

Гриднєв М.В.	2
Розрахункове прогнозування температури самоспалахування сумішей рідин	

## ЗМІСТ

ВСТУП	3
Розділ 1. Методики розрахунку температури самоспалахування індивідуальних речовин та їх сумішей	5
1.1. Термінологія, що характеризує процеси виникнення горіння	5
1.2. Механізм самоспалахування	8
1.3. Методики розрахунку температури самоспалахування індивідуальних речовин	10
1.4. Методики розрахунку температури самоспалахування індивідуальних речовин	12
Розділ 2. Встановлення принципу компенсації похибок розрахунку температури самоспалахування для сумішей рідин	14
2.1. Прогноз температури самоспалахування сумішей за стандартною методикою	14
2.2. Прогноз температури самоспалахування сумішей за зміненою стандартною методикою	16
2.3. Розробка принципу компенсації для стандартної методики розрахунку температури самоспалахування сумішей	17
Розділ 3. Розробка методики розрахункового врахування азеотропності сумішей у прогнозі температури самоспалахування	19
ВИСНОВКИ	21
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	22

## ВСТУП

Горючі рідини частіше використовують у вигляді сумішей. У промисловості та побуті для багатьох процесів застосовують технічні суміші, які складаються з різних рідин, в тому числі горючих. Найбільше поширення набули наступні технічні розчини: нафта, пальне, змащувачі, масла, олії, розчинники, розбавлювачі та ін. У технологіях виготовлення та використання фарб застосовують розчинники різного походження та складу, які здебільшого є горючими рідинами. Більшість розчинників є штучними та за рахунок введення у їх склад органічних сполук різних гомологічних класів (парафінові та бензольні вуглеводні, кетони, карбіноли, прості та складні етери) вони набувають певних технологічних параметрів. У процесі переробки нафти отримують природні розчинники, наприклад сольвент, бензин та уайт-спірит.

Небезпека використання рідин виникає якщо температура зберігання є більшою за температуру спалаху. У такому разі над поверхнею рідини виникає вибухонебезпечна зона загазованості. Найменша температура поверхонь ця область може бути запалена характеризується значенням температури самоспалахування. Частіше така небезпека виникає за умови аварійного витікання рідин на відкритий простір та можливості контакту з розжареною поверхнею; іноді – у закритому просторі, коли залишки рідини при випаровуванні утворюють стехіометричну концентрацію. Тоді нагрів стінок такої ємності викличе вибух. Але для розрахунку температури самоспалахування на даний час не розроблено простої методики, яка на підставі фізико-хімічних властивостей речовини дозволяє прогнозувати даний параметр для сполук різних гомологічних класів з низькою похибкою. Ще більші похибки має такий розрахунок для сумішей.

Проблемність розрахункового прогнозу можливості запалювання повітряних сумішей за умови контакту з розжареними поверхнями визначається залежністю температури самоспалахування від ізомерності будови молекули,

наявності різних функціональних груп та внутрішніх енергетичних ефектів, що визначає інтенсивність міжмолекулярної взаємодії. Розрахункові методики не повною мірою враховують для кожної сполуки означений комплекс впливів, що у деяких випадках зберігає значні похибки розрахунку. Наявність похибок на першій стадії розрахунку проявляється у неадекватному прогнозі температур самоспалахування для сумішей рідин різної хімічної природи.

Таким чином, пошук напрямків врахування впливу молекулярної та надмолекулярної будови речовини на параметри пожежної небезпеки, в тому числі на температуру самоспалахування, є важливою та актуальною задачею.

**Мета роботи** - розробити методику компенсації похибок розрахунку температур самоспалахування сумішей рідин, які виникають внаслідок азеотропності розчинів.

Поставлена мета досягається вирішенням наступних завдань:

- встановлення причин відхилення значень довідкових температур самоспалахування сумішей рідин від результатів методики розрахунку за мольними частками компонентів;
- обирання принципу компенсації відхилення значень довідкових температур самоспалахування сумішей рідин від результатів методики розрахунку за мольними частками компонентів;
- розробка методики компенсації відхилення значень довідкових температур самоспалахування сумішей рідин від результатів методики розрахунку за мольними частками компонентів.

# РОЗДІЛ 1. МЕТОДИКИ РОЗРАХУНКУ ТЕМПЕРАТУРИ САМОСПАЛАХУВАННЯ ІНДИВІДУАЛЬНИХ РЕЧОВИН ТА ЇХ СУМІШЕЙ

## 1.1. Термінологія, що характеризує процеси виникнення горіння

Процеси виникнення горіння можна поділити на вимушене запалювання за наявності джерела запалювання та самовільне загоряння – без дії джерела запалювання. Загальним для різних видів виникнення горіння є наявність певної критичної температури, яка забезпечує даний вид виникнення горіння, та часу індукції, протягом якого у горючій системі відбуваються підготовчі процеси.

На теперішній час склалася ситуація, за якої на території України для визначення видів самовільного виникнення горіння користуються різною термінологією. Розбіжність у термінології визначається різноманітністю заміни термінів російськомовного походження. Таке становище викликає непорозуміння між фахівцями під час обговорення відповідних питань. У той же час поглиблений аналіз суті явищ самовільного виникнення горіння показує можливість та необхідність загальної зміни термінології у даному питанні.

Якщо розглядати вихідні положення для створення термінології, то головна різниця між двома можливими видами самовільного виникнення горіння полягає в тому, що у першому випадку запалюється уся суміш водночас у гомогенному або квазігомогенному режимі; а у другому – запалювання відбувається у незначному осередку самонагрівання у скупченні твердого матеріалу або на зовнішній реакційній поверхні кускового матеріалу внаслідок гетерогенних процесів. При цьому інша частина речовини залишається холодною.

