

Литература

1. Экструзия в пищевой технологии / А.Н. Остриков, О.В. Абрамов, А.С. Рудометкин. – СПб.: ГИОРД, 2004. – 288 с: ил.
2. Хобин В.А., Егоров В.Б. Повышение эффективности процесса экструдирования комбикормов средствами автоматического управления // Зерновые продукты и комбикорма. – Одесса, 2008. – № 3 (31). – С. 53 – 54.
3. Isermann Howard P. Twin-Screw Food Extrusion: Control Case Study // Joel Schlosburg, May 12th, 2005. <http://www.rpi.edu/dept/chem-eng/WWW/faculty/bequette/URP/JoelS-presentation.pdf>.
4. Хобин В.А., Егоров В.Б. Процесс экструдирования растительного сырья как объект управления: особенности, задачи управления, структура // Мат. XV міжнарод. конф. з автоматичного управління (Автоматика – 2008), м. Одеса, 23 – 26 вересня 2008 року. – Одеса: ОНМА, 2008. – Мат. в 2-х т. – Т. 2. – С. 643 – 646.
5. Хобин В.А., Егоров В.Б. Концептуальна модель процесу екструдування рослинної сировини як об'єкта управління // Наук. пр. ОНАХТ / Міністерство освіти України. – Одеса: 2009. – Вип. 36. – Т. 2. – С. 246 – 254.
6. Балашов Е.П. Эволюционный синтез систем. – М.: Радио и связь, 1985. – 328 с.
7. Хобин В.А. Регулятор переменной структуры для объектов технологического типа // Автоматика. Автоматизация. Электротехнические комплексы и системы. – Херсон: Херсон. гос. техн. ун-т, 2004. – № 1 (13). – С. 190 – 196.
8. Хобин В.А. Функция гарантирования в системах автоматического управления // Автоматизация виробничих процесів. – Київ, 2002. № 1(14). – С. 145 – 150.
9. Хобин В.А., Егоров В.Б. Интеллектуальный канал видеoinформации для систем управления процессом экструдирования растительного сырья // XVI Міжнарод. конф. з автомат. управління «Автоматика-2009». Тез. доп. – Чернівці: Книги – XXI, 2009. – С. 225 – 226.

УДК 536.46+614.8

РАСЧЕТ ОСНОВНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТИ ПАРОГАЗОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ

Волков В.Э., канд. физ.-мат. наук, доцент

Титяпкин А.С., аспирант

Одесская национальная академия пищевых технологий, Одесса

Титяпкин С.С., студент

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, Одесса

Собраны данные по расчету концентрационных пределов распространения пламени. Разработана соответствующая программа расчета пределов. Показано, что расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными данными. Программу можно рекомендовать для различных предприятий, занимающихся изучением пожаровзрывоопасных свойств газов и паров.

Data are collected upon settlement of concentration limits of distribution of flame. The corresponding program of calculation of limits is worked out. It is shown that calculation data well comport with experimental data. The program can be recommended for different enterprises engaging in the study of fire-hazardous and explosion-hazardous properties of gases and steams.

Ключевые слова: пожаровзрывоопасность, концентрационные пределы распространения пламени, безопасные концентрации.

В настоящее время в связи с ростом промышленного производства возрастает интерес к оценке пожаровзрывоопасности технологических сред. Для парогазовых смесей одними из наиболее важных показателей являются концентрационные пределы распространения пламени (КПРП), на основе которых можно сделать вывод о горючести тех или иных составов этих смесей. В условиях производства могут образовываться любые смеси газа или пара с воздухом. Концентрация горючего в этих смесях может быть в пределах от долей процента до 100 %. Однако не все эти концентрации являются опасными с точки зрения возникновения пожара и взрыва. Следует заметить, что в литературе нижний и верхний КПРП называют также пределами воспламенения, пределами взрываемости и пределами зажигания [1], хотя подобное отождествление названий не вполне корректно.

Концентрация пара горючей жидкости или газа в воздухе, ниже которой горючая смесь не способна взрываться, но выше которой способна гореть со взрывом, называется нижним пределом взрыва (НПВ). Смесь любого газа или пара при НПВ содержит избыток воздуха. Сила взрыва при этом невелика. Следовательно, предельная смесь, имея недостаток горючего и избыток воздуха, обладает низкой теплотворной способностью, малой скоростью распространения пламени, низкой температурой взрыва и небольшим взрывным давлением. Концентрация, соответствующая НПВ, у насыщенных паров над жидкостью образуется всегда при температуре вспышки жидкости. При увеличении концентрации выше НПВ получаются взрывчатые смеси с большей силой

взрыва, так как они содержат больше горючего и обладают большей теплотворной способностью и температурой взрыва.

