

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ТЕМПЕРАТУРОЙ КИПЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРОЙ ВСПЫШКИ СМЕСЕВЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ

В работе экспериментально показано, что по мере испарения смеси горючей жидкости при одновременном повышении плотности и снижении упругости пара в многокомпонентных взаиморастворимых композициях температура кипения повышается. В этом случае и температура вспышки смеси горючей жидкости также будет повышаться. Так, при проливах горючих жидкостей происходит довольно быстрое обеднение легкими фракциями, упругость пара при заданной температуре существенно снижается, а температуры кипения и вспышки, соответственно, повышаются. Полученные в работе зависимости температур кипения и вспышки испытанных смесевых горючих жидкостей характерны и для других различных многокомпонентных жидких композиций. Эти зависимости могут учитываться при разработке планов предотвращения и ликвидации аварий в случае их проливов.

**Ключевые слова:** *смесевые (многокомпонентные) горючие жидкости, температура кипения, температура вспышки, зависимость*

### Введение

В технологических процессах промышленных предприятий используется большое количество легковоспламеняющихся жидкостей (ЛВЖ) и горючих жидкостей, в том числе их растворы (смеси), пары которых способны образовывать взрывоопасную среду (в работах Д.И. Менделеева, его современников растворы из углеводородов и подобные им системы называли не растворами, а смесями. Далее в работе мы будем говорить о смесях горючих жидкостей). Углеводородные смесевые (многокомпонентные) горючие жидкости широко используются в технике в качестве разбавителей, растворителей, моющих средств, лакокрасочных продуктов, а также топлив. Процесс смешения жидкостей представляет собой не просто распределение молекул или ионов одного вещества среди молекул и ионов другого, но часто связан с различным взаимодействием химического и физического характера между ними. Важнейшей характеристикой смеси является его состав, который определяет смесь как в качественном отношении (из каких компонентов состоит раствор), так и в количественном (в каких относительных количествах тот или иной компонент содержится в смеси). Состав смесей выражается, как правило, в массовых долях или процентах компонентов, а паров в объемных долях или процентах компонентов.

Из приведенных в работе [1] данных следует, что физические свойства углеводородных горючих зависят от структуры и молярной массы и могут быть однозначно охарактеризованы температурой кипения. Основными химическими свойствами, определяющими, в том числе и эксплуатационные показатели, являются их способность к окислению и термическому разложению, характеризующие стабильность, взаимодействие с конструкционными материалами (коррози-

онноактивность) и другими веществами.

Температура вспышки ( $t_{всп}$ ) относится к числу наиболее важных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов [2]. Ее значение учитывается при классификации жидкостей по уровню пожаровзрывоопасности [2], при определении категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности [3], классов пожароопасных и взрывоопасных зон [4], при разработке мероприятий по обеспечению пожаровзрывобезопасности объектов защиты [5].

Температура вспышки – самая низкая температура горючего вещества или материала, при которой в условиях специальных испытаний над его поверхностью образуются пары или газы, способные воспламениться от источника зажигания, когда скорость их образования еще недостаточна для устойчивого горения. Если речь идет о смесевых горючих жидкостях, то температура вспышки является интегральным показателем упругости паров смеси всех компонентов, входящих в их состав, при достижении этой температуры. Как правило, значение температуры вспышки при прочих равных или близких физических свойствах компонентов горючих жидкостей (плотность, вязкость, содержание в массовых долях, взаимная растворимость, парциальное давление, теплота сгорания) лимитируется минимальным значением компонента, имеющего наименее низкое значение этого показателя. Особенность испарения смесей жидкостей различной летучести – постоянное изменение мольной доли компонентов в жидкой фазе, от которой зависит упругость пара.

В тех случаях, когда один из компонентов смеси имеет более высокое значение парциального давления и теплоты сгорания по отношению к значениям других компонентов, значение температур вспышки смеси может определяться именно этим компонентом [6]. В любом случае температура вспышки, в том числе и для многокомпонентных смесей горючих жидкостей, находится в зависимости от физико-химических свойств жидкости и, в частности, от ее температуры кипения.

