

РАСЧЕТ МИНИМАЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ФЛЕГМАТИЗАТОРА

канд. техн. наук Е.В. Тарахно, канд. техн. наук И.Б. Рябова,
канд. техн. наук В.Н. Сырых
(представлено докт. техн. наук Ю.А. Абрамовым)

Проанализированы условия флегматизации горючих смесей инертными разбавителями. Показано, что при возникновении аварийной ситуации и дополнительном доступе окислителя в технологическом аппарате могут образовываться взрывоопасные смеси. Предложен метод расчета минимальной флегматизирующей концентрации инертных разбавителей, при которой образование взрывоопасных смесей исключается.

При работе с горючими газами, жидкостями и дисперсными материалами на химических предприятиях имеется риск образования взрывоопасных смесей этих веществ с воздухом. Одним из перспективных направлений пожарной профилактики таких технологических процессов является флегматизация изолированного пространства инертными добавками. Каков бы ни был механизм действия флегматизатора (тепловой или химически активный), интенсивность флегматизирующего действия зависит от соотношения концентраций горючего и кислорода с одной стороны и флегматизатора - с другой.

С разбавлением горючей смеси флегматизаторами происходит сужение области взрывоопасных концентраций до тех пор, пока нижняя и верхняя ветви кривой концентрационного предела распространения пламени не сойдутся в одной точке, называемой точкой флегматизации или мысом области взрываемости. Типичная диаграмма воспламеняемости тройной смеси “горючее вещество - воздух - разбавитель” (кривая 1) приведена на рисунке.

Исследования составов тройных смесей показали, что для большинства разбавителей точкам флегматизации (экстремальной точке области воспламенения) приближенно соответствуют смеси, начальный состав которых является стехиометрическим по отношению к сгоранию до CO и H₂O. Концентрация горючего в смеси, стехиометрической по отношению к сгоранию до CO и H₂O, связана с концентрацией разбавителя соотношением:

$$\varphi_{ГВ}^{CO} = \frac{100 - \varphi_{фл.крит}}{1 + 100\beta_{CO} / \varphi_{O_2}}, \quad (1)$$

где $\varphi_{гв}^{CO}$, $\varphi_{фл.крит.}$ - концентрации горючего компонента и разбавителя в смеси в точке флегматизации;
 β_{CO} - стехиометрический коэффициент кислорода в реакции сгорания до CO и H₂O;
 φ_{O_2} - концентрация кислорода в воздухе.

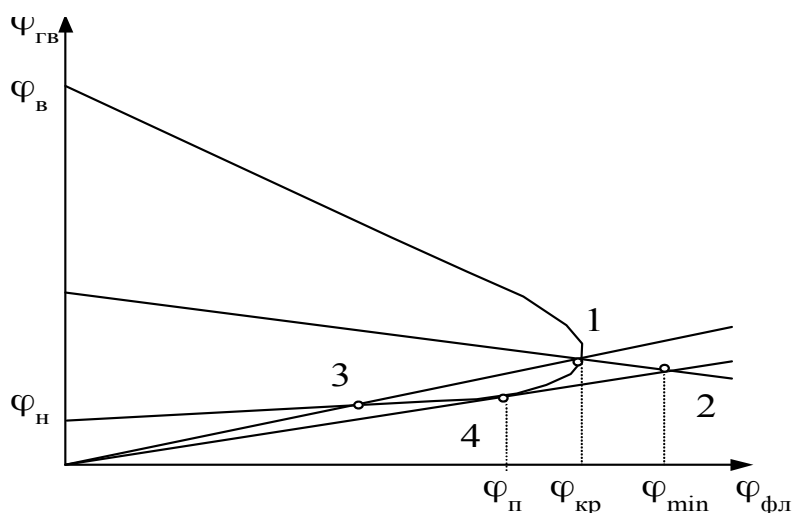


Рисунок - Изменение области воспламеняемости в зависимости от концентрации флегматизатора

Критическую флегматизирующую концентрацию некоторых разбавителей можно рассчитать по известной формуле [1]. Точки флегматизации, полученные экспериментальным путем для различных разбавителей, лежат близко к графику прямой данной зависимости (прямая 2).

Состав тройных смесей может быть охарактеризован соотношениями $\varphi_{гв}/\varphi_{фл.}$ и $\varphi_{гв}/\varphi_{возд.}$. Смесей, находящихся в закрытых объемах, для которых концентрация флегматизатора больше $\varphi_{кр}$, являются негорючими при любом соотношении горючего и окислителя. Однако, если произойдет разгерметизация данного объема, содержание окислителя в смеси увеличится, отношение $\varphi_{гв}/\varphi_{возд.}$ уменьшится, при этом соотношение $\varphi_{гв}/\varphi_{фл.}$ останется прежним. В результате подобной аварии могут образовываться взрывоопасные смеси. Пределы распространения горения таких смесей можно найти из пересечения прямой 3, тангенс угла наклона которой равен $\varphi_{гв}^{CO}/\varphi_{нг.крит.}$, с диаграммой воспламеняемости (рис.1 точки 1 и 3).