Увеличение силы взрыва (взрывного давления) происходит теоретически до стехиометрической смеси. При этом количество воздуха и горючего точно соответствует реакции горения. Концентрация газа или пара, ниже которой происходит взрыв, а выше которой смесь не способна воспламениться, называется верхним пределом взрыва (ВПВ). Область между НПВ и ВПВ называется промежутком взрыва. Зная промежуток взрыва, можно определить области безопасных концентраций. Для оксида углерода эти области лежат в пределах $(0 \div 12.5) \%$ и $(75 \div 100) \%$. Наличие областей безопасных концентраций позволяет в процессе хранения и применения горючих жидкостей поддерживать такой режим по температуре и давлению, чтобы концентрация паров была выше или ниже промежутка взрыва. Причиной прекращения распространения пламени на НПВ и ВПВ являются теплотепери из пламени за счет излучения, которые зависят от температуры и состава смеси.

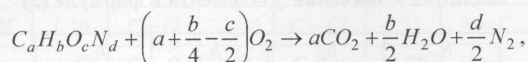
Экспериментальное определение КППП является достаточно трудоемкой и дорогостоящей процедурой, в связи с чем возникает необходимость их расчетного определения. На данный момент имеется достаточное количество надежных и апробированных нормативных и руководящих документов по методам расчета КППП. Это позволяет создать программу, которая может стать полезной для сотрудников научно-исследовательских и проектных организаций, инженерно-технических работников промышленных предприятий и испытательных пожарных лабораторий, занимающихся изучением пожаровзрывоопасных свойств газов и паров.

Будем рассматривать органические соединения, состоящие из атомов *C*, *H*, *O*, *N*. Предполагается, что исходная температура горючей смеси составляет 298 К, а исходное давление равно атмосферному, и при этих условиях смесь не вступает между собой и окислителем в химическую реакцию.

1. Предварительный расчет пределов для постановки экспериментов

Для определения пределов взрыва применяются эмпирические формулы, полученные обработкой экспериментальных данных для различных горючих веществ.

Поскольку для определения концентрационных пределов взрыва необходимо знание количества атомов кислорода, необходимое для полного сгорания одной молекулы горючего компонента смеси, запишем следующую химическую формулу:



где *a*, *b*, *c*, *d* – число атомов углерода, водорода, кислорода и азота в молекуле соединения;

Авторы работ [2, 3] дают следующие расчетные формулы НПВ и ВПВ:

$$\varphi_H = \frac{100}{4,76 \cdot (\beta - 1) + 1}, \text{ объем. \%}, \quad (1)$$

$$\varphi_V = \frac{4 \cdot 100}{4,76 \cdot \beta + 1}, \text{ объем. \%}, \quad (2)$$

$\beta = \left(a + \frac{b}{4} - \frac{c}{2} \right) \cdot 2$ – количество атомов кислорода, необходимое для полного сгорания одной молекулы горючего компонента смеси.

Эти пределы сильно зависят от содержания в смеси инертных (негорючих) компонентов. Добавление в горючую смесь инертных газов сужает область воспламенения и, в конце концов, делает смесь негорючей. Поэтому область воспламенения горючих газов в смеси с воздухом, содержащим 79% азота, всегда уже, чем в кислороде. При этом нижние концентрационные пределы в воздухе всегда меньше, чем в кислороде.

В работах [1, 4] расчет НПВ и ВПВ предлагается проводить по следующей аппроксимационной формуле:

$$\varphi = \frac{100}{m \cdot \beta + n}, \quad (3)$$

где $\beta = \left(a + \frac{b-d}{4} - \frac{c}{2} \right)$ – стехиометрический коэффициент при кислороде в уравнении горения;

m, *n* – универсальные константы (эмпирические коэффициенты), значения которых приведены в таблице 1:

Таблица 1 – Значения констант *m* и *n* в формуле (3)

Предел распространения пламени		<i>m</i>	<i>n</i>
Нижний		8,684	4,679
Верхний	при $\beta \leq 7,5$:	1,550	0,560
	при $\beta > 7,5$:	0,768	6,554

Формулы (1), (2) и (3) служат в основном для облегчения экспериментального поиска концентрационных пределов воспламенения исследуемого горючего газа.