Однако не только различие в парциальных давлениях компонентов влияет на интегральное значение температуры вспышки бинарных и многокомпонентных смесей горючих жидкостей. Как показали исследования [7], существенную роль при определении температуры вспышки смесевых топлив играет соответствие парциальных значений давления насыщенных паров компонентов закону Рауля (относительное понижение давления, насыщенного пара одного из компонентов смеси пропорционально или равно мольной доле другого (других) компонента смеси). Если давление насыщенного пара горючей смеси можно определить по закону Рауля, в предположении, что оно связано с мольной концентрацией компонентов смеси без учета возможного взаимодействия компонентов между собой, то, благодаря аддитивности свойств компонентов смеси со схожими физико-химическими показателями, изменение упругости насыщенного пара при изменении температуры будет соответствовать этому закону. В качестве примеров смесей, для которых можно предположить отклонение от закона Рауля, в статье [7] рассмотрены смеси ацетон – бензол и ацетон – хлороформ.

В первой из них при попадании ацетона (полярная жидкость, для которой характерно образование ассоциированных комплексов) в неполярную среду (бензол) происходит распад ассоциированных комплексов, что может привести к повышению давления насыщенного пара и, следовательно, к увеличению ско-

рости испарения.

Для второй смеси возможно образование соединений между молекулами компонентов, что приводит к снижению давления насыщенного пара и уменьшению скорости испарения. Действительно, смесь ацетон – хлороформ испаряется медленнее, чем это следует при учете давления насыщенного пара, определенного по закону Рауля.

То же можно сказать и о смеси бензол – этанол. Эти вещества могут взаимодействовать между собой.

Иначе дело обстоит со смесями горючих с близкими свойствами. Например, упругость паров смеси бензол – толуол с близким строением молекул не имеет отклонений от закона Рауля.

Эти положения работы [7] подтверждены результатами расчетов и экспериментов.

Для образования смеси паров горючей жидкости с воздухом, способной гореть (вспыхивать) в закрытом тигле, достаточно, чтобы испарилось 0,1–0,01 % (масс.) навески. Иначе говоря,  $t_{всп}$  весьма чувствительна к примесям легколетучих компонентов. Их содержание в количестве долей процента снижает  $t_{всп}$  в закрытом тигле. Это означает, что значение  $t_{всп}$  будет показывать завышенные результаты. В многокомпонентных смесях, какими являются нефтепродукты, температура кипения взаиморастворимых горючих жидкостей повышается по мере испарения (выкипания) пробы. В этом случае и  $t_{всп}$  также будет повышаться. При проливах горючих жидкостей происходит довольно быстрое обеднение легкими фракциями, упругость пара при заданной температуре существенно снижается, а температуры кипения и вспышки, соответственно, повышаются.

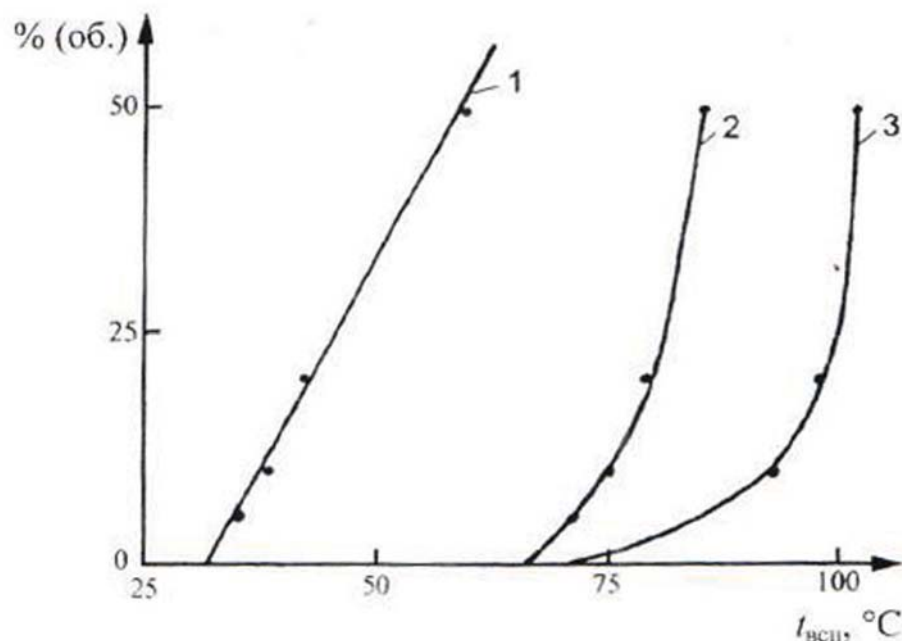
### **Экспериментальные исследования по определению $t_{всп}$ в закрытом тигле смесевых углеводородных топлив при повышении температуры в зависимости от количества испарившейся жидкости**

