Ю.С. Бирюлин, В.Н. Михалкин ОЦЕНКА КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ПРЕДЕЛОВ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ГАЗОВ И ПАРОВ С ПОМОЩЬЮ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Определение взрывоопасного режима технологической системы химического производства часто сводится к установлению концентрационных пределов воспламенения или взрываемости. Однако при их оценке могут возникнуть трудности, особенно при давлениях выше атмосферного и для многокомпонентных горючих систем.

Как показано в [1], разброс результатов измерений концентрационных пределов, полученных разными авторов, может достигать 30 % из-за методических ошибок. Даже в справочных данных [1, 2] для хорошо исследованных веществ имеются различия по концентрационным пределам. В табл. 1 приведены значения величин, иллюстрирующие указанные различия.

Таблица 1 Различия в концентрационных пределах воспламенения из [1, 2]

Горючее	% горючего в воздухе [1]		% горючего в воздухе [2]		
вещество	Нижний	Верхний	Нижний	Верхний	
Пропан	2,1	9,5	2,2	9,5	
Метанол	6,7	34,7	7,3	36	
Аммиак	15	28	16	25	
Бензол	1,3	7,9	1,4	7,1	
Метил хлорид	7	17,4	10	17,4	
Циклогексан	1,2	7,8	1,3	8	
Дициан	6	32	6,6	32	
Метиловый эфир	3,4	18,1	3,4	27	
Этилен	2,7	35	2,7	36	

Известные методы расчёта концентрационных пределов воспламенения газов и паров [3] обеспечивают среднее квадратическое отклонение результатов расчётов для нижнего предела 6-9%, для верхнего предела 13-16%, а для смесей порядка 30%.

Таким образом, для смесей концентрационные пределы более точно можно оценить по эмпирическому правилу Ле Шателье, которое справедливо как для бедных, так и для ряда богатых смесей [1].

Следовательно, для интенсификации технологических процессов желательно ближе подходить к границам опасных составов, а эти границы не достаточно точно известны.

Авторами проведены термодинамические расчёты процесса горения

горючих газов и паров в воздухе по методу минимизации термодинамических потенциалов. Исследовалось горение при постоянном давлении, решалась, так называемая HP-задача, т.е. определялся равновесный состав смеси и другие термодинамические параметры при заданных значениях энтальпии (H) и давления (P) [4].

На рис. 1 приведена характерная зависимость температуры горения пропана в воздухе от концентрации пропана в смеси, где по оси y изменение температуры в градусах (К), а по оси x безразмерная величина эквивалентного отношения α , определяемая как отношение концентрации горючего [Г] к окислителю [О] в смеси, деленное на отношение концентрации горючего [Г]_{ст} к окислителю [О]_{ст} при стехиометрическом составе смеси, т.е. ([Г]/[О])/([Г]_{ст}/[О]_{ст}).

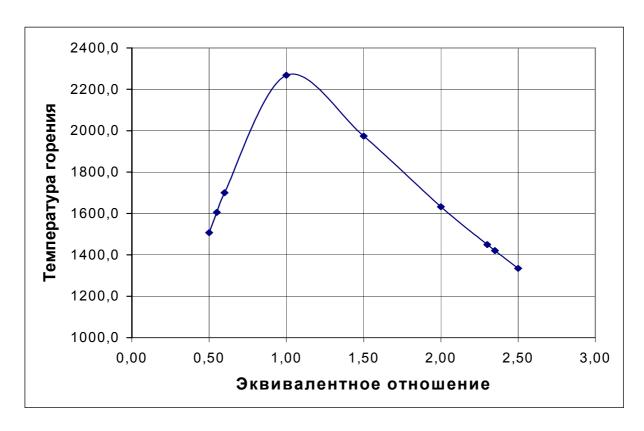


Рис. 1. Зависимость температуры горения пропана в воздухе от концентрации пропана в смеси

Из графика видно, что температура горения понижается при приближении состава смеси к концентрационным пределам.

В табл. 2 для ряда горючих приведены температуры горения в воздухе посчитанные для нижнего и верхнего концентрационного предела.

Таблица 2 Температуры горения топливо-воздушных смесей на концентрационных пределах

Горючее	Нижний предел		Верхний предел		Тинуми пр	Трору пр
	% горючего	экв.отнош.	% горючего	экв.отнош.	Тнижн.пр	Тверх.пр
Метан	5,0	0,50133	15,0	1,68070	1480,4	1774,4
Этан	3,0	0,51550	12,5	2,38112	1533,1	1395,1
Пропан	2,1	0,51073	9,5	2,49934	1528,8	1335,1
Пропилен	2,2	0,48203	11,0	2,64848	1527,2	1444,7

Как следует из результатов расчётов, усреднённая температура горения на нижнем и верхнем концентрационных пределах составляет 1500 *К* при среднем отклонении величины в 100 градусов. Такое отличие можно объяснить за счёт достаточно крутой зависимости температуры горения от концентрации горючего в смеси и погрешности в экспериментальном определении концентрационных пределов. Кроме того, следует отметить, что в реальных процессах у концентрационных пределов за счет тепловых потерь температура горения ниже, чем получаемая при термодинамических расчётах.

На основании предварительно проведённых термодинамических расчётов можно сделать вывод о возможности оценки концентрационных пределов воспламенения горючих газов и их смесей по рассчитанной температуре горения на концентрационных пределах.

Литература

- 1. Розловский А.И. Основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами. –М.: Химия, 1980.
 - 2. Les melanges explosifs. INRS. 1981.
- 3. ГОСТ 12.1.039-82. Пожарная безопасность. Методы расчёта концентрационных пределов воспламенения газов и паров.
- 4. Михалкин В.Н. Термодинамический расчёт детонации в плохо перемешанных газовых смесях // ФГВ. 1996. Т.32. №1. -С.66-70.