

Д.Г. Трегубов, к.т.н., доцент, НУЦЗУ

ПРОГНОЗ ТЕМПЕРАТУРИ СПАЛАХУ РІДИН ЗА ТЕПЛОТОЮ ВИПАРОВУВАННЯ ТА НИЖНЬОЮ КМПП

(представлено д.філос. Сцакал Б.)

Розглянуто сучасні напрямки розрахункового визначення температури спалаху рідин. Показано області застосування та недоліки цих методик. Запропоновано нову формулу для розрахунку температури спалаху рідин різних гомологічних рядів з використанням значень їх теплот випаровування та нижньої концентраційної межі поширення полум'я.

Ключові слова: температура спалаху, рідина, теплота випаровування, нижня концентраційна межа поширення полум'я (нижня КМПП).

Постановка проблеми. В техніці використовують різноманітні рідини, які за умови аварійного розливу або зберігання у відкритих умовах можуть утворювати вибухонебезпечні пароповітряні хмари. Найменшою температурою рідини, за якої створюються такі обставини є температура спалаху. Але для багатьох горючих рідин параметри пожежної небезпеки у довідковій літературі не наведені. Одним із найважливіших параметрів пожежної небезпеки горючих рідин є температура спалаху [1]. Відомо, що значення температури спалаху лежить в основі класифікації рідин за ступенем їх пожежної небезпеки (горючі, легкозаймисті та особливо небезпечні рідини); цей параметр використовується під час визначення категорії пожежної небезпеки приміщень та будівель, а також умов безпечного транспортування, зберігання, застосування горючих рідин. Тому питання розрахункового визначення температури спалаху є актуальним.

Аналіз останніх досягнень та публікацій. Існують декілька методик розрахункового визначення температури спалаху $t_{сп}$ [2], більшість з яких спирається на значення температури кипіння рідини $t_{кип}$, наприклад, за константами гомологічних рядів a та b :

$$t_{сп} = a + bt_{кип}, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (1)$$

за нижчою теплотою згоряння $t_{сп} = C_0 + C_1 t_{кип} + C_2 Q_H$, (2)

де C_0 , C_1 , C_2 – емпіричні константи для різних класів сполук; Q_H – нижча молярна теплота згоряння речовини, кДж·моль⁻¹; або за типами хімічних зв'язків у структурі молекули

$$t_{сп} = 73,14 + 0,659 t_{кип} + \sum a_j l_j, \quad (3)$$

де a_j, ℓ_j – коефіцієнт внеску j -ої структурної групи та їх число у молекулі. Такий розрахунок потребує відомостей про структурну будову молекули за даними спеціальної хімічної літератури. Розрахунок за гомологічними класами має нестачу параметрів для деяких речовин. Найбільш простий розрахунок проводять за формулою Елея, але він має значну похибку

$$t_{\text{сп}} = t_{\text{кип}} - 18\sqrt{K_r}, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (4)$$

де K_r – коефіцієнт горючості речовини, який пов'язаний з кількістю атомів певного типу у будові молекули.

Зв'язок $t_{\text{сп}}$ з тиском насиченої пари показує формула Блінова [1]

$$T_{\text{сп}} = \frac{A_B}{D_o \beta P_{\text{нп сп}}}, \text{ K}, \quad (5)$$

де D_o – коефіцієнт дифузії пари рідини, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; β – стехіометричний коефіцієнт кисню в рівнянні реакції горіння; $P_{\text{нп сп}}$ – тиск насиченої пари рідини за температури спалаху, кПа; A_B – константа Блінова, для температури спалаху у закритому тиглі – $A_B = 280 \text{ K} \cdot \text{кПа} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, у відкритому тиглі – $A_B = 427 \text{ K} \cdot \text{кПа} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Але такий розрахунок потребує використання коефіцієнтів дифузії пари рідини, які не завжди відомі та наведені лише у спеціальній літературі.

Існують сучасні розробки розрахунку температури спалаху. У роботі [7] проведена апроксимація залежності для температури спалаху у різних гомологічних рядах не за $t_{\text{кип}}$, а з використанням стехіометричного коефіцієнту, кількості атомів карбону N_c , нижньої концентраційної межі поширення полум'я (НКМПП). Наприклад, за показником N_c

$$T_{\text{сп}} = a \cdot N_c^2 + b \cdot N_c + d, \text{ K}, \quad (6)$$

де a, b, d – емпіричні коефіцієнти гомологічних класів горючих рідин.

Теплота випаровування, як фактор утворення $t_{\text{сп}}$, використовується у літературі лише для сумішей рідин [1].

