

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

В. М. Райкова, А. Я. Васин, А. Н. Шушпанов

ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Лабораторный практикум

Утверждено Редакционным советом
университета в качестве учебного
пособия

Москва
2018

УДК 614.838:614.841.22
ББК 66.72(2)33:31.26
Р18

Рецензенты:

Кандидат химических наук, доцент Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева

В. И. Колесов

Доктор технических наук, доцент НИТУ «МИСиС»,
заведующая кафедрой «Техносферная безопасность»

Т. И. Овчинникова

Райкова В. М.

Р18 Производственная безопасность в химической промышленности. Лабораторный практикум: учеб. пособие / В. М. Райкова, А. Я. Васин, А. Н. Шушпанов. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. – 52 с.
ISBN 978-5-7237-1650-6

Изучение пожаровзрывоопасности веществ, технологических сред, оборудования, химико-технологических процессов и химического производства в целом – одна из основных задач дисциплины «Производственная безопасность в химической промышленности». Основная цель лабораторного практикума – приобретение студентами навыков как экспериментального, так и расчетного исследования пожаровзрывоопасности веществ и технологических сред.

Предназначено для студентов 4 курса направления подготовки бакалавров 20.03.01 «Техносферная безопасность».

УДК 614.838:614.841.22
ББК 66.72(2)33:31.26

ISBN 978-5-7237-1650-6

© Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 2018
© Райкова В. М., Васин А. Я.,
Шушпанов А. Н., 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ИЗУЧЕНИЕ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТИ ВЕЩЕСТВ	5
1.1. Общие сведения о показателях пожаровзрывоопасности горючих газов, жидкостей и твердых веществ	5
1.2. Экспериментальные и расчетные методы определения показателей пожаровзрывоопасности веществ.....	18
Работа 1. Определение группы трудногорючих и горючих веществ и материалов	18
Работа 2. Определение температуры вспышки горючих жидкостей	21
Работа 3. Расчет концентрационных пределов распространения пламени смесей газов и паров с воздухом с помощью компьютерной программы HAZARD	25
2. ИЗУЧЕНИЕ БЕЗОПАСНОСТИ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	32
2.1. Общие сведения о методологии исследования экзотермических реакций	32
2.2. Экспериментальные методы изучения характеристик экзотермических реакций	42
Работа 4. Термокинетическое исследование веществ при нагревании в воздушном термостате	42
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	48
Библиографический список	49
Приложение 1	50
Приложение 2	51

ВВЕДЕНИЕ

В химическом производстве используется большое количество газообразных, жидких и твердых веществ. Эти вещества могут быть сами по себе горючими и взрывоопасными или образовывать взрывоопасные среды (смеси и соединения) в ходе технологического процесса.

Для безопасного получения, переработки, хранения и транспортировки горючих и взрывоопасных веществ необходимо располагать сведениями по показателям пожаровзрывоопасности. Эти показатели являются основой при разработке мер пожарной безопасности технологических процессов и промышленных зданий, определении категории взрывоопасности технологических объектов и выборе средств пожаротушения в случае возникновения пожаров.

Показатели пожаровзрывоопасности веществ и материалов можно определить экспериментально с использованием стандартных методик. Для прогнозирования этих показателей применяются также различные расчетные методы и компьютерные программы.

В химической промышленности обращается значительное число соединений, которые содержат в своей структуре взрывоопасные группировки (нитросоединения, пероксиды и гидропероксиды, органические азиды, эпоксисоединения и т.д.). Для обеспечения безопасности получения и применения таких веществ необходимо экспериментальное исследование закономерностей развития и интенсивности экзотермических реакций.

Настоящее пособие содержит описание лабораторных работ по определению показателей пожаровзрывоопасности горючих веществ и исследованию характеристик экзотермических процессов, протекающих при нагревании веществ, склонных к экзотермическому разложению.

1. ИЗУЧЕНИЕ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТИ ВЕЩЕСТВ

1.1. Общие сведения о показателях пожаровзрывоопасности горючих газов, жидкостей и твердых веществ

Пожарная опасность – возможность возникновения или развития пожара, заключенная в каком-либо веществе, состоянии или процессе.

Необходимым условием обеспечения пожарной безопасности на производстве является знание и правильное использование показателей пожаровзрывоопасности применяемых веществ. Число показателей, необходимых для характеристики веществ и материалов в производственных условиях, определяет разработчик системы пожаровзрывобезопасности объекта или разработчик стандарта и технических условий на вещества и материалы. В ГОСТ 12.1.044-89 [1] приведен перечень показателей, необходимых для включения в стандарты и технические условия на вещества и материалы различных видов. Знание значений показателей пожарной и взрывопожарной опасности веществ позволяет обеспечить безопасную эксплуатацию производства.

Для определения и правильного использования показателей необходимо иметь представление о агрегатном состоянии веществ и технологических сред [2].

При определении пожаровзрывоопасности веществ и материалов различают:

- газы, давление насыщенных паров которых при температуре 25 °С и давлении 101,3 кПа превышает 101,3 кПа;
- жидкости, давление насыщенных паров которых при температуре 25 °С и давлении 101,3 кПа менее 101,3 кПа (к жидкостям относят также твердые плавящиеся вещества);
- твердые вещества и материалы с температурой плавления более 50 °С и неплавящиеся;

- *пыли* – диспергированные твердые вещества и материалы с размером частиц менее 850 мкм;
- *аэрозоли* – системы, состоящие из твердых и жидких мелких частиц, размером менее 850 мкм, распыленных в газовой фазе.

Наиболее важные показатели:

- группа горючести;
- концентрационные пределы распространения пламени;
- температура вспышки;
- температура воспламенения;
- температура самовоспламенения;
- температурные пределы распространения пламени.

Группа горючести – классификационная характеристика способности веществ и материалов к горению. По горючести вещества и материалы подразделяют на три группы [1].

1) *Негорючие (несгораемые)* – вещества и материалы, не способные к горению в воздухе. Негорючие вещества могут быть пожаровзрывоопасными (например, окислители или вещества, выделяющие горючие продукты при взаимодействии с водой, кислородом воздуха или друг с другом);

2) *Трудногорючие (трудносгораемые)* – вещества и материалы, способные гореть в воздухе при взаимодействии источника зажигания, но не способные самостоятельно гореть после его удаления.

3) *Горючие (сгораемые)* – вещества и материалы, способные самовозгораться, а также возгораться при воздействии источника зажигания и самостоятельно гореть после его удаления.

Результаты оценки группы горючести следует применять:

- при классификации веществ и материалов по горючести и включать эти данные в стандарты и технические условия на вещества и материалы;

- при определении категории помещений по взрывопожарной и пожарной опасности в соответствии с требованиями норм технологического проектирования;
- при разработке мероприятий по обеспечению пожарной безопасности в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.004-89.

Сущность экспериментального метода определения группы горючести заключается в создании температурных условий, способствующих горению, и оценке поведения исследуемых веществ и материалов в этих условиях.

Определение группы негорючих твердых веществ и материалов проводится в печи трубчатого типа, внутренним диаметром 75 мм, высотой 150 мм. Для испытаний готовят пять образцов исследуемого материала диаметром 45 и высотой 50 мм. Образец опускают в печь, нагретую до 750 °С и выдерживают в течение 30 мин.

Материал относят к группе негорючих, если соблюдены следующие условия:

Среднее арифметическое изменение температуры в печи, на поверхности и внутри образца не превышает 50 °С;

Среднее арифметическое значение потери массы для пяти образцов не превышает 50 % от их среднего значения первоначальной массы после кондиционирования;

Среднее арифметическое значение продолжительности устойчивого горения пяти образцов не превышает 10 с.

Для газов и жидкостей проводится косвенное определение группы горючести по другим экспериментально определенным показателям пожаровзрывоопасности.

При наличии концентрационных пределов распространения пламени газ относится к горючим; при отсутствии концентрационных пределов распространения пламени и наличии температуры самовоспламенения газ

относят к трудногорючим; при отсутствии концентрационных пределов распространения пламени и температуры самовоспламенения газ относят к негорючим.