Для сложной газопаровоздушной смеси известного состава пределы воспламенения можно подсчитать по формуле:

$$\varphi = 100 / (K_1 / C_1 + K_2 / C_2 + \dots + K_n / C_n), \quad (4)$$

где φ – предел воспламенения (нижний или верхний), % (об);

$K_1, K_2 \dots K_n$ – концентрации горючих компонентов в горючей смеси, причем, $K_1, K_2 \dots K_n, 100\%$ (об);

$C_1, C_2 \dots C_n$ – соответствующие пределы воспламенения чистых компонентов смеси, % (об).

2. Расчетные методы определения НКПП

НКПП веществ, молекулы которых состоят из атомов C, H, O, N , может быть вычислен по следующей формуле:

$$\varphi_H = \frac{100}{1 + h_{обр} \Delta H_{обр}^o + \sum_{j=1}^l h_j m_j} \quad (5)$$

где $h_{обр}$ – коэффициент при теплоте образования газа (эмпирический параметр), моль/кДж;

$\Delta H_{обр}^o$ – стандартная теплота образования вещества в газообразном состоянии при $25^\circ C$, кДж/моль;

h_j – коэффициент j -элемента, приведенный ниже в таблице 2;

m_j – число атомов j -элемента в молекуле вещества.

Таблица 2 - Значение j -элемента в формуле (5)

h_j	h_C	h_H	h_O	h_N	$h_{обр}$
Значение	3,929	4,476	-0,522	-0,494	0,0399

Относительная средняя квадратичная погрешность расчета по формуле (5) составляет 8%. Точность расчетов по формуле (5) повышается, при использовании коэффициентов $h_{обр}$ и $\Delta H_{обр}^o$ для отдельных классов химических элементов, значения которых приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Значения коэффициентов $h_{обр}$ и h_j для различных классов химических элементов

Класс соединений	$h_{обр}$	h_C	h_H	h_O	h_N
Алканы	0,0399	3,919	4,483	–	–
Алифатические спирты	0,0432	4,287	4,889	-0,522	–
Алкены	0,0419	4,141	4,727	–	–
Ароматические углеводороды	0,0489	4,904	5,569	–	–
Алкиламины	0,0360	3,501	4,006	–	-0,494
Кетоны	0,0453	4,534	5,142	-0,522	–
Альдегиды	0,0490	4,936	5,583	-0,522	–
Карбоновые кислоты	0,0594	6,087	6,847	-0,522	–
Эфиры карбоновых кислот	0,0510	5,161	5,830	-0,522	–
Простые эфиры	0,0415	4,113	4,679	-0,522	–

Погрешность расчета φ_H по формуле (5) с использованием коэффициентов таблицы 3 составляет 5%.


Зная структурную формулу горючего вещества, величину φ_H можно вычислить по формуле:

$$\varphi_H = \frac{1100}{\sum h_S m_S} \quad (6)$$

где h_S – коэффициенты связей элементов, входящих в состав молекулы;

m_S – количество связей. Значения коэффициентов связей приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Значения коэффициентов h_S в формуле (6)

Вид связи	h_S	Вид связи	h_S	Вид связи	h_S	Вид связи	h_S
$C-C$	41,2	$C-H$	49,2	$O-H$	5,7	$C-Cl$	7,8
$C=C$	122,1	$C-O$	10,9	$C-N$	25,0	$N-N$	152,2
$C\equiv C$	341,5	$C=O$	34,3	$N-H$	20,9		485,4

ВКРП веществ, молекулы которых состоят из атомов C, H, O, N , рассчитывается в зависимости от величины стехиометрического коэффициента кислорода в реакции горения β по следующим формулам:

$$\varphi_B = \frac{100}{\sum_{j=1}^I h_j m_j + \sum_{S=1}^q q_S}, \text{ при } \beta \leq 8 \quad (7)$$

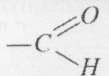

$$\varphi_B = \frac{100}{0,768\beta + 6,554}, \text{ при } \beta > 8 \quad (8)$$

В формулах (7) и (8) h_j и q_S – постоянные коэффициенты, характеризующие структурные особенности вещества (их значения приведены в таблицах 5 и 6); m_j – количество связей в молекуле соединения.

