} - t_{\text{сп C}_4\text{H}_{10}}}{\chi_{\text{гр}} K_{\text{м}}} = -69 + \frac{t_{\text{сп гр}} + 69}{\chi_{\text{гр}} K_{\text{м}}}, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (1)$$

де $K_{\text{м}}$ – константа межі; $\chi_{\text{гр}}$ – мольна частка горючого компонента в суміші; $t_{\text{сп гр}}$ – температура спалаху горючого компонента суміші, $^\circ\text{C}$.

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

$$\text{для нижньої ТМПП (або } t_{\text{сп}}) K_{\text{м}} = K_{\mu} K_{\varphi} \left(K_{\text{г}}^{0,9} K_{\text{н}} \right)^{2,3}, \quad (2)$$

$$\text{для верхньої ТМПП} \quad K_{\text{м}} = K_{\mu} K_{\varphi} \left(K_{\text{н}} \right)^{1,5+K_{\text{г}}}. \quad (3)$$

Якщо технічна рідина є багатоконпонентною системою, то температуру спалаху горючого компонента можна розрахувати за запропонованою нами методикою [4], що передбачає послідовний розрахунок температур спалаху бінарних горючих систем компонентів. Відносна похибка розрахунку не перевищує 2 %. Найменша похибка розрахункових даних спостерігається для температури спалаху в закритому тиглі, найбільша – для малих концентрацій горючої речовини.

Нами запропоновано температурний критерій флегматизації пароповітряного простору над розведеними водяними розчинами $K_{\text{фл}}$ з урахуванням факту, що температура спалаху з розведенням збільшується, а верхня температурна межа, яка відповідає верхній концентраційній межі поширення полум'я, змінюється незначно. За певного вмісту негорючої складової досягається умова, коли нижня та верхня концентраційні межі поширення полум'я стають рівними. Спалах пари за такого співвідношення горючої та негорючої компоненти в суміші стає неможливим. При цьому відхилення розрахованої температури спалаху суміші від її верхньої температурної межі поширення полум'я не перевищує 5 %:

$$K_{\text{фл}} = \frac{T_{\text{в}} - T_{\text{сп}}}{T_{\text{сп}}} < 0,05. \quad (4)$$

У табл. 1 наведено порівняння з довідковими даними [5] розрахункових мольних часток горючої рідини у водному розчині, за яких суміш за таким критерієм стає негорючою.

Отже, пропонується температурна точка флегматизації розчину горючої і негорючої рідини – така температура суміші, за якої концентрація пари негорючого компонента розчину досягне флегматизуючого значення. Температурну точку флегматизації визначали для найбільш розбавленого розчину горючої рідини водою, насичена пара

якого ще здатна до запалювання, а $t_H = t_B$. Більш розбавлені розчини за будь-якої температури не утворюють пару, здатну до запалювання. У таблиці 1 наведена температурна точка флегматизації для найменшої концентрації води у розчині, за якої він стає негорючим.

Табл. 1 – Порівняння з довідковими даними [5] очікуваного ефекту припинення горіння при розведенні горючої рідини водою

Горюча рідина	Орієнтовна температурна точка флегматизації, °C			$t_{\text{кип}},$ °C	Концентрації, %			Мольна частка горючої рідини у водному розчині, за якої суміш стає негорючою	
	за $t_{\text{сп}} = t_B,$ °C	за критерієм $K_{\text{флп}}$	за флегматизуючою концентрацією пари води		флегматизуюча пари H_2O	стехіометрична	КМПП	розрахункова	довідкова
ацетон	59*	95	78,8**	56,5	39,7	5	2,7 – 13	0,008	0,01*
метанол	80*	79	76,8**	64,5	38,7	12,3	5 – 39	0,037	0,029*
оцтова кислота	83*	84	80***	118	31,7	9,5	4 – 20	0,14 0,2***	0,27 0,11*
етанол	75*	54	71,4**	78	36,0	6,5	3,6 – 18	0,035	0,012*

* – екстрапольовано за даними [5];

** – за температурою розчину легкокиплячої горючої рідини, коли концентрація пари води без домішок флегматизуюча (з урахуванням флегматизуючого ефекту надлишку пари горючої рідини);

*** – за табличною залежністю тиску насиченої пари води над водним розчином висококиплячої горючої рідини [6]; температура розчину, за якої за даної мольної частки горючої рідини концентрація її пари стехіометрична, а води – флегматизуюча.

Для висококиплячих рідин ця точка визначена як температура, за якої концентрація насиченої пари води досягає флегматизуючого значення і яка є останньою температурою близько до якої пара розбавленого розчину здатна до спалаху.

Для рідин з температурою кипіння значно менше температури кипіння води такий ефект флегматизації оцінити важко, тому що за температури кипіння горючого компонента насичена пара навіть чистої води не утворює флегматизуючої концентрації. Тобто необхідно знати температуру кипіння розчину за даного вмісту негорючого компонента. Тому приймаємо, що за малих мольних часток водорозчинної горючої рідини концентрацію пари води можна вважати такою самою, як і над водою без домішок. Останню горючу концентрацію пари суміші рідин, за якої нижня та верхня концентраційні межі поширення полум'я стають рівними, за принципом відсутності надлишку горючої речовини все ж таки вважаємо за нижню КМПП, а за значенням – близькою до стехіометричної концентрації. Так, над водою без домішок за температури 70 °C, концентрація насиченої пари становить 30,7 %, 75 °C – 37,8 %, 80 °C – 46,4 % [6], що охоплює діапазон флегматизуючого значення концентра-

ції пари води для відомих органічних рідин. Так, флегматизуюча концентрація пари води становить: для ацетону – 39,7 %, метанолу – 38,7 %, оцтової кислоти – 31,7 %, етанолу – 36,0 %.

Висновок. Існує така температура суміші горючої рідини з негорючою і такий вміст негорючого компонента у розчині, за яких концентрація пари негорючого компонента дорівнює флегматизуючій, а горіння такої суміші стає неможливим.

ЛІТЕРАТУРА

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

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

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

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

5. 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.-Л- Л. : Химия, - 1990. - 272 с.

6. Справочник химика, т. 3, изд. 2 / [Никольский Б.П., Григоров О.Н., Позин М.Е и др.]; под ред. Никольский Б.П.: Химия, - 1964. - 1008 с.

nuczu.edu.ua

Д.Г. Трегубов, Е.В. Тарахно

Разбавление паровоздушного пространства паром негорючего компонента смеси

Рассмотрен вопрос расчета параметров пожарной опасности горючих смесей жидкостей, содержащих негорючие компоненты, в закрытом и на открытом пространстве. Выведен критерий разбавления паровоздушного пространства негорючим компонентом. Показано существование температурной точки критического разбавления паром воды паровоздушного пространства над таким раствором.

Ключевые слова: смесь жидкостей, насыщенный пар, флегматизация, температура вспышки, температурные пределы распространения пламени.

D.G. Tregubov, O.V. Tarahno

Dilution vapor space pair nonflammable mixture components

calculating the parameters of the fire danger of flammable mixtures of liquids in closed and open space. Criterion dilution vapor space of non-combustible component is deduced. The existence of temperature points critical dilution vapor space above this solution is showed.

Keywords: a mixture of liquid, vapor space, dilution, desensitization, the temperature of flash, the temperature limits of flame propagation.