Нами у попередній роботі [3] встановлена апроксимаційна залежність температури спалаху для рідин різних гомологічних класів від $t_{\text{кип}}$, теплоти випаровування $\Delta H_{\text{вип}}$ та НКМПП ($\varphi_{\text{н}}$) пари даної горючої рідини

$$t_{\text{сп}} = 0,025 \Delta H_{\text{вип}} t_{\text{кип}} \left(\frac{\varphi_{\text{н}}}{7} \right)^{0,3} - 50, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (7)$$

але встановлено, що дана формула дає значну похибку для рідин з великою температурою кипіння ($>200 \text{ } ^\circ\text{C}$), наприклад, для гліцерину $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$.

Постановка завдання та його вирішення. Аналіз показав, що не завжди для горючих рідин в довідковій літературі можна знайти зазначені параметри для розрахунку t_{cn} . Проте для більшості рідин відома їх $t_{кин}$ [4]. Тому задачею даної роботи є визначення загальної залежності для t_{cn} широкого спектру гомологічних класів рідин, базуючись на значенні їх $t_{кин}$ з врахуванням теплот випаровування та значень НКМПП.

Така постановка задачі пояснюється тим, що і температуру спалаху, і температуру кипіння можна віднести до характерних температур рідини, тому вони пропорційні. Але для різних гомологічних класів та в залежності від вмісту кисню у молекулі змінюються умови випаровування та запалювання. Пожежна небезпека горючої рідини за даних умов залежить від інтенсивності її випаровування. Одним з головних факторів, що визначають інтенсивність випаровування, є теплота випаровування $\Delta H_{вип}$. Тому, значення $\Delta H_{вип}$ рідин використовуються при розрахунку і температури спалаху, і температурних меж поширення полум'я [1].

В той же час, запалювання пари рідини можливо лише якщо концентрація пари в суміші з повітрям досягне значення НКМПП (ϕ_n), див. табл. 1. З урахуванням дифузії пари у навколишній простір досягнення нижньої КМПП відбувається, коли рідина нагріта до t_{cn} . Тобто, якщо за однакової теплоти випаровування дана рідина буде мати більше значення НКМПП, то і температура спалаху в неї буде більшою.

Значення $\Delta H_{вип}$ рідин використовує рівняння Клаузіуса-Клапейрона

$$\ln \frac{P_{нп(T_2)}}{P_{нп(T_1)}} = \frac{\Delta H_{вип}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (8)$$

де $P_{нп(T_1)}$, $P_{нп(T_2)}$ – тиск насиченої пари рідини за температур T_1 та T_2 , кПа; $\Delta H_{вип}$ – теплота випаровування рідини; кДж·моль⁻¹.

Використання формули (8) потребує знання залежності $P_{нп}(T)$. Але не для всіх речовин така залежність наведена у довідковій літературі.

У літературі [1] наведені спрощені емпіричні формули для розрахунку теплот випаровування для хімічних сполук різних гомологічних класів. Аналіз відмінності полярних та неполярних сполук показав, що більше значення теплоти випаровування мають полярні рідини, наприклад кисневмісні рідини. Тому нами в роботі [5] запропонована загальна апроксимаційна формула для визначення теплоти випаровування рідин з урахуванням наявності та кількості полярних груп у молекулі.

Нами проведена робота з вдосконалення апроксимаційної залежності (7) для t_{cn} від теплоти випаровування та температури кипіння рідини. Було враховано, що температура спалаху – це така температура рідини, за якої над її поверхнею утворюється пара, що має концентрацію, рівну НКМПП. Тобто, якщо метанол необхідно гріти до досягнення концент-

рації пари у повітрі 7 %, то для гептанол – до утворення концентрації пари 1 % (табл. 1). Для розрахунку температури спалаху з низькою похибкою за загальною формулою нами запропонована залежність (7)

$$t_{\text{сп}} = 1,75 \Delta H_{\text{вип}}^{0,4} t_{\text{кип}}^{0,6} \left(\frac{\varphi_{\text{н}}}{7} \right)^{0,07} - 86,8, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (9)$$

де «7» – НКМПП метанолу, як рідини з більшим значенням $\varphi_{\text{н}}$.