В стандартных условиях [2] были проведены экспериментальные исследования по определению  $t_{всп}$  в закрытом тигле применяемых на практике смесевых углеводородных топлив (условно названы Т-1, Т-2 и Т-3), в состав которых входят две горючие жидкости с близким строением молекул, но с разной упругостью паров компонентов этих топлив.

Результаты исследований приведены в таблице и на рисунке.

#### **Зависимость температуры вспышки углеводородных топлив от количества испарившейся жидкости**

Горючая жидкость	Температура вспышки в закрытом тигле, °С				
	исходного продукта	при количестве испарившейся жидкости, % (об.)			
		6	10	20	50
Т-1	33	35	38	42	59
Т-2	67	71,5	75	79	85
Т-3	72	85	92,5	95	101,5



**Зависимость температуры вспышки топлив Т-1 (кривая 1), Т-2 (кривая 2), Т-3 (кривая 3) от количества испарившейся жидкости**

Как видно из таблицы, по мере испарения легколетучих компонентов смеси температура вспышки растет. Данные рисунка наглядно иллюстрируют это наблюдение. Используя зависимости, приведенные на рисунке, для любого количества испарившейся горючей жидкости можно определить  $t_{всп}$ . И наоборот, задаваясь определенным значением  $t_{всп}$ , можно установить долю от общего количества испарившейся жидкости, которая может принять участие в образовании взрывоопасного объема паровоздушной смеси. Эти данные позволяют также выявить, при каком содержании испарившейся жидкости данная горючая жидкость перейдет из группы легковоспламеняющейся (ЛВЖ) в группу горючих [2]. Из представленных в таблице и на рисунке результатов испытаний, например, следует, что горючая жидкость Т-1 (кривая 1), относящаяся к группе ЛВЖ, после испарения 55 % (об.) перейдет в группу горючих жидкостей. Также можно утверждать, что в случае аварийного пролива горючей жидкости в помещении, включающей компоненты с различной температурой кипения, легколетучие компоненты будут испаряться в первую очередь. При включении аварийной вентиляции во взрывобезопасном исполнении  $t_{всп}$  оставшейся жидкости в процессе испарения будет повышаться. С учетом этого факта можно корректировать условия безопасной эвакуации горючей жидкости, например, время ее слива (дренажа) в аварийную емкость и мероприятия, направленные на обеспечение пожарной безопасности технологического процесса. Полученные в данной работе зависимости температур кипения и вспышки могут быть характерными и для других смесевых горючих жидкостей. Они могут учитываться при разработке планов предотвращения и ликвидации аварий при их проливах.

### Заключение

Проведены экспериментальные исследования по определению  $t_{всп}$  в закрытом тигле реальных смесевых углеводородных топлив (условно названных Т-1, Т-2 и Т-3), в состав которых входят две горючие жидкости с близким строением молекул, но с разной упругостью паров компонентов этих топлив. Как следует из экспериментальных данных, по мере испарения легколетучих компонентов смеси температура вспышки растет. Например, в случае аварийного пролива

горючей жидкости в помещении, включающей компоненты с различной температурой кипения, легколетучие компоненты будут испаряться в первую очередь. Задаваясь определенным значением  $t_{всп}$ , полученным в экспериментах, можно установить долю от общего количества испарившейся жидкости, которая может принять участие в образовании взрывоопасного объема паровоздушной смеси.