Таблица 5 - Значения коэффициента h_j в формуле (7)

Связь	h_j	Связь	h_j	Связь	h_j	Связь	h_j
$C-H$	1,39	$C-O$	-1,40	$C-Cl$	0,71	$N\equiv C$	2,07
$C-C$	-0,84	$C=O$	1,31	$C-N$	-1,77	$C\equiv C$	1,93
$C=C$	0,24	$O-H$	1,25	$N-H$	0,69	$C\equiv C$	0,89

Таблица 6 - Значения коэффициента q_S в формуле (7)

Структурная группа	q_S
	-1,47
Неароматический цикл	$9/a$
	1,11

3. Стехиометрическая и безопасные концентрации распространения пламени

Максимальная скорость реакции и распространения фронта пламени наблюдается при стехиометрическом соотношении компонентов (концентрации горючего равной стехиометрической). При отклонении от стехиометрического соотношения скорость горения, а, следовательно, и скорость тепловыделения будут снижаться. Стехиометрическую концентрацию можно рассчитать по следующей формуле [4, 5]:

$$\varphi_{смex} = \frac{100}{1 + n_{O_2} + n_{N_2}}, \% \text{ (об)}$$

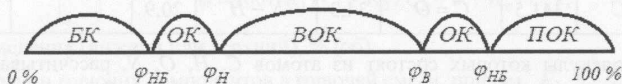
где n_{O_2}, n_{N_2} – коэффициенты при кислороде и азоте в уравнении горения соответственно.

Учитывая, что КРП могут изменяться при изменении внешних условий, для обеспечения пожарной безопасности при работе с горючими веществами определяют не только концентрационные пределы, но и безопасные концентрации $\varphi_{НБ}$ и $\varphi_{ВБ}$, ниже или выше которых смесь гарантированно не будет загораться. Безопасные концентрации можно рассчитать по формулам [6]:

$$\varphi_{НБ} < 0,9(\varphi_{Н} - 0,21), \% (\text{об})$$

$$\varphi_{НБ} \geq 1,1(\varphi_{В} + 0,42), \% (\text{об})$$

Расположение областей возможных концентраций горючего отображено на рисунке 1.



БК – область безопасных концентраций; ОК – области опасных концентраций;
ВОК – область взрывоопасных концентраций; ПОК – область пожароопасных концентраций.

Рис. 1 – Концентрационные пределы распространения пламени

4. Программа расчета КПП

В системе визуального объектно-ориентированного программирования C++Builder 6.0 разработана программа, позволяющая проводить расчет концентрационных пределов распространения пламени (или пределов взрыва), безопасных и стехиометрической концентрации. Программа имеет следующий интуитивно понятный интерфейс (рис. 2):