Табл. 1. Прогноз $t_{\text{сп}}$ рідин різних гомологічних класів та довідкові дані

| Речовина | $\Delta H_{\text{вип}}$, кДж·моль ⁻¹ (за довідником [4]) | $t_{\text{кип}}$, °С, [6] | $\varphi_{\text{н}}$, %, [6] | $t_{\text{сп}}$, °С, [6] | $t_{\text{сп}}$, °С, за формулою | |
|-----------------|---|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|--------|
| | | | | | (7) | (9) |
| метанол | 35,3 | 65 | 7 | 8 | 7,36 | 2,3 |
| етанол | 38,6 | 78 | 3,6 | 13 | 11,65 | 11,5 |
| ацетон | 32,3 | 56.. | 2,7 | -18 | -16,02 | -13,2 |
| нітроетан | 38,1 | 114 | 3,4 | 30 | 37,43 | 35,5 |
| пропанол | 46,3 | 98 | 2,3 | 29 | 31,23 | 30,7 |
| ізопропанол | 40,2 | 82 | 2,23 | 18 | 8,47 | 12,8 |
| бутанол | 43,9 | 118 | 1,8 | 41 | 36,16 | 39,6 |
| трет-бутанол | 39,7 | 83 | 1,8 | 10 | 4,81 | 11,5 |
| діетиловий ефір | 26,7 | 35,6 | 1,7 | -40 | -34,45 | -36,5 |
| 1,3-пентадіен | 27,2 | 43 | 1,5 | -42 | -31,58 | 30,6 |
| гліцерин | 78,4 | 290 | 2,6 | 192 | 372,3* | 193,8 |
| пентан | 25,8 | 36 | 1,47 | -40 | -35,46 | -37,4 |
| фенол | 48,2 | 182 | 1,52 | 85 | 88,71 | 81,4 |
| бензол | 30,8 | 80 | 1,43 | -11 | -11,74 | -1,3 |
| стирол | 37,3 | 145 | 1,1 | 37 | 27,61 | 42,7 |
| гексадекан | 51,5 | 287 | 0,47 | 128 | 114,33 | 122,3 |
| гептанол | 51,1 | 160 | 1 | 63 | 64,01 | 68,0 |
| | | | | | R=0,93 | R=0,99 |

* – рідина з температурою кипіння значно більше за 200 °С.

Табл. 1 показує, що формула (9) дозволяє зменшити похибку розрахунку та підвищити коефіцієнт кореляції відносно довідкових даних.

Висновки. Запропоновано формулу (9), яка дозволяє розраховувати температуру спалаху рідин різних гомологічних класів з відносною похибкою не більше 5 % ($T_{\text{сп}}$ у К) та коефіцієнтом кореляції 0,99.

ЛІТЕРАТУРА

1. Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ / В.Т. Монахов. – М.: Химия, 1979. – 424с.
2. Корольченко А.Я. Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности. Пожаровзрывоопасность / А.Я. Корольченко. – 2003. – Т. 12. – С. 210-217.
3. Трегубов Д.Г. Розрахункове визначення температури спалаху

рідини за її теплою випаровування / Д.Г. Трегубов, О.В. Тарахно, Є.В. Сухар // Проблемы пожарной безопасности. – 2010. – Вып. 28. – С. 167-170. Режим доступа: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol28/02.pdf>.

4. Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементоорганических веществ / под ред. Москвин А.В. и др. – С.-Пб.: Мир и семья, – 2002. – 1280с.

5. Трегубов Д.Г. Теплота випаровування, як фактор визначення пожежної небезпеки рідин / Д.Г. Трегубов // Проблемы пожарной безопасности. – 2008. – Вып. 24. – С. 212-214. Режим доступа: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol24/tregubov.pdf>.

6. Корольченко А.Я. Пожаровзрывоопасность в-в и мат-лов и средства их тушения, в 2 частях / А.Я. Корольченко, Д.А. Корольченко. – М.: Пожнаука, 2004. – 1448с.

7. Алексеев С.Г., Барабин К.М., Алексеев К.С. и др. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. I. Алканола / Алексеев С.Г., Барабин К.М., Алексеев К.С. и др. // Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. – Том 19. – № 5. – 2010. – С. 23-30.

Отримано редколлегією 17.10.2016

Д.Г. Трегубов

Прогноз температуры вспышки жидкостей по теплоте испарения и нижнему концентрационному пределу распространения пламени

Рассмотрены современные направления расчетного определения температуры вспышки жидкостей. Показаны области применения и недостатки этих методик. Предложена новая формула для расчета температуры вспышки жидкостей различных гомологических рядов с использованием значений их теплот испарения и НКППП.

Ключевые слова: температура вспышки, жидкость, теплота испарения, нижний концентрационный предел распространения пламени (НКППП).

D.G. Tregubov

Prediction for flashpoint liquids by evaporation heat and lower flammability limit

The modern directions of the calculated flash point of liquids is reviewed. The scope and limitations of these techniques are shown. A new formula for the calculation of the liquids flashpoint of different homologous series using the s of the heats of evaporation and lower flammability limit.

Keywords: a liquid, a flashpoint, an evaporation heat, a lower flammability limit.