У ДСТУ [1, 2] не чітко сформульовані визначення видів виникнення

горіння, що призвело до можливості використання різних термінів на території України при позначенні однакових процесів. Це можна пояснити недосконалістю термінологій в означеній області взагалі, що потребує впорядкування. Якщо узагальнити, існує лише два види впливу на горючу речовину, що можуть призвести до виникнення горіння, - запалювання внаслідок дії безумовного джерела запалювання та самовільне виникнення горіння без дії безумовного джерела запалювання.

За сучасним ДСТУ 2272-2006 [1] розрізняють такі види самовільного виникнення горіння, як: самозагоряння – загоряння внаслідок самонагрівання, самозаймання – займання внаслідок самонагрівання. Такі визначення не дають розуміння щодо означених явищ. Деяке розуміння можна отримати з аналізу споріднених термінів у цьому ж ДСТУ: займання – виникнення полум'яного горіння, загоряння – виникнення горіння, запалювання – ініціювання горіння. Термін «загоряння» у такому тлумаченні є найбільш широким і принципово не відрізняє термінів самозагоряння та самозаймання, передбачаючи останній як частину попереднього. Терміну для виникнення горіння під дією джерела запалювання не встановлено (запалювання, як ініціювання горіння, може відбуватись шляхом різних видів виникнення горіння). Якщо звернутись до різномовного співвідношення родових понять: самозагоряння – самовозгорание – self-ignition; самозаймання – самовоспламенение – (не наведено). Аналіз показує, що походження сучасних україномовних термінів є прямим перекладом російської термінології, але не зовсім відповідає процесам, які аналізуються за допомогою даних понять.

ДСТУ 2272-1993 [2] надає іншу термінологію, проте визначення видів виникнення горіння теж є не зовсім зрозумілими: самозаймання – початок горіння без впливу джерела запалювання, самоспалахування – самозаймання, що супроводжується появою полум'я. Тобто прийнято, що «самоспалахування» є випадком «самозаймання». При цьому запропоновано наступне співвідношення родових понять між різними мовами: самозаймання –

самовозгорание – autoignition; самоспалахування – самовоспламенение – endogenous autoignition. Виникнення горіння внаслідок дії джерела запалювання за ДСТУ 2272-1993 позначали терміном «загоряння».

Якщо проаналізувати термінологію англomовних видань, то термін «self-ignition» зустрічається у літературних даних як для самовільного загоряння твердих речовин [3], так і для пари рідин [4], тобто виглядає як узагальнене поняття самовільного виникнення горіння. Для самовільного виникнення горіння пари рідин у закордонних виданнях частіше використовують термін «auto-ignition» [5]. Для твердих речовин часто використовують термін «spontaneous combustion» [6].

У Національному університеті цивільного захисту для явищ самовільного виникнення горіння застосовуються поняття, закріплені з часів дії ДСТУ 2272-1993 [2]: «самоспалахування» - виникнення горіння у всій повітряній горючій суміші одночасно та «самозаймання» - виникнення горіння в осередку у скупченні твердої речовини під впливом внутрішніх екзотермічних процесів [7]. Це зумовлено спробою характеризувати за їх допомогою фізико-хімічні процеси, що протікають в момент самовільного виникнення горіння. Так, поняття «самоспалахування» описує виникнення горіння всієї газо-пароповітряної горючої суміші одночасно (частіше у вигляді кінетичного горіння) – як самовільний спалах. Поняття «спалах» передбачає саме кінетичне горіння без різкого збільшення тиску продуктів реакції. У ДСТУ 2272-2006 таке виникнення горіння характеризують як «самозаймання». Але можна згадати, що «температура займання» - це температура конденсованої речовини, за якої над її поверхнею при запалюванні виникає стійке полум'яне горіння. Тому поняття «самозаймання» повніше характеризує самовільне полум'яне загоряння конденсованих систем, а не повітряних систем. Повертаючись до термінології НУЦЗУ – поняття «самозаймання» описує виникнення горіння конденсованої горючої речовини, що має гетерогенний контакт з окисником та займається у вигляді полум'яного чи безполум'яного горіння в осередку акумуляції тепла. Тобто, термін «самозаймання» не повною

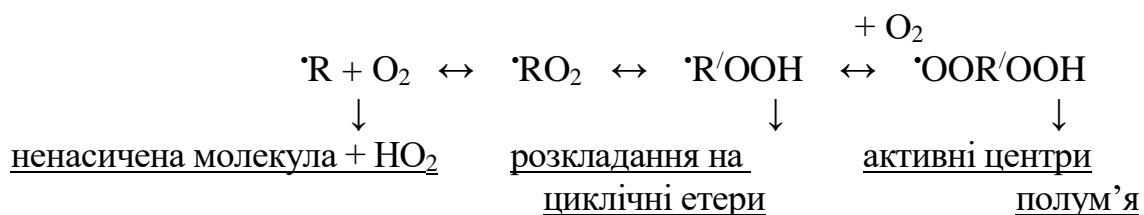
мірою описує процеси, що відбуваються при самонагріванні у скупченні твердої речовини..