При наличии температуры воспламенения *жидкость* относят к горючим; при отсутствии температуры воспламенения и наличии температуры самовоспламенения жидкость относят к трудногорючим. При отсутствии температур вспышки, воспламенения, самовоспламенения, температурных и концентрационных пределов распространения пламени жидкость относят к группе негорючих.

Температура вспышки – самая низкая температура горючего вещества, при которой в условиях специальных испытаний над его поверхностью образуются пары или газы, способные вспыхивать от источника зажигания, но скорость их образования еще не достаточна для устойчивого горения. При этом сгорает только образовавшаяся паровая фаза жидкости, после чего пламя гаснет.

Температуру вспышки определяют, нагревая определенную массу вещества с заданной скоростью при периодическом зажигании выделяющихся паров и установления наличия или отсутствия вспышки.

Температура вспышки считается главной характеристикой, определяющей пожарную опасность горючих жидкостей. Она принята за основу при классификации жидкостей по степени пожароопасности, при определении категории производств по пожаровзрывоопасности, а также классов взрывоопасных и пожароопасных зон.

Сгораемые жидкости делятся на *легковоспламеняющиеся* (ЛВЖ) – с температурой вспышки в закрытом тигле менее 61 °С или в открытом тигле менее 66 °С и *горючие* (ГЖ) – с температурой вспышки в закрытом и открытом тигле выше 61 и 66 °С соответственно. *Особо опасными* называют легковоспламеняющиеся жидкости с температурой вспышки не более 28 °С (табл. 1.1.1) [3].

Таблица 1.1.1

**Классификация легковоспламеняющихся жидкостей
по температуре вспышки**

Наименование ЛВЖ	$t_{всп}$ в закрытом тигле, °С	$t_{всп}$ в открытом тигле, °С
Особо опасные	$t \leq -18$	$t \leq -13$
Постоянно опасные	$-18 < t \leq 23$	$-13 < t \leq 27$
Опасные при повышенной температуре	$23 < t \leq 61$	$27 < t \leq 66$

Температура вспышки зависит от давления насыщенного пара жидкости и, соответственно, от ее температуры кипения ($t_{кип}$). В литературе описано несколько десятков методов расчета температуры вспышки в закрытом тигле [4]. В ГОСТ 12.1.044-89 приведены три метода расчета температуры вспышки через температуру кипения.

Метод 1 – расчет по температуре кипения и вкладам структурных групп:

$$t_{всп} = -73,14 + 0,659t_{кип} + \sum a_i l_i \quad (1.1.1)$$

где l_i – число структурных групп i -го вида в молекуле, a_i – эмпирические коэффициенты, значения которых приведены в Приложении 1.

Метод 2 – расчет по температуре кипения и теплоте сгорания:

$$t_{всп} = -45,5 + 0,83t_{кип} - 0,0082\Delta H_{сг}^{\circ} \quad (1.1.2)$$

где $\Delta H_{сг}^{\circ}$ – стандартная теплота сгорания, кДж/кг.

Значения стандартной теплоты сгорания для ряда горючих и легковоспламеняющихся жидкостей можно взять из справочника [5], или рассчитать по закону Гесса.

Метод 3 – расчет по линейной зависимости температуры вспышки от температуры кипения для данного класса соединений:

$$t_{\text{всп}} = a + b \cdot t_{\text{кип}}, \quad (1.1.3)$$

где a и b – эмпирические коэффициенты для различных классов веществ, приведены в Приложении 1 вместе со средними квадратичными погрешностями расчета.

Температура воспламенения – наименьшая температура вещества, при которой в условиях специальных испытаний вещество выделяет горючие пары и газы с такой скоростью, что после их зажигания возникает устойчивое пламенное горение.

Температуру воспламенения определяют при нагревании массы вещества с заданной скоростью при периодическом зажигании выделяющихся паров и установлении факта наличия или отсутствия воспламенения.

Температура воспламенения используется:

- при определении группы горючести вещества;
- оценке пожарной опасности оборудования и технологических процессов;
- при разработке мероприятий по обеспечению пожарной безопасности.

Самовоспламенение – резкое увеличение скорости экзотермических объемных реакций, сопровождающееся пламенным горением и/или взрывом.

Температура самовоспламенения ($t_{\text{св}}$) – наименьшая температура окружающей среды, при которой в условиях специальных испытаний наблюдается самовоспламенение вещества.

Температуру самовоспламенения определяют в реакционном сосуде, вводя определенную массу вещества в нагретый объем и оценке результатов испытания. Изменяя температуру испытания, находят ее минимальное значение, при котором происходит самовоспламенение вещества.

Этот показатель применяют:

- для определения группы взрывоопасной смеси;
- при разработке соответствующих мероприятий в целях обеспечения пожаровзрывобезопасности технологических процессов;
- для выбора типа взрывозащищенного электрооборудования;
- для включения в стандарты или технические условия на вещества и материалы.

Смеси горючего с окислителем могут воспламеняться лишь в определенном диапазоне концентраций, за пределами которого невозможно стационарное распространение пламени. Эти граничные концентрации называют пределами распространения пламени (воспламенения). Различают верхний и нижний концентрационные пределы горючего в смеси, ограничивающие область взрывоопасных составов.

Согласно ГОСТ 12.1.044-89 *нижний (верхний) концентрационный предел распространения пламени* – это минимальное (максимальное) содержание горючего в смеси «горючее вещество – окислительная среда», при котором возможно распространение пламени по смеси на любое расстояние от источника зажигания. Концентрационные пределы горючих газов и паров измеряются в объемных (мольных) процентах.

Существование концентрационных пределов объясняется влиянием потерь тепла из зоны пламени, в основном, вследствие конвекции и термического излучения. Известно, что по мере понижения содержания недостающего компонента горючей смеси, а с ним и температуры горения, уменьшается нормальная скорость пламени. Скорость пламени не может быть меньше определенного критического значения. Установлено [6], что для

смесей углеродсодержащих веществ с воздухом на нижнем концентрационном пределе при атмосферном давлении критическое значение скорости горения составляет 0,03–0,04 м/с. Такое ограничение обусловлено тепловыми потерями от фронта пламени. Для медленных пламен в смесях подкритического состава роль этих тепловых потерь оказывается решающей. Они приводят к прогрессирующему охлаждению зоны реакции и прекращению распространения пламени. При определенном критическом значении тепловых потерь тепловой режим горения перестает быть стационарным, реакция тормозится и пламя затухает. Этот режим соответствует пределу распространения пламени.

Концентрационные пределы распространения пламени зависят от природы горючего вещества и коррелируют с коэффициентом избытка окислителя (α) горючей смеси [6]. Коэффициент избытка окислителя (α) представляет собой отношение содержания окислителя в смеси к содержанию, необходимому для полного окисления всего горючего. В случае системы, состоящей из элементов H, C, O, N, конечными продуктами горения являются H_2O , CO_2 и N_2 . Коэффициент избытка окислителя рассчитывается по формуле:

$$\alpha = \frac{n_O}{2n_C + n_H/2}, \quad (1.1.4)$$

где n_O , n_C , n_H – количество атомов кислорода, углерода и водорода.

С увеличением содержания горючего в смеси значение α монотонно уменьшается (рис. 1.1.1). Верхний концентрационный предел (избыток горючего) отвечает значениям α_{\min} , нижний (избыток окислителя) – значениям α_{\max} .

Средние значения α_{\max} и α_{\min} для одного класса горючих веществ примерно одинаковы. На нижнем концентрационном пределе α_{\max} для различных классов веществ (алканы, алкены, арены, спирты) меняется в пределах 1,8–2,0 (рис. 1.1.2). На верхнем концентрационном пределе для этих же классов значения α_{\min} составляют 0,3–0,4 (рис. 1.1.3).

