

Д.Г. Трезубов, к.т.н., доцент, НУЦЗУ,  
О.В. Тарахно, к.т.н., доцент, нач. каф., НУЦЗУ,  
С.Ю. Гонар, магістр, НУЦЗУ

## ПРОГНОЗ ТЕМПЕРАТУРИ САМОСПАЛАХУВАННЯ РОЗЧИННИКІВ

(представлено д-ром техн. наук Кирєєвим О.О.)

В статті розглянуто особливості розрахункового визначення температури самоспалахування ( $t_{cc}$ ) органічних розчинників та інших сумішей горючих рідин. Показано, що для азеотропних та неазеотропних сумішей необхідні різні підходи для визначення  $t_{cc}$ . Наведені принципи визначення  $t_{cc}$  сумішей горючих рідин.

**Ключові слова:** температура самоспалахування, розчинник, еквівалентна довжина карбонового ланцюга молекули, температура кипіння.

**Постановка проблеми.** Розчинники широко використовуються у промисловості при роботі з лакофарбувальною продукцією, в якості екстрагентів та промивних рідин. Більшість розчинників являють собою суміш рідин різних гомологічних класів (кетонів, спиртів, ароматичних сполук, ефірів) і є легкозаймистими рідинами. За умови відкритого використання вони швидко випаровуються і утворюють вибухонебезпечну пароповітряну хмару. Одним з основних параметрів небезпеки запалювання такої хмари є температура самоспалахування ( $t_{cc}$ ). Даний параметр показує найменшу температуру нагрітої поверхні, яка викликає ініціювання та ризик збільшення швидкості екзотермічної реакції шляхом самоприскорення. Але для розрахунку цього параметра не існує простої комплексної методики. Ще більш проблемним є прогноз температури самоспалахування сумішей горючих рідин.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Існує значна кількість методик розрахункового визначення  $t_{cc}$ , що свідчить про неповноту або низьку точність кожної з них [1, 2]. Так, розрахунок  $t_{cc}$  складних ефірів ізомерної будови за формулою Монахова В.Т. [2] дає коефіцієнт кореляції  $R = 0,78$ , для окремих гомологічних класів ефірів за методикою [1] –  $R = 0,85$ . Для підвищення точності розрахункового прогнозу  $t_{cc}$  кисневмісних органічних сполук нами була запропонована методика розрахунку еквівалентної довжини молекули й температури самоспалахування [3, 4]. Отримано коефіцієнти кореляції для складних та простих ефірів, кетонів, альдегідів та спиртів як нормальної, так і ізомерної будови не менше ніж  $R = 0,95$ .

Для розрахунку  $t_{cc}$  сумішей горючих рідин у роботі [6] пропонують попередній розрахунок середньої довжини умовної молекули сумі-

ші з урахуванням мольних часток компонентів.

**Постановка завдання та його вирішення.** Метою даної роботи є пошук шляхів прогнозу  $t_{cc}$  органічних розчинників, якщо розглядати їх як суміш органічних сполук різних гомологічних класів.

Як показав проведений аналіз (табл. 1), коефіцієнт кореляції розрахунку  $t_{cc}$  розчинників за середньою довжиною  $l_{сер}$  молекул компонентів з експериментальними даними (методика 1) становить лише  $R = 0,77$ .

**Табл. 1. Прогноз температури самоспалахування розчинників**

Розчинник	$t_{cc}$ за мольними частками компонентів, °С			
	дослідні дані [1]	1) за $l_{сер}$	2) за $t_{cc}$ компонентів	поправка для методики «2»
645	425	480,9	459,3	430,1
648	390	419,0	385,0	398,7
647	425	480,6	472,9	424,7
АМРЗ	414	446,7	408,3	425,6
Р-4	550	507,7	517,7	506,8
РС1	490	485,3	478,0	480,1
РДВ	420	483,3	460,4	452,0
Коефіцієнт кореляції, R		0,77	0,83	0,95

Розрахунок  $t_{cc}$  розчинників проведено за формулою Монахова В.Т. [2] з використанням еквівалентних довжин молекул складових: бутилацетат – 5, етилацетат – 2,5, етанол – 3, бутанол – 5, ізобутиловий спирт – 3,25, ксилол – 1,33, толуол – 0, ацетон – 1,5 (методици [3, 4, 5]).

Через низький коефіцієнт кореляції розрахунку  $t_{cc}$  була запропонована методика визначення  $t_{cc}$  за мольними частками компонентів, виходячи з відомих  $t_{cc}$  компонентів суміші (методика 2). Це дозволило незначно підвищити коефіцієнт кореляції та знизити середню похибку розрахунку з 50 °С до 25 °С. При цьому коефіцієнт кореляції розрахунку між методиками «1» та «2» (табл. 1) склав  $R = 0,97$ .

Аналіз причин низької кореляції отриманих результатів розрахунку показав, що  $t_{cc}$  для розчинника Р-4 є більшою ніж для його компонентів (найбільші  $t_{cc}$  мають ацетон та толуол – по 535 °С). Таку особливість можна пояснити, якщо врахувати, що більшість сумішей рідин утворюють азеотропи. Азеотропним сумішам властиві позитивні або негативні відхилення в процесах «випаровування – конденсація» від поведінки ідеальних розчинів. В парову фазу й назад, у рідину, така суміш переходить у однаковому складі. Це можна пояснити з точки зору теорії асоціатів. За рахунок водневого зв'язку деякі компоненти розчину об'єднуються в асоціати. Якщо такі асоціати виявляються не з'єднані з іншими молекулами водневим зв'язком, то характерні температури рідини (температура спалаху, температурні межі поширення полум'я, температура початку кипіння) зменшуються. Якщо асоціат виявляється з'єднаний з іншими молекулами водневим зв'язком, то означені характерні температури рідини збільшуються.