Пропонуємо [8] наступну класифікацію видів виникнення горіння: вимушене запалювання – внаслідок ініціювання горіння джерелом запалювання з достатніми температурою та потужністю, самозапалювання – внаслідок самовільного ініціювання горіння певними процесами у горючій системі. Самозапалювання можна поділити на: самоспалахування – самовільне виникнення горіння у всій повітряній системі; самозагоряння – самовільне утворення у твердій речовині розжареного осередку, здатного до запалювання; самозаймання – наслідок самозагоряння з виникненням полум'яного горіння; саможевріння – наслідок самозагоряння без полум'яного горіння. Можна запропонувати співвідношення родових понять: «самозапалювання – самозажигание – self-ignition», «самоспалахування – самовоспламенение – autoignition», «самозаймання – самовозгорание – spontaneous combustion».

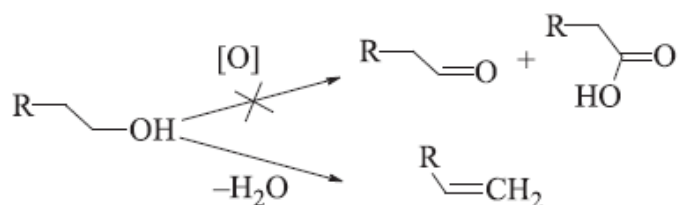
## **1.2. Механізм самоспалахування**

Самоспалахування має місце за умов нагріву горючої повітряної суміші до певної мінімальної критичної температури, за якої реакція окиснення самоприскорюється, що призводить до появи горіння водночас у всій горючій системі. Як правило, такий розвиток процесу виникнення горіння відбувається у разі нагріву від розжареної поверхні значної площини. За тепловою теорією за таких умов тепловиділення реакції, що самоприскорюється, стає більшим за тепловтрати в навколишній простір і температура системи швидко збільшується з досягненням нової теплової рівноваги за температури горіння.

Початок окиснення вуглеводнів за критичних температур близьких до температури самоспалахування характеризують взаємозв'язком перетворень у радикальному вигляді [9]:



Сучасні дослідження процесу теплового вибуху та процесів самонагрівання, що спостерігається протягом часу індукції перед самоспалахуванням, розглядають як базис розрахункового прогнозу початкові елементарні хімічні акти, які мають місце за критичної температури. В роботі [10] для розрахунку умовної довжини карбонового ланцюга молекули застосовано припущення, що за умови нагріву пароповітряної суміші спиртів початок ланцюгової реакції відбувається не за механізмом окиснення, а за механізмом дегідратації:



Тоді самоспалахуванню підлягає не молекула спирту, а відповідного алкєну. Тим не менш, не зважаючи на те, що таке припущення дозволило авторам [10] прогнозувати температуру ( $t_{cc}$ ), означену хімічну модель самоспалахування можна вважати не повною, оскільки вона не враховує енергетичні ефекти у молекулі (мезомерний та індукційний) та ефект флегматизації горючої суміші який повинен мати місце ще на першій стадії виникнення горіння та заважати його протіканню.

Необхідність врахування мезомерного та індукційного ефектів полягає в тому, що перерозподіл електронної щільності за довжиною молекули змінює можливе місце для міжмолекулярної взаємодії та місце початку реакції у повітряному середовищі за умови нагріву, що буде впливати на міцність молекули за температурного впливу.



### 1.3. Методики розрахунку температури самоспалахування індивідуальних речовин

На даний момент розроблено різні розрахункові методики для прогнозу  $t_{cc}$  індивідуальних речовин різної хімічної природи. Наявність великої кількості розрахункових методик для прогнозу одного параметру говорить про або наявність похибок розрахунку, або обмеження сфери застосування [11,12,13,14]. Добру кореляцію з довідковими даними дає методика з використанням таблиць, побудованих за дискретними експериментальними даними. Але оскільки для ізомерних сполук вже необхідно розраховувати середню довжину карбонового ланцюга ( $l_{сер}$ ), то виникає вже похибка, яка залишається присутньою й у разі користування емпіричними формулами. Також можна зауважити, що кожна таблиця створюється для окремого гомологічного ряду, не для всіх класів хімічних речовин такі таблиці існують, та у багатьох випадках молекула може містити декілька функціональних груп, що користування таблицями робить не адекватним.

Для акан-похідних авторами роботи [13] для розрахунку  $t_{cc}$  вуглеводнів запропоновано залежність на підставі наявності певної кількості атомів карбону, гідрогену та функціональних груп:

$$T_{cc} = 647 + 33,33N_C + 20,79N_H + 58,20F_{SH} + 81,03F_{ВН}. \quad (1)$$

Наявність великої кількості факторів, що впливають на значення  $t_{cc}$  привело до застосування ПЕВМ. Наприклад, нелінійний математичний оптимізаційний метод Feed Forward Artificial Neural Network на підставі обробки масиву даних більше ніж 1000 сполук органічного походження дозволив їх систематизувати на більш ніж 140 типів, що дозволяє розраховувати  $t_{cc}$  з похибкою близько 6 % [14]. Програмний комплекс ISIDA запровадив метод Substructural Molecular Fragments на підставі обробки масиву даних більше ніж 250 сполук для розрахунку  $t_{cc}$  органічних речовин дозволив отримати розрахункову формулу з врахуванням кількості та параметрів

структурних груп «а», а також поверхневого натягу рідин [15]:  $Y = a + \sum a_i \cdot N_i + G$ . Залучення штучного інтелекту описано у роботі [16], гібридний метод, за цими даними, передбачає додаткову оптимізацію індивідуальних вкладів окремих складових молекул, поділених на понад 40 елементів. Такий підхід дозволив прогнозувати водночас багато характерних температур речовини, у тому числі й  $t_{cc}$ . Але, навіть комп'ютерному розрахунку властива похибка закладеної моделі.