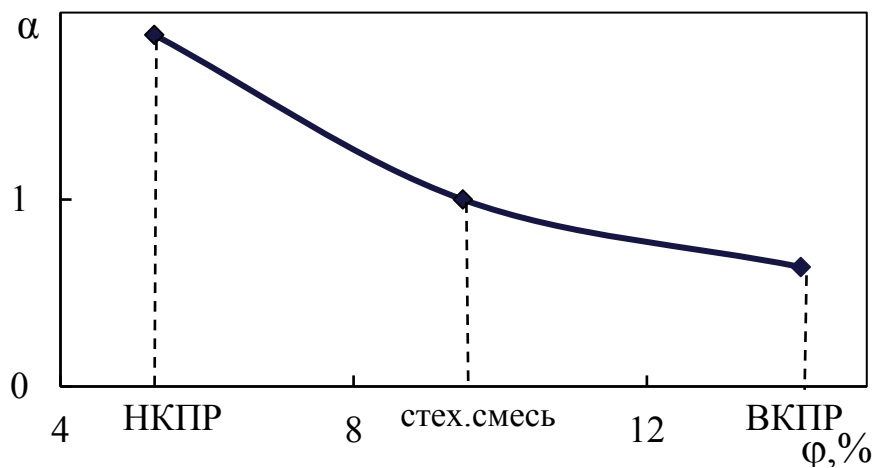


Рис. 1.1.1. Зависимость коэффициента избытка окислителя (α) от содержания метана (ϕ) в смеси с воздухом

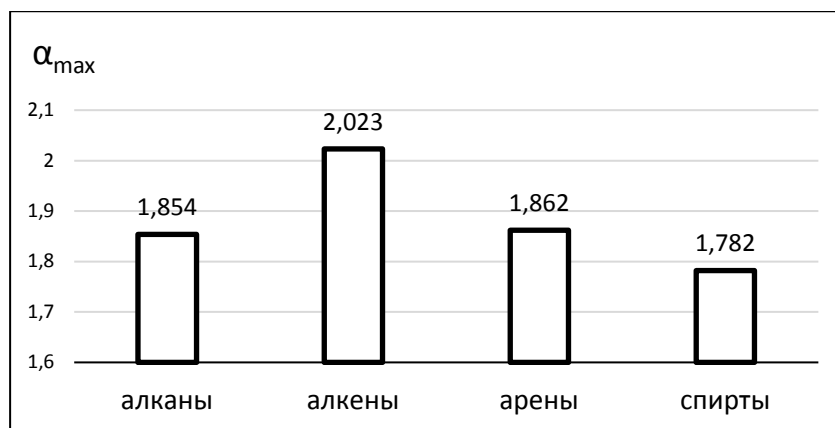


Рис. 1.1.2. Средние значения коэффициента избытка окислителя для воздушных смесей горючих различных классов на нижнем концентрационном пределе распространения пламени

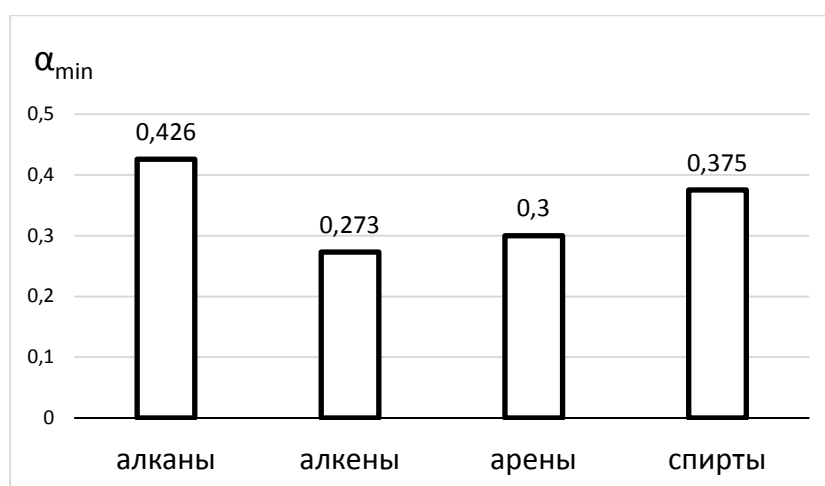


Рис. 1.1.3. Средние значения коэффициента избытка окислителя для смесей горючих различных классов с воздухом на верхнем пределе распространения пламени

Система унификации концентрационных пределов распространения пламени по коэффициенту избытка окислителя особенно полезна для определения пределов воспламенения многокомпонентных смесей.

Увеличение температуры расширяет концентрационные пределы распространения пламени. Повышение давления до 3–4 МПа практически не влияет на величину концентрационных пределов. Уменьшение давления ниже атмосферного сужает пределы. При определенном давлении достигается смыкание нижней и верхней границ области воспламенения. Ниже этого давления воспламенение в смеси любого состава невозможно.

На концентрационные пределы влияет направление распространения пламени: при распространении пламени снизу вверх область воспламенения шире, чем при распространении пламени сверху вниз или по горизонтали.

Уменьшение диаметра сосуда сужает область воспламенения. Это связано с тепловыми потерями из зоны реакции к стенкам сосуда, снижением температуры горения и скорости горения.

Различные добавки к горючей системе могут ее *флегматизировать* – уменьшать скорость пламени до такой величины, при которой смесь превращается в негорючую.

Концентрационные пределы распространения пламени существенно зависят от содержания инертных компонентов (азот, диоксид углерода, пары воды, инертные газы) в горючей смеси. Эти вещества относятся к *тепловым флегматизаторам*. Если при фиксированном соотношении содержаний горючего и окислителя в смеси возрастает концентрация инертных компонентов, температура горения понижается и уменьшается величина скорости распространения пламени, так как на нагревание дополнительных компонентов смеси продуктов сгорания затрачивается энергия химического превращения. Этим обусловлена зависимость концентрационных пределов распространения пламени от содержания инертных компонентов.

Добавление инертных компонентов сужает пределы и в конце концов делает смесь негорючей (рис. 1.1.4).

Минимальная флегматизирующая концентрация флегматизатора (МФК) – наименьшая концентрация флегматизатора в смеси с горючим и окислителем, при которой смесь становится неспособной к распространению пламени при любом соотношении горючего и окислителя [1].

Значение МФК следует применять при разработке мероприятий по обеспечению пожаровзрывобезопасности технологических процессов методом флегматизации.

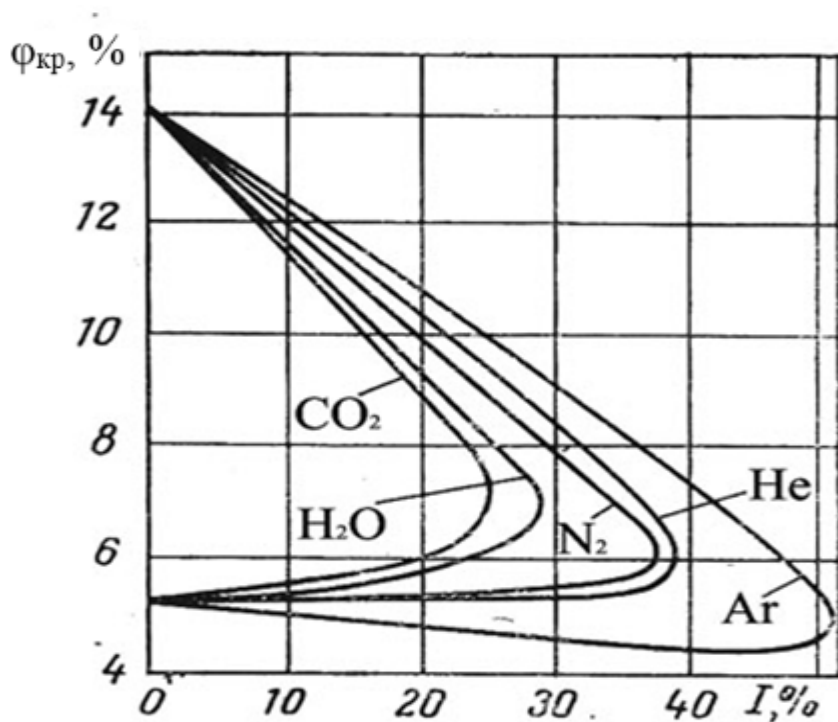


Рис. 1.1.4. Флегматизация смесей метана с воздухом различными разбавителями:
 $\Phi_{кр}$ – критическое содержание метана; I – содержание разбавителя

Химически активные флегматизаторы, замедляющие реакции горения, оказывают сильное влияние на пределы распространения пламени. Это ингибиторы горения, способные тормозить реакцию при неизменной температуре горения, благодаря чисто химическому на нее воздействию. Наиболее активны галогенопроизводные углеводородов (фреоны), которые

при небольшом содержании делают негорючими смеси оксида углерода, водорода или углеводородов с воздухом.