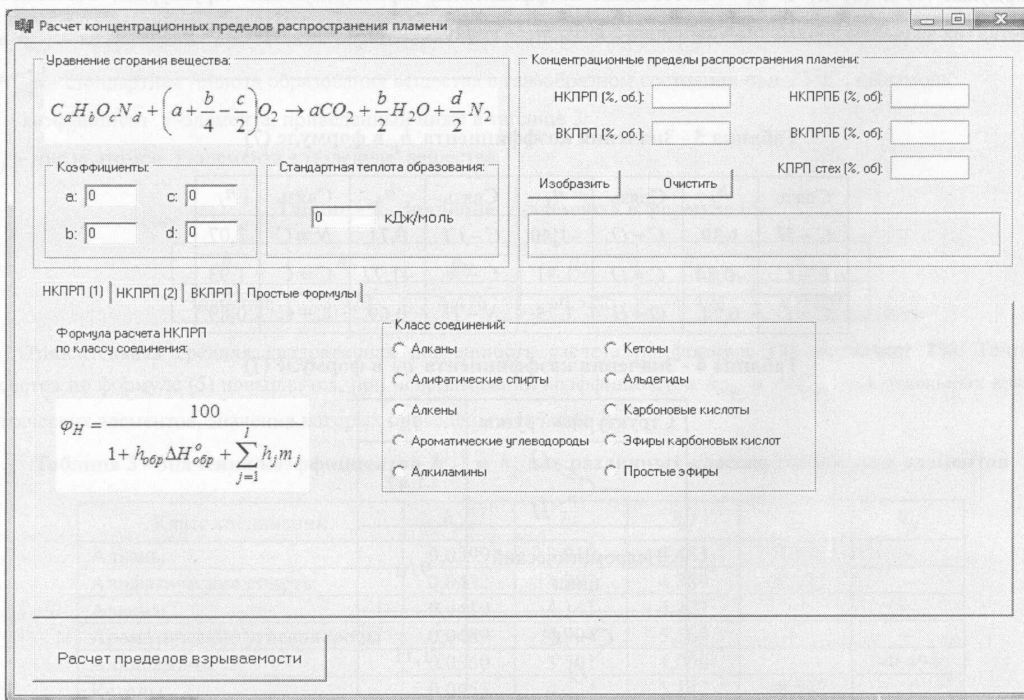


Рис. 2 – Программный интерфейс

В качестве начальных параметров задаются коэффициенты в уравнении горения вещества, указывается класс химического соединения, структурные особенности вещества. В программе предусмотрена возможность проводить расчеты по разным формулам (эмпирическими, теоретическими и по ГОСТу). В качестве примера, приведем результаты работы программы для расчета КПП метана:

Расчет концентрационных пределов распространения пламени

Уравнение сгорания вещества:

$$C_a H_b O_c N_d + \left(a + \frac{b}{4} - \frac{c}{2}\right) O_2 \rightarrow a CO_2 + \frac{b}{2} H_2O + \frac{d}{2} N_2$$

Концентрационные пределы распространения пламени:

НКПРП (% об.): 5,03411 НКПРП (% об.): 4,34170
 ВКПРП (% об.): 17,98561 ВКПРП (% об.): 20,24617
 КПРП стех (% об.): 9,50570

Кoeffициенты: Стандартная теплота образования:

a: 1 c: 0 -74,85 кДж/моль
 b: 4 d: 0

Изобразить Очистить

НКПРП (1) | НКПРП (2) | ВКПРП | Простые формулы |

Формула расчета ВКПРП по структурным особенностям вещества:

$$\varphi_B = \frac{100}{\sum_{j=1}^I h_j m_j + \sum_{S=1}^Q q_S}, \text{ при } \beta \leq 8$$

$$\varphi_B = \frac{100}{0,768\beta + 6,554}, \text{ при } \beta > 8$$

Связь	Кол-во	Связь	Кол-во	Связь	Кол-во	Связь	Кол-во
C-H	4	C-O	0	C-Cl		N≡C	0
C-C	0	C=O	0	C-N	0	C≡C	0
C=C	0	O-H	0	N-H	0	C=C	0

Структурная группа	Кол-во	Неароматический цикл	Кол-во
	0		0
Кол-во	0	Кол-во	0

Расчет пределов взрываемости

Рис. 3. Пример расчета концентрационных пределов распространения пламени для метана

Выводы

Концентрационные пределы распространения пламя могут сильно изменяться при изменении внешних условий. Изменения КПРП объясняются с точки зрения баланса тепловыделения и теплоотдачи в системе. Все факторы, изменение которых приведет к увеличению тепловыделения, будут расширять КПРП (снижать нижний КПРП и повышать верхний КПРП). Факторы, увеличивающие теплоотдачу, будут суживать КПРП (увеличивать нижний КПРП и уменьшать верхний КПРП). Наибольшее влияние на КПРП оказывают:

- концентрация окислителя в окислительной среде (содержание кислорода в воздухе);
- концентрация инертных газов (флегматизаторов);
- температура и давление смеси;
- мощность источника зажигания;

Собраны различные литературные данные по расчету КПРП. Разработана программа, позволяющая проводить расчеты концентрационных пределов распространения пламени органических соединений, состоящих из атомов C, H, O, N, а также безопасных и стехиометрической концентрации. Результаты расчетов достаточно хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Перспективным является разработка программы для расчета КПРП различных парогазовых смесей, а также программы для расчета КПРП смесей горючих веществ с негорючими (флегматизаторами).

Литература

1. Корольченко А.Я., Корольченко Д.А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник: в 2-х ч. – М.: Ассоциация «Пожнаука», 2004.
2. Архипов В.А., Синогина Е.С. Горение и взрывы. Опасность и анализ последствий: Учебное пособие – Томск, ТГПУ, 2008.
3. Глухов О.А., Иванова В.Л. Исследование физико-химических параметров легковоспламеняющихся жидкостей. – МарПИ, Йошкар-Ола, 1995.
4. Бегишев И.Р. Теория горения и взрыва. Учебно-методическое пособие. – М.: Академия ГПС МЧС России, 2010.
5. Андросов А.С., Бегишев И.Р. Лабораторный практикум по курсу «Теория горения и взрыва». – М.: Академия ГПС МЧС России, 2006.
6. <http://edu-mns.org.ua/avtomat/lessons/2/index.html>