Вплив вкладів функціональних груп для нітрогенвмісних сполук проаналізовано на ефективність прогнозування  $t_{cc}$  на підставі обробки масиву даних більше ніж 50 сполук з застосуванням поправочних коефіцієнтів для деяких випадків [17]. Тому таке дослідження має більш теоретичну цінність ніж практичну. Більш докладний аналіз впливу внесків функціональних груп на характерні температури речовини дозволяє зробити метод Марреро-Гані (у тому числі й для  $t_{cc}$ ) [18]. Даний метод є універсальним способом врахування адитивних внесків функціональних груп відповідно до будови молекули для визначення фізико-хімічних параметрів у межах окремих гомологічних рядів. Метод передбачає три підходи: базовий – для органічних сполуки нормальної будови з врахуванням набору простих груп; середній – для ізомерних коротких сполук 3-6; максимальний – для враховує складних сполук з більшою кількістю атомів карбону та циклів.

Для підвищення кореляції та уніфікації розрахунку  $t_{cc}$  органічних сполук нами розроблено спеціальну методику, яка основана на припущенні, що за однакової еквівалентної довжини молекули  $t_{cc}$  повинна бути однаковою. Авторами враховано, що змінює значення еквівалентної довжини молекули саме наявність мезомерного та індукційного ефектів. Така система розрахунку дозволяє досягти коефіцієнту кореляції прогнозу по відношенню до довідкових даних для складних і простих етерів, кетонів, альдегідів, спиртів нормальної та ізомерної будови  $R = 0,95$  [19,20].

#### 1.4. Методики розрахунку температури самоспалахування індивідуальних речовин

Можливі декілька методик розрахунку  $t_{cc}$  сумішей: методика 1) розрахунок еквівалентних довжин молекул з визначенням еквівалентної довжини умовної молекули розчинника та подальшим розрахунком за загальними формулами [12]:

$$t_{cc} = 300 + 116\sqrt{5 - \ell_{сер}}, \text{ якщо } \ell_{сер} (\ell_{екв}) \leq 5;$$

$$t_{cc} = 300 + 38\sqrt{\ell_{сер} - 5}, \text{ якщо } \ell_{сер} (\ell_{екв}) \geq 5. \quad (2)$$

методика 2) за відомими значеннями  $t_{cc}$  компонентів з врахуванням їх мольних часток розраховують  $t_{cc}$  суміші, однак така методика не підходить, якщо у суміші є компонент з невідомою  $t_{cc}$ ; методика 3) розрахунок еквівалентних довжин молекул з визначенням їх  $t_{cc}$  та подальшим розрахунком  $t_{cc}$  за мольними частками.

Система формул 2 апроксимує загальну залежність зміни  $t_{cc}$  нормальних алканів, але навіть для загального масиву алканів це у багатьох випадках призводить до значних похибок. Так, ізомери 2,3-диметилоктан та 4,5-диметилоктан мають однакову  $\ell_{сер} = 3,67$ , але різну  $t_{cc} - 225$  °C та 290 °C.

Тому у багатьох роботах проводяться спроби проведення більш ґрунтовного підходу до визначення  $t_{cc}$ . Так, у роботі [9] досліджували низькотемпературне окиснення алканів та параметри таких процесів газів ряду алканів як в індивідуальному вигляді, так й у сумішах. Дані дослідження дозволили отримати температурну умову самоспалахування в залежності від тиску та мольних часток компонентів:  $t_{cc} = a_0 + a_1\phi^{0,6}$ .

У повномасштабних експериментах досліджено можливість самоспалахування для індивідуальних рідин та технічних сумішей у разі контакту парів з розжареними поверхнями [21].

Для простих двокомпонентних систем бутанол–ксилол та пропанол–октан створено апроксимаційні формули, які дають добру збіжність результатів прогнозу з експериментом  $t_{cc}$  [5,24]. Апроксимація для  $t_{cc}$  системи бутанол–ксилол проведена поліномом третього порядку за мольними частками компонентів:  $T_{AITmix.} = 400,58 + 151,89X_1 - 374,56X_1^2 + 372,06X_1^3$ .

Таким чином, на даний момент не існує загального підходу для прогнозу  $t_{cc}$  багатоконпонентних сумішей рідин. У існуючих роботах немає прямого врахування різної природи компонентів розчин, які можуть мати азеотропні та не азеотропні властивості. Опосередковано це враховано функцією  $\Gamma$ , яка залежить від поверхневого натягу розчину, який є проявом сил міжмолекулярної взаємодії [15]. Але в даній роботі не наведено метод розрахунку параметру  $\Gamma$ .

Для подальших досліджень нами зроблене припущення, що характерні температури сумішей рідин залежать від типу розчину, що є проявом наявності надмолекулярних утворень. Відповідно необхідно знайти спосіб врахування міжмолекулярної взаємодії у формуванні характерних температур сумішей рідин.

## РОЗДІЛ 2. ВСТАНОВЛЕННЯ ПРИНЦИПУ КОМПЕНСАЦІЇ ПОХИБОК РОЗРАХУНКУ ТЕМПЕРАТУРИ САМОСПАЛАХУВАННЯ ДЛЯ СУМІШЕЙ РІДИН

### 2.1. Прогноз температури самоспалахування сумішей за стандартною методикою

Методика 1 розрахунку  $t_{cc}$  сумішей горючих компонентів передбачає попередній розрахунок середньої довжини умовної молекули розчинника з урахуванням мольних часток вмісту кожного компоненту. Перерахунок масових концентрацій  $c_i$  у мольні частки  $r_{\mu_i}$  здійснювали за формулою [12]:

$$r_{\mu_i} = \frac{\frac{c_i}{\mu_i}}{\sum_{i=1}^k \frac{c_i}{\mu_i}} \quad (3)$$

де  $\mu_i$  – молярна маса компонента суміші, г·моль<sup>-1</sup>;

$k$  – число компонентів розчинника.