Концентрационные пределы распространения пламени являются важнейшей характеристикой взрывоопасности горючих газов, паров и пылей.

Значения концентрационных пределов следует применять:

- при расчете взрывобезопасных концентраций газов, паров и пылей внутри технологического оборудования, трубопроводов;
- при проектировании вентиляционных систем;
- при расчете предельно допустимых взрывобезопасных концентраций газов, паров и пылей в воздухе рабочей зоны с потенциальными источниками зажигания.

Допускается использовать экспериментальные и расчетные значения концентрационных пределов распространения пламени.

Расчет концентрационных пределов распространения пламени для горючих газов и жидкостей производится с применением методов, приведенных в [1]. Эти методы расчета применимы для индивидуальных органических веществ, состоящих из атомов С, Н, О, N, Cl (не более одного атома хлора в молекуле) и их смесей. В состав смесей могут входить водород, диоксид углерода, азот, водяной пар. Относительная средняя квадратичная погрешность расчетных значений концентрационных пределов распространения пламени не превышает 20 %.

Нижний предел (φ_n) вычисляют по формуле:

$$\varphi_n = \frac{100}{(1+h_f\Delta H_f^\circ + \sum h_j m_j + \sum h_r m_r)}, \quad (1.1.5)$$

где h_f – эмпирический параметр энтальпии образования вещества, моль/кДж; ΔH_f° – стандартная энтальпия образования вещества в газообразном состоянии при 25 °С, кДж/моль; h_j , h_r – коэффициенты, характеризующие вклад j-х атомов (С, Н, О, N, Cl) и r-структурных групп, m_j – число атомов j-го элемента, m_r – число r-структурных групп.

Расчет нижнего предела можно также проводить по формуле:

$$\varphi_{\text{H}} = \frac{100}{\sum h_s m_s}, \quad (1.1.6)$$

где h_s – коэффициент, характеризующий вклад s -структурных групп, влияющих на нижний предел, m_s – число s -структурных групп в молекуле вещества.

Значения коэффициентов h_f , h_j , h_r , h_s приведены в Приложении 2.

Верхний предел распространения пламени $\varphi_{\text{В}}$ вычисляют в зависимости от величины стехиометрического коэффициента кислорода β по формулам:

$$\varphi_{\text{В}} = \frac{100}{(\sum h_j * m_j + \sum q_s)}, \beta \leq 8 \quad (1.1.7)$$

$$\varphi_{\text{В}} = \frac{100}{(0,768 * \beta + 6,554)}, \beta > 8 \quad (1.1.8)$$

где h_j , q_s – коэффициенты, учитывающие химическое строение вещества; m_j – число связей j -го элемента.

Значения коэффициентов h_j и q_s приведены в Приложении 2.

Концентрационные пределы воспламенения L_{H} и $L_{\text{В}}$ многокомпонентных смесей горючих веществ с воздухом рассчитываются по правилу Ле Шателье:

$$L = \frac{1}{\sum (b_i \varphi_i)} \quad (1.1.9)$$

где L – предельная концентрация сложного горючего в смеси с воздухом, b_i – мольная доля каждого компонента в сложном горючем, φ_i – предельная концентрация каждого компонента в бинарной смеси с воздухом.

Результаты расчета по формуле (1.1.9) концентрационных пределов распространения пламени для бинарных смесей горючих [7] хорошо согласуются с экспериментальными данными (рис. 1.1.5).

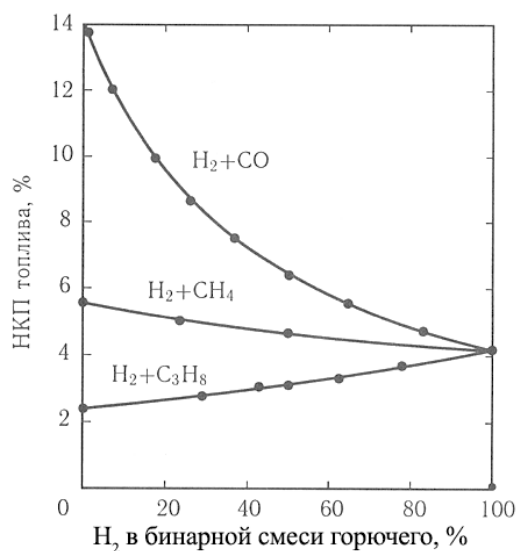


Рис. 1.1.5. Зависимости нижнего концентрационного предела распространения пламени L_n в воздухе от содержания водорода в смесях с оксидом углерода, метаном и пропаном: точки – экспериментальные данные; кривые – результаты расчета по формуле (1.1.9)

1.2. Экспериментальные и расчетные методы определения показателей пожаровзрывоопасности веществ

Работа 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУППЫ ТРУДНОГОРЮЧИХ И ГОРЮЧИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Цель работы: ознакомление с установками и методами определения группы горючести веществ и материалов.

Экспериментальное определение группы трудногорючих и горючих твердых веществ и материалов проводится на стандартной аттестованной установке ОТМ, в соответствии с ГОСТ 12.1.044-89.

Прибор ОТМ состоит из керамической реакционной камеры прямоугольной формы высотой 295 мм и имеющей в сечении квадрат со стороной 90 мм; газовой горелки; механизма ввода образца с держателем; зонтика с рукояткой, установленного соосно на верхнюю кромку реакционной камеры и смотрового зеркала для наблюдения за образцом в реакционной камере.

Для испытаний готовят три образца материала длиной 60 мм, высотой 150 мм и фактической толщиной, но не более 30 мм. Для сыпучих веществ готовят три корзиночки прямоугольной формы длиной 60 мм, шириной 10

мм, высотой 150 мм, в которые помещают 90 см³ вещества. Корзиночки изготовлены из металлической сетки с размером ячеек 1,0 мм.

Включают прибор КСП-4 для регистрации температуры, зажигают газовую горелку и регулируют расход газа так, чтобы температура газообразных продуктов горения на выходе из камеры составляла 200 °С. После этого в камеру вводят образец, затем испытывают его в течение 3 мин. В процессе испытаний фиксируется максимальная температура газообразных продуктов горения вещества. После испытаний остывший образец извлекают из камеры и взвешивают.

Максимальное приращение температуры Δt_{\max} вычисляют по формуле:

$$\Delta t_{\max} = t_{\max} - t_0, \quad (1.2.1)$$

где t_{\max} – максимальная температура газообразных продуктов горения исследуемого материала, °С; t_0 – начальная температура испытания – 200 °С.

Потерю массы образца Δm в процентах рассчитывают:

$$\Delta m = \frac{m_n - m_k}{m_n} \cdot 100, \quad (1.2.2)$$

где m_n и m_k – массы образца до и после испытания, г.

По значению максимального приращения температуры Δt_{\max} и потере массы Δm материалы классифицируют:

трудногорючие: $\Delta t_{\max} < 60$ °С и $\Delta m < 60$ %;

горючие: $\Delta t_{\max} \geq 60$ °С и $\Delta m \geq 60$ %.

Горючие материалы подразделяют в зависимости от времени τ достижения t_{\max} на:

трудновоспламеняемые: $\tau > 4$ мин;

средней воспламеняемости: $0,5 \leq \tau \leq 4$ мин;

легковоспламеняемые : $\tau < 0,5$ мин.