Полученные в данной работе зависимости могут быть характерными и для других смесевых горючих жидкостей. Их следует учитывать при разработке планов предотвращения и ликвидации аварий при проливах смесевых топлив.

### Список литературы

1. Киреев В.А. Курс физической химии. М.: Химия, 1975. 776 с.
2. ГОСТ 12.044.2018. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.
3. СП 12.13130.2009. Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности.
4. ПУЭ 2002. Правила устройства электроустановок.
5. ГОСТ Р 12.3.047.2012. Пожарная безопасность технологических процессов. Общие требования. Методы контроля.
6. Земский Г.Т., Зуйков В.А. Особенности категорирования помещений с наличием жидких смесевых композиций // Пожарная безопасность. 2012. № 1. С. 49–66.
7. Акинин Н.И., Мельников Н.О. Экспериментальные и расчетные значения температуры вспышки смесей растворителей, применяемых в промышленности // Безопасность труда в промышленности. 2020. № 12. С. 12–18.

**Материал поступил в редакцию 08.04.2021 г.**

**Вогман Леонид Петрович** – главный научный сотрудник, доктор технических наук. Тел. (494) 524-98-50. E-mail: vniipo-3.5.3@ja.ru; **Габриэлян Станислав Гургенович** – ведущий научный сотрудник, кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Тел. (495) 521-86-47. E-mail: vniipo.osi@mail.ru; **Кондратюк Наталья Валентиновна** – старший научный сотрудник. Тел. (494) 524-81-21. E-mail: vniipo-3.5.3@ja.ru (Всероссийский ордена “Знак Почета” научно-исследовательский институт противопожарной обороны Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий (ФГБУ ВНИИПО МЧС России)), г. Балашиха, Московская область, Россия.

*L.P. Vogman, S.G. Gabrielyan, N.V. Kondratyuk*

### EXPERIMENTAL STUDIES OF THE RELATIONSHIP BETWEEN THE BOILING TEMPERATURE AND THE FLASH TEMPERATURE OF MIXED HYDROCARBON FUELS

Based on the experiments it is shown that as the flammable liquid mixtures evaporate, while increasing density and decreasing vapor tension in multicomponent compositions-soluble, the boiling temperature increases. In this case, the flash point of the mixed combustible liquid will also increase. Thus, in the case of spills of flammable liquids there is a fairly rapid depletion of light fractions, the vapor tension at a given temperature reduces significantly, and the boiling and flash temperatures increase accordingly. The dependences of the boiling and flash temperatures of the tested mixed combustible liquids obtained in this work are also typical for other various multicomponent liquid compositions. These dependencies can be taken into account when developing plans for the prevention and elimination of emergencies caused by their spills.

**Keywords:** *mixed (multicomponent) flammable liquids, boiling temperature, flash temperature, dependence*

**Leonid P. Vogman** – Main Researcher, Doctor of Technical Sciences, Senior Researcher. Phone (495) 524-98-59 E-mail: [vniipo-3.5.3@ja.ru](mailto:vniipo-3.5.3@ja.ru); **Stanislav G. Gabrielyan** – Leading Researcher, Candidate of Technical Sciences. Phone (495) 521-86-47. E-mail: [vniipo.osi@mail.ru](mailto:vniipo.osi@mail.ru); **Natalja V. Kondratyuk** – Senior Researcher. Phone (495) 524-81-21. E-mail: [vniipo.osi@mail.ru](mailto:vniipo.osi@mail.ru).

All-Russian Research Institute for Fire Protection (VNIIPO), the Ministry of the Russian Federation for Civil Defence, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters (EMERCOM of Russia), Balashikha, Moscow region, Russia.