У складі обраних розчинників (як технічних сумішей) містились наступні індивідуальні рідини за гомологічним групуванням, див. табл. 1: спирти – етанол, бутанол, ізобутанол; складні етери – бутилацетат, етилацетат; ароматичні сполуки – толуол, ксилол; кетони – ацетон. Причому толуол та етилацетат були загальними компонентами для усіх обраних розчинників. Спочатку за відомими методиками [12,19,20] було розраховано еквівалентні довжини для складових кожного розчинника. Для гомологічного класу нормальних жирних спиртів довжину їх каркасу визначають як кількість атомів карбону з додаванням функціональної групи “ОН” [12], тобто для етанолу та бутанолу – 3 та 5. Бутилацетат та етилацетат Для складних етерів (ацетатів) “етерна” група “ $\begin{array}{c} \text{— O — C —} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ ” для радикалу “бутил”  $\ell = 4$ ”, а для “ацетату” -  $\ell_{\text{сер}} = 2$ . Відповідно за половинною кількістю атомів

карбону еквівалентна довжина бутилацетату – 5, етилацетату – 2,5, ацетону – 1,5 [19,20]. Ізобутанол має найдовший ланцюг 4 та  $l_{сер} = 3,67$ , метильну групу у положенні “2”, що зменшує  $l_{сер}$  на 0,25 [25]; відповідно  $l_{сер} = 3,585$ . Ароматичне ядро ксилолу та толуолу враховують як  $l = -1$ , тому їх  $l_{сер} \ll 1,3$  та – «0», відповідно [12].

Таблиця 1

## Склад та параметри розчинників покомпонентно

Розчинник	Вміст компонента, масові % [11]									Параметри		
	етилацетат, $C_4H_8O_2$	етанол, $C_2H_6O$	бутанол, $C_4H_{10}O$	ізобутанол, $C_4H_{10}O$	ксилол, $C_8H_{10}$	толуол, $C_7H_8$	ацетон, $C_3H_6O$	бутилацетат, $C_6H_{12}O_2$	$t_{сп},$ $^{\circ}C$ [2]	$t_{сс},$ $^{\circ}C$ [2]	$l_{екв}$ суміші розр. за [11]	
645	-	10	-	10	-	50	6	24	13	425	1,95	
647	21,2	-	7,7	-	-	41,3	-	29,8	5	425	2,0	
648	-	-	20	10	-	20	-	50	13	390	3,66	
AMP3	-	23	22	-	-	30	-	25	5	414	3,04	
P-4	-	-	-	-	-	62	26	12	-7	550	0,97	
PC1	-	-	-	-	10	60	-	30	9	490	1,41	
РДВ	9	10	10	-	-	50	3	18	2	420	1,83	
Параметри компонентів	$t_{сп}, ^{\circ}C$ [11]	-3	13	35	28	29	7	-18	29	Параметри рідин		
	$t_{сс}, ^{\circ}C$ [11]	446	400	349	390	490	535	535	330			
	розрах. $l_{сер}$ [19]	2,5	3	5	3,6	1,3	0	1,5	5			

Розрахунок за методикою 1 умовної еквівалентної довжини молекули розчинника проводився як середнє значення  $l_{сер}$  молекул складових розчинника з врахуванням їх часток, що представлено у таблиці 1. Подальший розрахунок за формулою 2 дав низький коефіцієнт кореляції з довідковими даними  $R = 0,77$ . Результати прогнозу за стандартною методикою представлено на рис. 1.