Задание:

Экспериментально определить группу трудногорючих и горючих твердых веществ и материалов. Условия в помещении и результаты испытаний занести в протокол.

Протокол экспериментального определения группы трудногорючих и горючих твердых веществ и материалов

Дата _____ Наименование, состав и
Условия в помещении: физико-химические свойства
температура, °С _____ или указание НТД на
атмосферное давление, кПа _____ материал
относительная влажность, % _____

Характеристика измерительных приборов:

Номер образца для испытания	Температура реакционной камеры до введения образца, °С	Максимальная температура газообразных продуктов горения, °С	Время достижения максимальной температуры, с	Масса образца, г		Потеря массы образца, %
				до испытания	после испытания	

Выводы

В выводах указать установленную группу горючести исследованного материала.

Контрольные вопросы

1. Что такое группа горючести вещества?
2. Где применяются результаты оценки группы горючести?
3. Назовите основные группы горючести веществ и дайте им определения.
4. Расскажите порядок определения группы негорючих веществ и материалов.
5. По каким параметрам, в соответствии с методикой определения группы горючести веществ и материалов, их классифицируют на трудногорючие и горючие?
6. Как определяется группа горючести у жидкостей и газов?
7. Устройство прибора ОТМ и принцип его работы.

Работа 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ВСПЫШКИ ГОРЮЧИХ ЖИДКОСТЕЙ

Цель работы: определение температуры вспышки горючих жидкостей, классификация их по степени пожароопасности, расчет температуры вспышки горючих жидкостей с применением стандартных методик.

Экспериментальная часть

Сущность экспериментального метода определения температуры вспышки заключается в нагревании определенной массы вещества с заданной скоростью, периодическом зажигании выделяющихся паров и визуальной оценке результатов зажигания.

Определение температуры вспышки горючих жидкостей осуществляется с помощью прибора ТВ-1 в закрытом тигле по методике ГОСТ 12.1.044-89 (п. 4.4). Прибор для определения температуры вспышки установлен в вытяжном шкафу.

Порядок выполнения работы

Для проведения испытаний выдается жидкость, проверенная на соответствие паспортным данным по внешнему виду, плотности, коэффициенту рефракции и температуре кипения. Образец исследуемой жидкости наливают в тигель до отметки. Тигель закрывают крышкой и устанавливают в нагревательную ванну прибора. В гнездо на крышке тигля устанавливают термометр, выбранный в соответствии с температурой кипения исследуемой жидкости. Подключают к электропитанию нагревательную ванну и перемешивающее устройство. Зажигают газовую горелку прибора и регулируют пламя таким образом, чтобы оно имело форму шара диаметром от 3 до 4 мм. Нагревают образец исследуемой жидкости со скоростью от 1 до 2 °С в минуту, что обеспечивается регулятором скорости нагрева и контролируется по секундомеру.

Образец жидкости, имеющий температуру вспышки ниже 50 °С, охлаждают до температуры, которая не менее, чем на 17 °С ниже предполагаемой температуры вспышки.

Образцы вязких жидкостей перед испытанием нагревают до достаточной текучести. Через каждые 1–2 °С повышения температуры проводят испытание на вспышку. В момент испытания на вспышку перемешивание прекращают. Поворотом пружинного механизма открывают заслонку и опускают пламя внутрь тигля до 1 с. Если при этом произошла вспышка паров исследуемой жидкости, то нагревание образца прекращают и показания термометра в момент появления вспышки принимают за температуру вспышки. Если вспышка не произошла, то заслонку и газовую горелку возвращают в исходное положение. Включают мешалку и продолжают нагревать образец. Периодически опускают пламя газовой горелки внутрь тигля до получения вспышки.

Испытание на вспышку проводят при повышении температуры на каждый 1 °С для жидкостей с температурой вспышки до 104 °С и на каждые 2 °С для жидкостей с температурой вспышки свыше 104 °С.

За температуру вспышки каждого определения принимают показания термометра при появлении пламени над частью или всей поверхностью образца. Вспышку паров исследуемой жидкости над поверхностью крышки тигля не учитывают. Испытание на вспышку (в случае ее отсутствия) прекращают при достижении температуры кипения исследуемой жидкости.

За температуру вспышки исследуемой жидкости принимают среднее арифметическое трех определений серии основных испытаний с поправкой на атмосферное давление.

Поправку рассчитывают по формуле:

$$\Delta t = 0,27 (1013 - P_a), \quad (1.2.3)$$

где P_a – фактическое атмосферное давление, кПа.

Разность двух последовательных результатов, полученных одним и тем же оператором при постоянных условиях испытаний с вероятностью 0,95, не должна быть более 3 °С для температуры вспышки до 104 °С и 6 °С для температуры вспышки свыше 104 °С при условии, что случайные погрешности преобладают над не исключенными систематическими.

Задание

Рассчитать и экспериментально определить температуру вспышки жидкости. Условия и результаты испытаний занести в протокол.

Протокол определения t вспышки жидкостей в закрытом тигле

Наименование, состав и физ-хим. свойства жидкости	Условия испытаний (атм. давление, кПа; скорость нагрева образца, °С/мин)	Температура испытания, °С	Результат испытания (да, нет)	Температура вспышки, °С	Характеристика жидкости (ЛВЖ, ГЖ)
Уайт-спирит					
Бензин					

Выводы

В выводах указать температуру вспышки паров и характер горючей жидкости по степени пожароопасности – ЛВЖ или ГЖ.

Контрольные вопросы

1. Какие параметры определяют пожаровзрывоопасные свойства жидкостей?
2. Какая характеристика пожаровзрывоопасности сгораемых жидкостей является основной? Где ее используют?
3. Что такое температура вспышки?
4. Что такое температура самовоспламенения?
5. Что такое температура воспламенения?
6. Чем отличается вспышка сгораемой жидкости от ее горения? Какую опасность представляет вспышка сгораемой жидкости?
7. При какой температуре происходит резкое ускорение экзотермических реакций в веществе, заканчивающееся пламенным горением?
8. На какие классы подразделяются ЛВЖ?
9. Какие исходные данные необходимы для расчета температуры вспышки горючей жидкости?
10. Какова точность предварительного расчета температуры вспышки горючей жидкости?
11. Сколько серий испытаний необходимо провести при установлении температуры вспышки жидкости с необходимой точностью?
12. Порядок определения температуры вспышки с помощью прибора ТВ-1.
13. С какой скоростью нагрева проводят испытание на вспышку на приборе ТВ-1? Как Вы думаете, почему?
14. Когда прекращают испытание жидкости на вспышку в случае ее отсутствия?
15. Какие характеристики сгораемых жидкостей необходимы для определения категории помещения по пожаровзрывоопасности?

Работа 3. РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ПРЕДЕЛОВ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ СМЕСЕЙ ГАЗОВ И ПАРОВ С ВОЗДУХОМ ПРИ ПОМОЩИ КОМПЬЮТЕРНОЙ ПРОГРАММЫ HAZARD

Комплекс компьютерных программ HAZARD разработан [8] для расчета параметров взрывоопасности смесей горючих газов и паров с воздухом.

Комплекс HAZARD включает Базу данных и четыре расчетных модуля (рис. 1.2.1):

1. Расчет концентрационных пределов распространения пламени смесей индивидуальных и многокомпонентных горючих с воздухом;
2. Расчет состава многокомпонентной смеси в массовых процентах;
3. Расчет энтальпии сгорания заданного объема горючего в воздухе;
4. Расчет параметров горения и взрыва.