На кривой флегматизации имеется точка касания прямой 4, выходящей из начала координат. Смесь, соответствующая этой точке, называется предельной по горючести, а $\varphi_{гв.пр.}$, $\varphi_{фл.пр.}$ - концентрации горючего и разбавителя в предельной по горючести тройной смеси

(точка 4). Для этой смеси характерно равенство энергии, поставляемой веществом, которое горит в данной окислительной среде, и энергии, которую система затрачивает на необходимый нагрев флегматизатора. Если система за счет реакции окисления горючего компонента способна выделить энергии больше, чем требуется на нагрев флегматизатора до температуры горения, то в системе возможно возникновение самостоятельного самонагрева и возникновения горения. В случае термически нестабильного флегматизатора происходит дополнительное расходование тепла на процесс разложения флегматизатора.

Состав предельных по горючести смесей рассчитывается на основании энергетического баланса реакции горения тройной смеси при сгорании до CO и H₂O [2]. Одной из основных закономерностей горения на нижнем пределе газов и паров органических веществ различных классов является приблизительное постоянство адиабатической температуры горения T_{ад.СО} [3]. Переобозначив выражение $100\beta_{CO}/\varphi_{O_2}$ через k, находим соотношение:

$$\frac{\varphi_{ГВ.пр.}}{\varphi_{ФЛ.пр.}} = \frac{(H_{\Phi}^{Ta} - H_{\Phi}^0)}{H_f + \sum H_j m_j - k(H_B^{Ta} - H_B^0)}, \quad (2)$$

где H_{Φ}^0 , H_{Φ}^{Ta} — абсолютные мольные энтальпии флегматизатора при начальной температуре и T_{ад.СО};

H_B^0 , H_B^{Ta} — абсолютные мольные энтальпии воздуха при начальной температуре и T_{ад.СО};

H_f — стандартная теплота образования горючего в газообразном состоянии;

H_j — тепловой эффект реакции горения атома j при условии сгорания горючей смеси до CO и H₂O;

m_j — число атомов вида j в молекуле горючего.

Зная координаты точки 4, можно описать прямую 4 уравнением

$$\varphi_{ГВ} = \frac{\varphi_{ФЛ} \varphi_{ГВ.пр.}}{\varphi_{ФЛ.пр.}}, \quad (3)$$

Область под прямой 4 соответствует смесям, которые не способны распространять пламя при любом содержании воздуха. Следовательно, для того чтобы технологический процесс был безопасным даже в случае возникновения аварийного режима

разгерметизации, необходимо содержание разбавителя повысить до $\varphi_{\text{фл. min}}$ (точка 2). Значение минимально необходимого количества газа-разбавителя в окислительной среде можно получить решая систему уравнений (1) и (3):

$$\varphi_{\text{фл. min}} = \frac{100}{1 + (\varphi_{\text{ГВ.пр.}} / \varphi_{\text{фл.пр.}})(1 + 100\beta_{\text{CO}} / \varphi_{\text{O}_2})}. \quad (4)$$

Подставляя выражение (2) в формулу (4) и переобозначив $(N_{\text{Г}} + \sum N_j m_j) / (N_{\text{Г}}^{\text{Ta}} - N_{\text{Г}}^{\text{O}})$ через S , а $(N_{\text{Г}}^{\text{Ta}} - N_{\text{Г}}^{\text{O}}) / (N_{\text{Г}}^{\text{Ta}} - N_{\text{Г}}^{\text{O}})$ через γ , получаем значение минимальной флегматизирующей концентрации для любого инертного газа или смеси негорючих газов, используемых для флегматизации:

$$\varphi_{\text{фл. min}} = \frac{100(S - k)}{S - k + \gamma(1 + k)}. \quad (5)$$

Полученная концентрация флегматизатора обеспечит взрывобезопасность тройной смеси “горючее вещество - воздух - разбавитель” при любом соотношении горючего и окислителя (например, в случае выпуска зафлегматизированной горючей смеси из технологического аппарата в воздух). Сравнение расчетных значений, полученных по формуле (5), с экспериментальными данными, приведенными в [4], показывает, что относительная среднеквадратичная погрешность расчета не превышает 20%.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Пожарная безопасность. Взрывобезопасность. / А.Н. Баратов, Е.Н. Иванов, А.Я. Корольченко. - М.: Химия, 1987. - 272 с.
- 2 Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. - М., Химия, 1987. - 434 с.
- 3 Корольченко А.Я., Шебеко Ю.Н., Иванов А.В., Дмитриева Т.М. Особенности химической кинетики горения и нижние концентрационные пределы распространения пламени // Кинетика и катализ. - 1981. - №4. - С.877-881.
- 4 Macek A. Flammability Limits: A Re-examination. - Combustion Sci. And Technol., 1979, v.21, N 1/2, p.43-48.