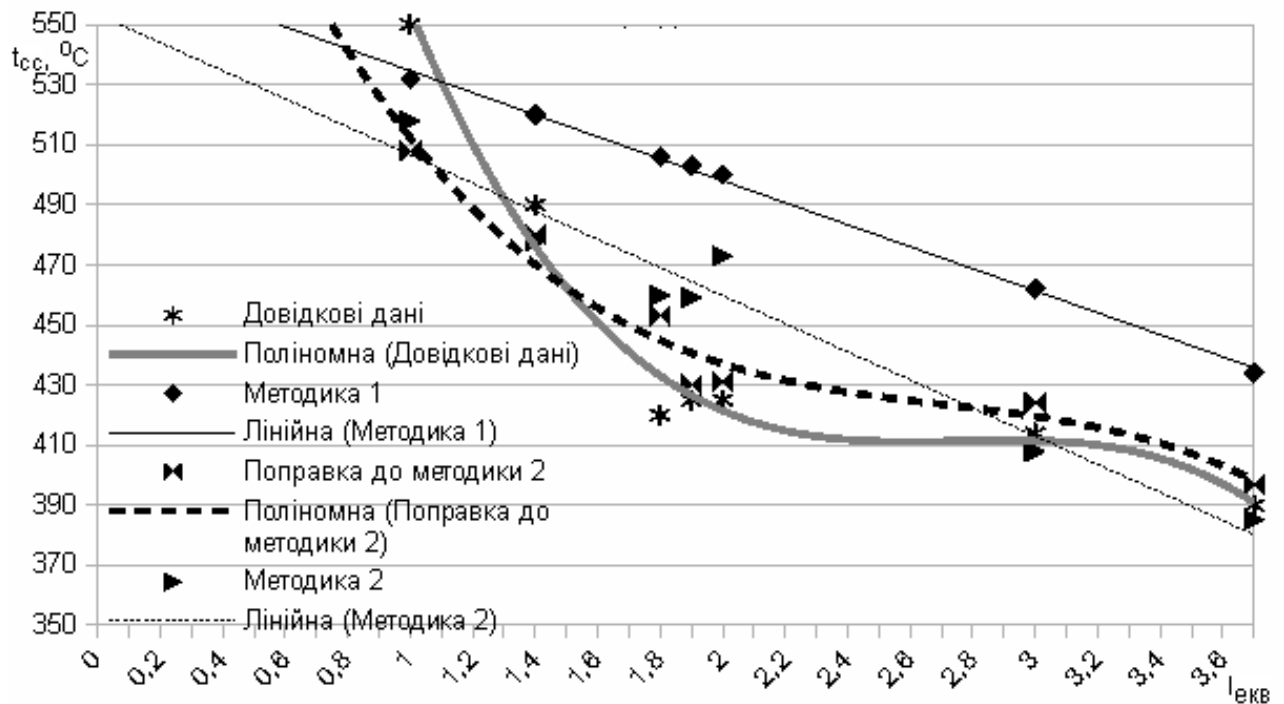


Рис 1. Прогноз температур самоспалахування розчинників за різними методиками та довідковими даними

Таким чином, прогноз за стандартною методикою для обраного масиву розчинників є неадекватним.

## 2.2. Прогноз температури самоспалахування сумішей за зміненою стандартною методикою

Враховуючи низьку адекватність прогнозу  $t_{cc}$  сумішей за стандартною методикою були задіяні зміни до неї. Перерахунок за масовими частками не дав суттєвої різниці у кореляції. Тому було випробувано методику 2 з перерахунком  $t_{cc_i}$  компонентів розчинника за мольними частками:

$$t_{cc_{сер}} = \sum r_{\mu_i} t_{cc_i} \quad (4)$$

Такий підхід дозволив незначно підвищити коефіцієнт кореляції до  $R = 0,83$  та знизити середню похибку розрахунку з  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  (що наведено на рис. 1).

Спроба розрахунку за методикою 3 (розрахунок  $t_{cc}$  за стандартними методиками з подальшим перерахунком за мольними частками) не призвела до суттєвої зміни коефіцієнту кореляції. Це свідчить про неадекватність принципу розрахунку  $t_{cc}$  розчинників за мольними частками компонентів.

Похибка розрахунку за запропонованими методиками визначається похибкою формули (2), яка погано працює для речовин деяких гомологічних рядів. При цьому коефіцієнт кореляції розрахунку між методиками «1» та «2» склав  $R = 0,97$ .

### **2.3. Розробка принципу компенсації для стандартної методики розрахунку температури самоспалахування сумішей**

В даній роботі передбачається зміна елементів стандартної методики з застосуванням коефіцієнтів, які врахують азеотропність розчину. Відомо, що температурні параметри азеотропів можуть бути занижені відносно компонентів, або завищені. причому розрахунковому прогнозуванню таке відхилення від закону Рауля не підлягає, а визначається за експериментом або маркерною залежністю [12]. У якості маркерної залежності можна застосувати, наприклад, наступний відомий принцип: якщо температура кипіння азеотропної суміші менша ніж у компонентів, то і температура спалаху суміші буде меншою.

Якщо проаналізувати похибки розрахунку  $t_{cc}$  обраних розчинників, то можна побачити, що для  $t_{cc} = 550$  °С розчинника Р-4 є більшою ніж  $t_{cc}$  складових (ацетон й толуол,  $t_{cc}$  по 535 °С). Така закономірність властива азеотропним сумішам, які також називають “нероздільнокиплячими сумішами”. Це говорить про те, що фізико-хімічні властивості компонентів перестають проявлятися повною мірою, а склад рідкої та парової фази є однаковим. Такий процес можна пояснити, якщо випаровування відбувається у вигляді кластеру.

Для корекції результатів наведеного розрахунку пропонується



враховувати коефіцієнт азеотропності суміші рідин  $k_a$  в методиці розрахунку  $t_{cc}$  розчинника. Висунуто припущення, що всі характерні температури азеотропної суміші рідин мають загальний характер. Це підтверджується порівнянням залежності різних характерних температур від вмісту компонентів для бінарної системи бутанол–ксилол на прикладі температур самоспалахування та спалаху (див. рисунок 2).

