

Д.Г. Трезубов, к.т.н., викладач, УЦЗУ

ТЕПЛОТА ВИПАРОВУВАННЯ, ЯК ФАКТОР ВИЗНАЧЕННЯ ПОЖЕЖНОЇ НЕБЕЗПЕКИ ГОРЮЧИХ РІДИН

Розглянуто стан питання щодо розрахунку теплоти випаровування рідин різної хімічної природи. Запропонована нова апроксимаційна формула розрахунку теплоти випаровування. Показано, що на відміну від існуючих методик, дана формула дозволяє проводити розрахунок теплот випаровування як полярних, так і не полярних хімічних сполук.

Постановка проблеми. Як відомо [1], одним із параметрів пожежної небезпеки горючих рідин є температурні межі поширення полум'я та температура спалаху. В техніці використовують різноманітні рідини, для багатьох з яких параметри пожежної небезпеки у довідниковій літературі не визначені. Тому питання розрахункового визначення температурних меж поширення полум'я та температури спалаху є актуальним.

Пожежна небезпека горючої рідини за даних умов залежить від інтенсивності її випаровування. Одним з головних факторів, що визначають інтенсивність випаровування, є теплота випаровування $\Delta H_{\text{вип}}$. Тому, значення теплот випаровування рідин використовуються при розрахунку температури спалаху, температурних меж поширення полум'я [1].

Аналіз останніх досягнень та публікацій. Значення теплот випаровування рідин можна знайти за рівнянням Клаузіуса-Клапейрона, з використанням констант Антуана, за значеннями тисків насиченої пари в деякому інтервалі температур, за критичною температурою та тиском та. ін. Всі ці методики потребують пошуку додаткових даних, які не для всіх речовин наведені у довідниковій літературі.

Тому у літературі [1] пропонуються спрощені емпіричні формули для розрахунку теплот випаровування хімічних сполук різних гомологічних класів з використанням значень температури кипіння:

$$\text{для неполярних рідин} \quad \Delta H_{\text{вип}} = 163(T_{\text{кип}} - 273) + 20195,8; \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}, \quad (1)$$

$$\text{для полярних рідин} \quad \Delta H_{\text{вип}} = 188,6(T_{\text{кип}} - 273) + 28492, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}, \quad (2)$$

де $T_{\text{кип}}$ – температура кипіння, К.

Основний недолік даної методики – відсутність загальної формули для розрахунку.

Постановка задачі та її рішення. Для створення узагальненої формули визначення теплоти випаровування горючих рідин проведений пошук іншої емпіричної залежності.

Аналізуючи відмінність полярних та неполярних сполук можна зазначити, що більше значення теплоти випаровування полярних рідин пояснюється наявністю сильних міжмолекулярних зв'язків, наприклад у більшості рідких кисневісних речовин. Наявність кисню відповідно впливає і на молярну масу речовини. Тому можна ввести поправку за наявністю та кількістю полярних груп у молекулі, та запропонувати загальну апроксимаційну формулу виходячи з температури кипіння органічної рідини:

$$\Delta H_{\text{вип}} = 89,12 \cdot 10^{-3} \cdot T_{\text{кип}} + \frac{5(T_{\text{кип}} - 273)}{\mu} n, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, \quad (3)$$

де $T_{\text{кип}}$ – температура кипіння, К;

μ – молярна маса, г·моль⁻¹;

n – розрахункова кількість полярних груп у молекулі враховується для рідин з однією полярною групою, як “1”, для рідин з більшою кількістю полярних груп, як “ $N - 1$ ”.

Дана формула, як і попередні, при визначенні теплот випаровування перших членів гомологічних рядів працює з великою похибкою. Ці сполуки мають дещо іншу енергетичну будову: так, їм властив більш слабкий індукційний ефект в молекулі. Результати прогнозу теплоти випаровування за формулами (1), (2), (3) наведені в таблиці 1.

Подальший розрахунок параметрів пожежної небезпеки рідин можна проводити виходячи з рівняння Клаузіуса-Клапейрона:

$$\ln \frac{P_{\text{нп}}(T_2)}{P_{\text{нп}}(T_1)} = \frac{\Delta H_{\text{випрід}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{рід}_1}} - \frac{1}{T_{\text{рід}_2}} \right), \quad (4)$$

де $\Delta H_{\text{випрід}}$ – молярна теплота випаровування i -го горючого компонента; кДж·моль⁻¹;

$P_{\text{нп}}$ – тиск насиченої пари, кПа;

$T_{\text{рід}}$ – температура рідини, К.

Таблиця 1. Прогноз теплоти випаровування органічних речовин за формулами (1), (2), (3) та відповідні коефіцієнти кореляції з довідниковими даними

Речовина	Теплота випаровування, $\Delta H_{\text{вип}}$, кДж·моль ⁻¹ ,			
	за довідником [2]	за формулою (1)	за формулою (2)	за формулою (3)
етаналь	27,2	23,5	32,3	28,4
метанол	35,3	30,8	40,7	40,2
етанол	38,6	32,99	43,3	39,8
етиленгліколь	56,98	52,3	65,6	57,7
ацетон	32,3	29,4	39,1	34,2
нітроетан	38,1	38,8	49,99	42,1
пропанол	46,3	36,1	46,9	41,2
ізопропанол	40,2	33,6	44,0	38,5
циклобутан	24,0	22,3	30,9	25,5
бутанол	43,9	39,3	50,6	42,6
<i>трет</i> -бутанол	39,7	33,6	44,0	37,2
диетиловий ефір	26,7	25,8	34,99	27,4
1,3-пентадієн	27,2	27,2	36,6	28,2
пентан	25,8	26,1	35,3	27,5
фенол	48,2	35,5	46,2	50,2
бензол	30,8	33,3	43,6	31,5
гліцерин	78,4	67,5	83,2	81,7
стирол	37,3	43,8	55,8	37,3
етилциклогексан	34,8	41,7	53,3	36,1
гексадекан	51,5	66,9	82,6	49,9
гептанол	51,1	48,9	61,7	47,6
Коефіцієнт кореляції		0,87	0,87	0,98

Максимальна відносна похибка розрахунку теплоти випаровування горючих речовин складає 13 % (метанол – перший член гомологічного ряду спиртів), при цьому середнє відхилення складає 4,4 %.

Висновок. По результатах проведеної роботи запропонована формула (3), яка дозволяє розраховувати теплоту випаровування як неполярних, так і полярних рідин. Коефіцієнт кореляції при цьому складає 0,98. Це дозволяє спростити розрахунки параметрів пожежної небезпеки рідин та їх сумішей.

ЛІТЕРАТУРА

1. Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. – М.: Химия. – 1979. – 424 с.
2. Справочник химика. Т.1. – Л.: Химия. – 1964. – 1000 с.