У разі випаровування рідини азеотропного складу можна вважати, що асоціати переходять у парову фазу цілком. Як правило, рідини з меншими температурами кипіння мають більшу температуру самоспалахування і навпаки. Таким чином, якщо характерна температура азеотропної суміші зменшилася,  $t_{cc}$  повинна збільшитися і навпаки. Виходячи з проведеного аналізу, пропонуємо принцип урахування впливу азеотропності на  $t_{cc}$  розчинника з опорою на його температуру спалаху

$$t_{cc} = t_{cc\text{сер}} \sqrt[3]{\frac{t_{сп\text{р}} - t_{сп\text{min}}}{t_{сп\text{ф}} - t_{сп\text{min}}}}, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (1)$$

де  $t_{cc\text{нао}} - t_{cc}$  суміші за методикою «1» або «2»,  $^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{нї}_o}$  – фактична температура спалаху розчину за дослідом,  $^\circ\text{C}$ ;  $t_{сп\text{р}}$  – розрахункова температура спалаху розчину,  $^\circ\text{C}$  [5];  $t_{сп\text{min}}$  – умовна мінімальна  $t_{сп}$  розчинників,  $t_{сп\text{min}} = -60 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

Перерахунок  $t_{cc}$  розчину за формулою (1) дозволив підвищити коефіцієнт кореляції з експериментальними даними розрахунку температури самоспалахування за методикою «2» до  $R = 0,95$ , а відносну похибку зменшити до  $16 \text{ } ^\circ\text{C}$ ; за методикою «1» перерахунок дав знижену кореляцію, оскільки розрахунок  $l_{\text{сер}}$  молекул теж має свою похибку.

Формула (1) працює для азеотропних сумішей та для неазеотропних сумішей у разі швидкого повного випаровування розчину під час контакту з розжареною поверхнею. Але, у разі неповного випаровування неазеотропного розчину (або суміші взаємонерозчинних рідин), склад парової фази буде відрізнятися від складу рідини. Відповідно для таких розчинів існуючі методи експериментального визначення температури самоспалахування будуть давати завищене значення [6]. Відбувається першочергове випаровування складових суміші з меншою температурою кипіння, вони ж мають більшу температуру самоспалахування. Таким чином, з часом у суміші збільшується вміст важкокиплячих складових, які частіше мають меншу температуру самоспалахування. Відповідно, температура самоспалахування пароповітряної хмари над рідиною на відкритому просторі з часом може значно зменшитись, що змінить умови використання вибухозахищеного обладнання [7]. Межею зменшення температури самоспалахування розчину є найменша  $t_{cc}$  компонентів розчину.

**Висновки.** 1. Для азеотропних сумішей у разі розрахунку  $t_{cc}$  необхідно враховувати поправку на зміну ефективної молекулярної будови за рахунок утворення асоціатів відповідно до формули (1).

2. Неазеотропні суміші та суміші взаємонерозчинних рідин отримують  $t_{cc}$  за складовим компонентом з найбільшою температурою кипіння, який, як правило, має найменшу  $t_{cc}$ .

## ЛІТЕРАТУРА

1. Корольченко А.Я. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: в 2 частях / Корольченко А.Я., Корольченко Д.А. – М.: Пожнаука. – 2004. – 1448 с.
2. Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ / Монахов В.Т. – М.: Химия. – 1979. – 424 с.
3. Трегубов Д.Г. Узагальнений розрахунок температури самоспалахування деяких класів органічних сполук [Електронний ресурс] / Д.Г.Трегубов // Проблеми пожарной безопасности.– Харьков: НУГЗУ. – Вып. 35. – 2014. – С. 201-204. Режим доступа к журналу: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol35/tregubov.pdf>.
4. Трегубов Д.Г. Спрощення та підвищення точності розрахунку температури самоспалахування складних ефірів [Електронний ресурс] / Д.Г. Трегубов, О.В. Тарахно, В.В. Коврегін // Проблеми пожарной безопасности. – Харьков: НУГЗУ. – Вып. 36 – 2014. – С. 266-271. Режим доступа: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol36/tregubov.pdf>.
5. Тарахно О.В. Теорія розвитку та припинення горіння. Практикум. Частина 1 / О.В. Тарахно, К.В. Жернокльов, Д.Г. Трегубов та ін. – Х.: Міська друкарня. – 2010. – 309 с.
6. ГОСТ 12.1.044–89. ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 67 с.
7. ДНАОП 0.00-1.32-01. ПУЭ. Электрооборудование специальных установок. – К.: ОАО «Киевпромэлектропроект», 2001. – 80 с.

Д.Г. Трегубов, Е.В. Тарахно, С.Ю. Гонар

### **Прогноз температуры самовоспламенения растворителей**

В статье рассмотрены особенности расчетного определения температур самовоспламенения ( $t_{св}$ ) органических растворителей и других смесей горючих жидкостей. Показано, что для азеотропных и неазеотропных смесей необходимы разные подходы для определения  $t_{св}$ . Приведены принципы определения  $t_{св}$  смесей горючих жидкостей.

**Ключевые слова:** температура самовоспламенения, растворитель, эквивалентная длина углеродной цепи молекулы, температура кипения.

D.G. Tregubov, E.V. Tarahno, S.Y. Gonar

### **Prediction auto-ignition temperature of solvents**

The article describes features of the calculated definition of self-ignition temperature ( $t_{si}$ ) organic solvents and other mixtures of flammable liquids. It is shown that for the azeotropic and non-azeotropic mixtures approaches for determining  $t_{si}$  is different. The principles of mixtures  $t_{si}$  determining of flammable liquids are presents.

**Keywords:** auto-ignition temperature, solvent, equivalent length of the molecule carbon chain, the boiling point.