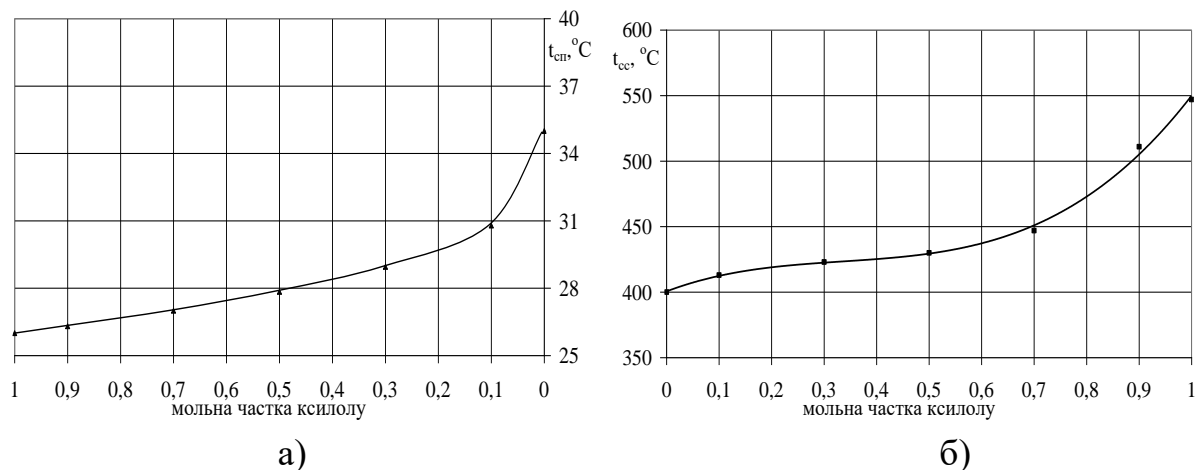


Рис 2. Залежність температур спалаху та самоспалахування суміші бутанол+ксилол від мольних часток компонентів

Рис. 2 показує зміну  $t_{сп}$  суміші бутанол+ксилол від мольних часток компонентів, яку було розраховано за методикою [12] (рис. 2, а), та зміну  $t_{сc}$  суміші за експериментальними даними [16] (рис. 2, б). Наведені дані свідчать, що ця зміна має близький характер, але обернено пропорційний характер. На основі проведеного аналізу нами у якості маркерної залежності для корекції результатів розрахунку  $t_{сc}$  сумішей рідин за стандартною методикою, обрано залежність для температури спалаху.

### РОЗДІЛ 3. РОЗРОБКА МЕТОДИКИ РОЗРАХУНКОВОГО ВРАХУВАННЯ АЗЕОТРОПНОСТІ СУМІШЕЙ У ПРОГНОЗІ ТЕМПЕРАТУРИ САМОСПАЛАХУВАННЯ

В основу корекції покладено принцип, за яким врахування азеотропності передбачає розрахунок частки відхилення розрахункової температури спалаху  $t_{спрозр}$  від експериментального значення  $t_{спексп}$ . Тому, для розрахунку  $t_{cc сум}$  азеотропних сумішей рідин розрахункову та дослідну температури спалаху порівнюють [26] з мінімальною температурою спалаху рідин  $t_{спmin}$ , за яку прийнято температуру спалаху бутану у рідкому стані, яка є гарантовано меншою ніж у відомих рідин, відповідно  $t_{спmin} = -69\text{ °C}$  [11]:

$$t_{cc сум} = t_{cc2} \sqrt[3]{\frac{t_{спрозр} - t_{спmin}}{t_{спексп} - t_{спmin}}}, \text{ °C}, \quad (5)$$

Тобто, усі характерні температури для даної суміші будуть пропорційно відрізнятись від очікуваної за стандартним розрахунком. Результати розрахунку  $t_{cc}$  для обраного масиву розчинників наведено на рис 1.

Принцип розрахунку за формулою (5) передбачає, що якщо розрахункова та довідкова температури спалаху однакові, то коефіцієнт компенсації дорівнює «1». Такі суміші вважаємо неазеотропними.

Таким чином, визначення  $t_{cc}$  сумішей рідин шляхом перерахунку результатів за методикою «2» ( $t_{cc2}$ ) та з врахуванням коефіцієнта компенсації за формулою (5) підвищило збіжність з довідковими даними з кореляцією  $R = 0,95$  та знизило абсолютну похибку до  $16\text{ °C}$ . Спроба провести такі розрахунки на підставі даних методики «1» дала більшу похибку, що визначається наявністю ще одного етапу розрахунків з власною похибкою – розрахунок умовної еквівалентної середньої довжини молекули  $l_{екв}$  для даної рідкої суміші.

Оскільки кластерна будова розчинників не відома, то використання

маркерної залежності за  $t_{\text{сп}}$  сумішей у формулі (5) дозволяє врахувати їх кластерну будову. Для 5 досліджених розчинників похибка розрахунку складала до 10 °С з  $R = 0,995$ . Для інших розчинників абсолютна похибка розрахунку складала близько 40 °С. За умови прогнозу вибірки без розбавлювача РДВ кореляція розрахунку становить  $R = 0,99$ . Даний розбавлювач має найбільший вміст складових, а розрахункова температура спалаху суміші визначалась шляхом послідовних розрахунків бінарних систем, починаючи з менших температур спалаху. Багато стадій розрахунку збільшило загальну похибку.

Даний аналіз показав, що формула (5) дозволяє прогнозувати  $t_{\text{сц}}$  азеотропів за вмісту до 5 складових.

Найменшою  $t_{\text{сц}}$  неазеотропних сумішей є мінімальна  $t_{\text{сц}}$  складових. Відповідно для неазеотропів краще не проводити розрахунок, а мінімальною  $t_{\text{сц}}$  складових визначати максимальну безпечну температуру розжарених поверхонь.

Для підвищення кореляції за наведеною методикою необхідно зменшувати похибку розрахунку середньої довжини молекули за рахунок вдосконалення відповідних стандартних методик.

## ВИСНОВКИ

1. Встановлено взаємозв'язок азеотропних властивостей розчинників на значення температури самоспалахування парової фази, який полягає у тому, що чим більша температура спалаху суміші, тим менше її температура самоспалахування.

2. Доведено, що похибка розрахунку температури самоспалахування сумішей пов'язана з кластерною будовою парової фази азеотропних сумішей, оскільки є взаємозв'язок температур спалаху та самоспалахування..