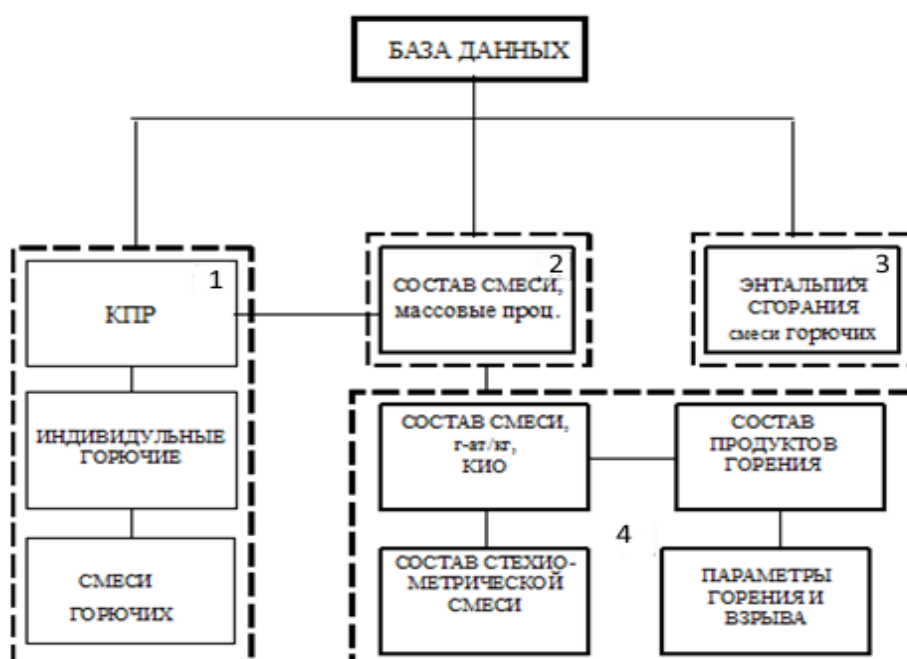


Рис. 1.2.1. Структура программного комплекса HAZARD

При использовании программного комплекса HAZARD отсутствует необходимость вводить элементный состав воздуха и его содержание в смеси. В этом его основное преимущество по сравнению с другими

компьютерными программами, предназначенными для расчета параметров горения и взрыва взрывоопасных систем.

Все расчетные модули работают независимо друг от друга.

База данных содержит основные характеристики веществ: брутто-формулу, молекулярную массу (г/моль), энтальпию образования ΔH_f^0 (ккал/моль и кДж/кг). Кроме того, в ней собраны показатели пожаровзрывоопасности смесей горючих газов и паров с воздухом: нижний (НКПР) и верхний (ВКПР) концентрационные пределы распространения пламени (в объемных и массовых процентах), коэффициент избытка окислителя (КИО) и температура горения при $p=1$ атм (T_p) смесей предельного состава и содержание горючего в смеси стехиометрического состава.

В первом модуле проводится расчет концентрационных пределов распространения пламени индивидуальных и сложных горючих, состоящих из атомов С, Н, О, N, Cl с воздухом. Этот расчет базируется на элементном составе и структуре вещества. Расчетные уравнения приведены в ГОСТе 12.1.044-89. Нижний концентрационный предел (НКПР) рассчитывается двумя методами. В первом методе используются вклады различных атомов и энтальпия образования вещества (уравнение (1.1.5)), во втором – вклады структурных связей (уравнение ((1.1.6)). Верхний концентрационный предел (ВКПР) вычисляется в зависимости от величины стехиометрического коэффициента кислорода β с учетом вкладов, учитывающих химическую структуру вещества (уравнения (1.1.7) и (1.1.8)). Пределы воспламенения (НКПР и ВКПР) многокомпонентных смесей горючих веществ (до пяти) с воздухом рассчитываются по правилу Ле Шателье (уравнение (1.1.9)).

Во втором модуле проводится пересчет состава многокомпонентной смеси из объемных процентов в массовые. Максимальное число

компонентов – пять, не считая воздуха. Компонентами могут быть горючие, окислители, инертные вещества.

Третий модуль предназначен для расчета энтальпии сгорания (МДж) смеси горючих веществ (до пяти), состоящих из атомов С, Н, О, N, в атмосфере воздуха. Исходные данные для расчета: элементный состав, энтальпия образования и объем (м^3) каждого горючего.

Четвертый модуль расчета параметров горения и взрыва состоит из четырех блоков. В первом блоке проводится расчет элементного состава смеси г-ат/кг, и коэффициента избытка окислителя горючей смеси, во втором и третьем блоках рассчитывают состав продуктов и параметры горения и взрыва (температура, теплота, теплоемкость), в четвертом блоке определяется состав стехиометрической смеси.

Расчет параметров горения и взрыва проводится в предположении адиабатичности системы, существования термодинамического равновесия и применимости уравнения состояния идеального газа. Состав продуктов определяется коэффициентом избытка окислителя:

- 1) КИО >1 продукты горения содержат CO_2 , H_2O , N_2 и O_2 ;
- 2) КИО <1 и $[\text{O}] > [\text{C}]$, расчет состава продуктов горения проводится с учетом равновесия реакции водяного газа: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$;
- 3) КИО <1 и $[\text{O}] < [\text{C}]$, продуктами горения являются N_2 , H_2 , CO и $\text{C}_{\text{тв}}$.

Цель работы:

Освоение расчетных стандартных методов расчета концентрационных пределов распространения пламени горючих газов и жидкостей с применением компьютерной программы HAZARD.

Задание:

С помощью компьютерной программы HAZARD рассчитать нижний и верхний концентрационные пределы распространения пламени двух горючих веществ (газы или жидкости) и их смеси.

Порядок выполнения работы:

- 1) Сбор исходных данных для выполнения расчета: число г-атомов каждого элемента (С, Н, О, N) в молекуле, молярная масса, энтальпия образования вещества приведены в Базе данных программы HAZARD, число связей каждого вида (см. Приложение 2).
- 2) Расчет нижнего и верхнего концентрационных пределов для индивидуальных горючих выполняются в блоке «Пределы воспламенения» на вкладках НКПВ1, НКПВ2, ВКПВ. Расчет концентрационных пределов распространения пламени смеси горючих выполняют также в блоке «Пределы воспламенения». На вкладке СМЕСЬ вводят содержание каждого горючего (об. %) в исходной смеси и значения НКПР и ВКПР каждого горючего вещества.

Примеры вариантов заданий приведены в табл. 1.2.2.

Исходные данные и результаты расчета заносятся в протокол.

Таблица 1.2.2

Варианты заданий к работе 3

Вариант	Состав горючей смеси	Содержание, об. %
Образец	Бутан/пропан	60/40
1	Гексан/циклогексан	40/60
2	Бутан/изопентан	60/40
3	Бензол/толуол	60/40
4	Этан/этилен	20/80
5	Метан/ацетилен	30/70
6	Пропан/пропилен	40/60
7	Бутан/бутилен	30/70
8	Этилен/танол	80/20
9	Метан/этилен	30/70
10	Ацетон/изопропанол	40/60
11	Ацетальдегид/ацетон	20/80
12	Виниловый эфир/этилен	80/20

Вариант	Состав горючей смеси	Содержание, об. %
13	Метанол/метил-этил.эфир	70/30
14	Гексан/гептан	50/50
15	Этан/пропан	30/70
16	Бутилен/бутанол	50/50
17	Этанол/пропанол	35/65

Протокол

Дата _____

ФИО студента _____

Вариант № _____

Исходные данные для расчета						
Горючее	Содержание, об. %	Состав, г-ат/моль			M _в , г/моль	ΔH ^о _f , ккал/моль
		С	Н	О		
Бутан	60	4	10		50,06	
Пропан	40	3	8		44,096	

Результаты расчета						
Горючее	Содержание, об. %	НКПР			ВКПР	
		Опыт	Расчет1	Расчет2	Опыт	Расчет
Бутан	60	1,8			9,1	
Пропан	40	2,3			9,4	
Смесь						

Выводы

В выводах надо дать оценку точности методов расчета НКПР и ВКПР в сравнении с экспериментальными данными.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение нижнему и верхнему концентрационным пределам распространения пламени.
2. Где применяются концентрационные пределы распространения пламени?
3. Каким образом влияет температура на концентрационные пределы распространения пламени горючих газов и жидкостей?
4. Каким образом влияет давление на концентрационные пределы распространения пламени горючих газов и паров?
5. Почему нижний концентрационный предел распространения пламени не может быть равен нулю?
6. Какие смеси (по составу) горючих газов и жидкостей с воздухом можно отнести к категориям пожаровзрывобезопасных?
7. Как коэффициент избытка окислителя зависит от состава смеси горючих веществ с воздухом. Как этот показатель связан с концентрационными пределами распространения пламени?
8. Что такое флегматизатор горения? На какие классы делятся флегматизаторы горения?
9. Расположите вещества (азот, диоксид углерода, пары воды, аргон) в порядке возрастания их флегматизирующей способности.
10. Дайте определение минимальной флегматизирующей концентрации флегматизатора. С какой целью этот показатель используется?
11. Какие методы расчета нижнего концентрационного предела распространения горючих газов и паров Вы знаете? Какие характеристики горючего надо знать для выполнения расчетов
12. Какой метод расчета верхнего концентрационного предела распространения горючих газов и паров Вы знаете?

13. По какому уравнению можно рассчитать концентрационные пределы распространения пламени для смеси многокомпонентного горючего?
14. Дайте общую характеристику компьютерной программе HAZARD.
15. Перечислите основные блоки программы HAZARD и их назначение.

2. ИЗУЧЕНИЕ БЕЗОПАСНОСТИ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

2.1. Общие сведения о методологии исследования экзотермических реакций

Исследование закономерностей развития и интенсивности экзотермических реакций имеет большое практическое значение при решении вопросов обеспечения пожаровзрывобезопасности веществ, материалов и технологических процессов. При проведении исследований необходимо иметь две базы данных: характеристики технологической среды (и протекающих в ней реакций) и технологические параметры процесса.

К основным характеристикам технологической среды относятся взаимная растворимость веществ, плотность и теплоемкость реакционной смеси, а также параметры теплоотвода системы.

Основные характеристики экзотермических реакций – скорость реакции, ее температурная зависимость, теплота реакции, скорость тепловыделения, температура начала разложения вещества, адиабатический период индукции и т.д.

Все методы изучения экзотермических реакций по условиям теплообмена с окружающей средой можно разделить на три группы: изотермические, адиабатические и неизотермические.

Изотермические методы

С помощью классических методов изотермической кинетики можно определить скорость реакции, измеряя изменение концентрации исходного вещества или конечного продукта во времени. Действительный порядок реакции зависит от суммарной концентрации и от соотношения концентраций компонентов. Поэтому необходимо проводить измерения с различными начальными концентрациями и отношениями концентраций.

При исследованиях в изотермических условиях можно установить, действительно ли вещество термически устойчиво при эксплуатационных режимах, то есть при рабочих температурах и временах. Кроме того, может быть получена информация о процессе его разложения. При изучении термического разложения вещества часто пользуются манометрическим методом, в котором скорость реакции измеряют по скорости газовой выделению.

Кинетическое уравнение скорости реакции является основным результатом для оценки опасности экзотермической реакции. Поэтому измерения скорости реакции необходимо проводить при нескольких температурах, чтобы определить температурную зависимость скорости реакции.

Для реакции первого порядка кинетическое уравнение скорости реакции имеет следующий вид:

$$W = c \cdot k = c \cdot V \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right), \quad (2.1.1)$$

где c – концентрация реагента в смеси моль/м³; k – константа скорости реакции, с⁻¹, E_a – энергия активации, Дж/моль; V – предэкспоненциальный множитель, с⁻¹; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

При достаточно большом количестве опытов при нескольких температурах и различных временах пребывания, может быть построена кинетическая модель разложения вещества. Кинетические параметры могут использоваться для того, чтобы рассчитать скорость реакции в адиабатических условиях или в условиях заданного теплоотвода.

Скорость роста температуры экзотермических реакций

Для аппарата идеального смешения с конвективным теплообменом с окружающей средой через стенку, в котором протекает несколько экзотермических реакций, уравнение теплового баланса в дифференциальной форме имеет вид:

$$\rho \cdot C_p \frac{dT}{d\tau} = \sum_{i=1}^{i=n} W_i Q_{ri} - \frac{\alpha_t}{V} \cdot (T - T_0), \quad (2.1.2)$$

где ρ – плотность реакционной смеси, кг/м³; C_p – теплоемкость реакционной смеси, Дж/(кг·К); W_i – скорость реакции, моль/(м³·с); Q_{ri} – теплота реакции, Дж/моль; V – объем реактора, м³; F – площадь поверхности теплообмена, м²; α_t – коэффициент теплоотвода, Вт/(м²·К); T – температура смеси, К; T_0 – температура окружающей среды, К.

Уравнение (2.1.2) позволяет рассчитывать подъем температуры за счет тепловыделения экзотермических реакций, если известны кинетические параметры этих реакций, их энтальпии и характеристики теплоотвода. Если в реакторе протекает только одна экзотермическая реакция первого порядка (уравнение (2.1.1)), то скорость роста температуры в системе определяется уравнением:

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{c \cdot V \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot Q_r}{\rho \cdot C_p} - \frac{\alpha_t \cdot F}{V \cdot \rho \cdot C_p} \cdot (T - T_0) \quad (2.1.3)$$

Адиабатические испытания

В адиабатическом реакторе полностью отсутствует теплообмен с окружающей средой. Все тепло реакции как бы аккумулируется самим реакционным объемом. В таком реакторе наблюдается наибольший перепад температур реагирующих веществ на входе и выходе из аппарата. Для экзотермических процессов он возрастает, для эндотермических – убывает.

Адиабатические испытания проводятся, чтобы получить информацию об изменении температуры или давления в образце во времени. Измерения могут проводиться в открытых и закрытых системах.

Первичными измерениями являются зависимости температуры и давления от времени. По этим зависимостям можно определить скорость роста температуры, скорость тепловыделения, и скорость подъема давления, чтобы оценить путь реакции в адиабатических условиях. Другие

параметры, которые могут быть получены с помощью данного метода – это адиабатический период индукции как функция температуры, и температура, при которой время индукции превышает заданную величину, эффективные значения кинетических параметров реакции и теплота реакции.

Адиабатический период индукции τ_{ad} определяется временем подъема температуры до достижения максимума скорости. Период индукции разложения вещества – наиболее важный результат адиабатических испытаний. Его можно использовать непосредственно для того, чтобы определять граничные условия для безопасной работы. Если для разложения вещества применима теория теплового взрыва, то граничные условия возникновения теплового взрыва могут быть определены с помощью адиабатического периода индукции и его температурной зависимости.

При термическом разложении индивидуальных веществ обычно применяют уравнение для реакции первого порядка:

$$\tau_{ad} = \frac{C_v R T_0^2}{Q_r E_a B} \exp\left(\frac{E_a}{R T_0}\right), \quad (2.1.4)$$

где τ_{ad} – адиабатический период индукции, с; C_v – теплоемкость вещества при $v=\text{const}$, кДж/(кг·К).

Формула (2.1.4) позволяет рассчитывать зависимость периода индукции от температуры (рис. 2.1.1) для того или иного вещества, при быстром (адиабатическом) разогреве.

Скорость тепловыделения (q) получают путем дифференцирования зависимости температуры от времени $T(\tau)$ и расчета по формуле:

$$q = m C_p \frac{dT}{d\tau}, \quad (2.1.5)$$

где m – масса образца, кг.

Достоверные значения $dT/d\tau$ обычно получают в случае быстрого роста температуры. При медленном увеличении температуры часто

наблюдаются колебания измерений. В ряде методов скорость тепловыделения измеряется непосредственно в опыте. Нужно учитывать, однако, что скорость тепловыделения зависит как от температуры, так и от степени превращения. Большинство реакций разложения проходят автокаталитически, это может значительно интенсифицировать реакцию. Поэтому адиабатические испытания необходимо проводить при нескольких начальных температурах.