3. Встановлено, що прогноз температур самоспалахування азеотропів за мольними частками складових краще проводити на підставі відомих експериментальних значень покомпонентно та з перерахунком за коефіцієнтом компенсації (формула 5).

4. Встановлено, що за запропонованою методикою можна досягти коефіцієнта кореляції  $R = 0,99$ , якщо обмежити сферу застосування розробленої методики вмістом складових рідкої суміші – не більше 5 компонентів.

5. Рекомендовано прогнозувати самоспалахування неазеотропів за мінімальною температурою самоспалахування складових.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1.ДСТУ 2272-2006. Пожежна безпека. Терміни та визначення основних понять. Наказ № 162 від 29.06.2006 р. Чинний від 1.10.2006 р. Київ: Держст. 2006. 32 с.
- 2.ДСТУ 2272-1993. ССБП. Пожежна безпека. Терміни та визначення. Наказ №169 від 12.11.1993. Чинний від 01.01.1995. Київ: Держст. 1995. 27 с.
- 3.Gross D., Robertson A.F. Self-ignition temperatures of materials from kinetic-reaction data / JR of the National Bureau of Standards. Vol. 61, No.5, 1958. P. 413-417.
- 4.Setchkin N.P. Determination of the self-ignition temperature of combustible liquids. Report of national bureau of standards. 1952 с. 72 p.
- 5.На D.M. Prediction and Measurement of Autoignition Temperature of Toluene and Butanol System // Journal of the Korean Society of Safety. 2016. №30. P. 99–110.
- 6.Hood O.P. Factors in the spontaneous combustion of coal / Naval Engineers Journal. 36(1). 2009. P. 106 – 109.
- 7.Тарахно О.В., Жернокльов К.В., Баланюк В.М. Лабораторний практикум з курсу «Теорія розвитку та припинення горіння». Харків, 2004. 196 с.
8. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Грідньов М.В. Проблеми термінології в області самовільного загоряння // X Міжнародна науково-практична конференція «Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій», ЧПБ НУЦЗУ, 11-12.04.2019. с.109-110.
- 9.Bounaceur R., Alexandre G.P. at all. Prediction of Auto-Ignition Temperatures and Delays for Gas Turbine Applications // Journal of Engineering for Gas Turbines and Power. 2015. P. 121–141.
10. Алексеев С.Г. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. I. Алканолаы // Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Т. 19. № 5. 2010. С. 23–30.

11. Корольченко А.Я., Корольченко Д.А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: в 2 кн. М., 2004. 1448 с.
12. Тарахно О.В., Жернокльов К.В., Трегубов Д.Г. та ін. Теорія розвитку та припинення горіння. Практикум. Частина 1. Харків, 2010. 309 с.
13. Грідньов М.В., Трегубов Д.Г. Напрямки визначення температури самоспалахування за будовою речовин // Всеукраїнська науково-практична конференція курсантів і студентів «Наука про цивільний захист як шлях становлення молодих вчених», 10-11.05.2019 р. ЧПБ НУЦЗУ. с.87.
14. Грідньов М.В., Трегубов Д.Г. Врахування будови речовин для визначення температури самоспалахування // Міжнародна науково-практична конференція молодих учених «Проблеми та перспективи забезпечення цивільного захисту». 10-11.04.2019. НУЦЗУ. С.118.
15. Keshavarz M.H., Gharagheizi F., Ghanbarzadeh M., Iran. J. A simple correlation for prediction of autoignition temperature of various classes of hydrocarbons // Chem. Soc. 2013. V. 10. № 3. P. 545–557.
16. Gharagheizi F. An accurate model for prediction of autoignition temperature of pure compounds // J. Hazard. Mater. 2011. Vol. 189. № 1–2. P. 211–221.
17. Jingjie S., Liping C., Wanghua C. Prediction on the auto-ignition temperature using substructural molecular fragments // Procedia Eng. 2014. V. 84. P. 879–886.
18. Lazzús J.A. Neural network-particle swarm modeling to predict thermal properties // Math. Comp. Model. 2013. V. 57. № 9–10. P. 2408–2418.
19. Keshavarz H., Jafari M., Esmailpour K., Samiee M. New and reliable model for prediction of autoignition temperature of organic compounds containing energetic groups // Process Safety and Environmental Protection. 2017. P. 1118–1130.
20. Marcarie C., Abildskov J. Group-contribution based property estimation and uncertainty analysis for flammability-related properties // Sin Journal of Hazardous Materials. 2016. P. 781–795

21. Трегубов Д.Г. Узагальнений розрахунок температури самоспалахування деяких класів органічних сполук // Проблемы пожарной безопасности. № 35. 2014. С. 201–204.

22. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Коврегін В.В. Спрощення та підвищення точності розрахунку температури самоспалахування складних ефірів // Проблемы пожарной безопасности. № 36. 2014. С. 266–271.

23. Davis S.G., J.L. Pagliaro at all. Flammability and explosion characteristics of mildly // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. 2017. P. 245–259.

24. Ha D.M. Prediction of Autoignition Temperature of n-Propanol and n-Octane Mixture // Journal of the Korean Institute of Gas. 2013. V. 17. № 2. P. 21–27.

25. Трегубов Д.Г., Гонар С.Ю. Спрощення та підвищення точності розрахунку температури самоспалахування спиртів // Науковий вісник будівництва Вип. 80. 2015. С. 278 – 281.

26. Грідньов М.В., Трегубов Д.Г. Розрахунок температури самоспалахування сумішей // Міжнародна науково-практична конференція молодих учених «Проблеми та перспективи забезпечення цивільного захисту». 15-16.04.2019. НУЦЗУ. У друку.