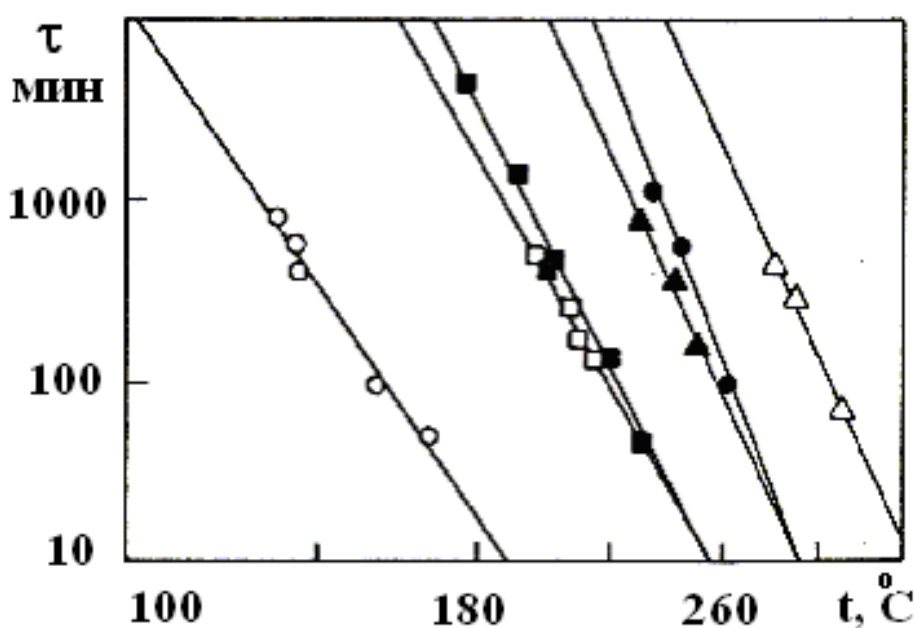


Рис. 2.1.1. Зависимость адиабатического периода индукции от температуры для различных нитропроизводных бензола.

Δ – 2-хлорнитробензол; ■ – 2-нитробензойная кислота; ● – 2-нитротолуол;
□ – 2-нитрофенол; ▲ – 2-нитроанилин; ○ – 2-нитробензальдегид

Исследования в неизотермических условиях

Маломасштабные испытания (навеска образца в мг) проводятся с применением дифференциального термического анализа (ДТА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследования проводятся при нагревании образца и эталонного материала. Тепловое напряжение создается в печи с управляемой температурой или согласно температурной программе. В зависимости от цели изучения, измерения

проводят в открытой системе на воздухе или в инертном газе, или в закрытой системе под давлением, воспроизведенным самим образцом, или при повышенном давлении.

Запрограммированные температурные испытания дают температурный диапазон, в котором можно измерить тепловые эффекты. Также фиксируется температура, при которой появляется экзотермический (или эндотермический) эффект. Результаты измерения зависят от выбранной скорости нагревания и от чувствительности используемых измерительных приборов. Поэтому желательно, чтобы скорость нагревания была не выше 10 град/мин.

Интегрирование измеренных кривых температура – время дает приблизительную оценку теплоты реакции. Кроме того, могут быть получены данные по скорости тепловыделения. При определении скорости тепловыделения необходимо более медленное нагревание. Эти измерения не являются адиабатическими, и измеренные скорости тепловыделения могут быть ниже, чем те, которые возможны в практических ситуациях. Чтобы получить сопоставимые и стандартизированные результаты, измерения теплоты реакции должны базироваться на изменении массы образца.

Метод ДСК основан на одновременном нагревании (или охлаждении) образца и эталона с заданной скоростью при сохранении их температур одинаковыми и измерении компенсирующего теплового потока, поддерживающего температуру образца в пределах заданной программы. Экспериментальные кривые ДСК представляют собой зависимости теплового потока (в мДж/с) от температуры (в изотермических опытах – от времени). Измерение температуры в этом методе используется для регулирования компенсирующего теплового потока, прямо пропорционального изменению внутренней энергии (энтальпии) образца.

Площадь под кривой теплового потока дает величину теплового эффекта процесса, протекающего при нагревании образца, и выражается в Дж/К.

Большую роль в оценке степени опасности экзотермических реакционных процессов играет теплота разложения исходного вещества или конечного продукта. Если удельная (отнесенная к общей реакционной массе) теплота отдельной стадии разложения меньше 100–200 Дж/г, которая более или менее соответствует адиабатическому разогреву $\Delta T_{ad} = 50\text{--}100\text{ К}$, то эффект разложения, как правило, не расценивается как критический. Если теплота разложения больше 100–200 Дж/г, то необходимо рассмотреть все процессы, протекающие параллельно (например, эндотермические эффекты) и теплоотвод, которые могут уменьшать эффект тепловыделения. Сказанное относится к органическим веществам. Для неорганических веществ, имеющих более низкую удельную теплоемкость, в качестве предела должны использоваться более низкие теплоты разложения. В случае водосодержащих смесей, наоборот, надо применять более высокие энергии разложения. В ряде случаев, когда эндотермический эффект возникает непосредственно перед экзотермическим, равновесие может быть нарушено.

В настоящее время для измерения тепловых эффектов в небольших образцах веществ или их смесей (масса в мг) в широком температурном диапазоне применяются метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Изучение проводится при сравнении нагревания образца и эталонного материала. Тепловой поток создается в печи с управляемой температурой или согласно температурной программе. Измерение температуры в этом методе используется для регулирования компенсирующего теплового потока, прямо пропорционального изменению внутренней энергии (энтальпии) образца. Площадь под кривой теплового потока дает величину теплового эффекта процесса (ΔH , Дж/г), протекающего при нагревании образца.

Основное достоинство метода ДСК состоит в высокой точности измерения тепловых эффектов превращения веществ и их смесей, но он не позволяет проводить изучение процесса разложения веществ и реакционных смесей, сопровождающегося сильными экзотермическими эффектами. Для таких исследований применяются другие методы: измерение температуры и задержки вспышки конденсированных веществ, термокинетические методы и др.

Термокинетические методы

В основе этих методов лежит изучение кинетики реакции по тепловыделению. Они обладают рядом преимуществ по сравнению с другими методами исследования экзотермических реакций. Эти методы имеют высокую чувствительность, применимы к любым жидким фазам независимо от их свойств, а главное, по результатам опыта можно получать информацию одновременно как кинетического, так и термохимического характера.

Конструкция термокинетической установки определяется характером изучаемого процесса и интервалом изменения температуры в опыте. Исследования образцов массой 0,1–10 г проводят в открытых стеклянных трубках при нагревании в воздушном термостате. Изучение реакционных смесей массой 100 г и более проводят в термокинетических реакторах различной конструкции.

Метод исследования образцов при нагревании в воздушном термостате позволяет измерять рост температуры образца во времени при различной скорости нагревания, визуально проследить поведение исследуемого вещества и определять условия возникновения теплового взрыва.

Следует отметить, что с помощью данного метода можно изучать вещества и смеси с различным характером разложения от достаточного «мягкого» до теплового взрыва. Не допускается проведение опытов с

веществами, относящимися к классу инициирующих взрывчатых веществ, а также с веществами, склонными к переходу горения в детонацию, что может привести к разрушению стеклянного прибора.

В отсутствие информации о взрывоопасности изучаемых веществ или смесей этот метод обычно используется в качестве первого этапа исследования, чтобы получить предварительную информацию о начальной температуре и характере разложения образцов. На основании полученных данных определяются условия проведения опытов с помощью других экспериментальных методов (ДСК, измерение температуры и задержки вспышки).

Реакторы-калориметры позволяют измерять скорость тепловыделения химических и физико-химических процессов в жидких реакционных системах. Они используются для исследования кинетики реакций, определения энтальпий реакций, растворения, кристаллизации и оценки безопасности в условиях периодического, полупериодического и установившегося процессов. Измерения могут выполняться непрерывно как в изотермических, так и в неизотермических условиях с использованием большого количества реакционной смеси, при значительных изменениях консистенции или объема смеси во время реакции, а также в условиях близких к эксплуатационным.

Термокинетические реакторы (ТКР) могут иметь различные конструкции. В ряде конструкций реактор и промежуточный термостат полностью закрыты основным термостатом, чтобы обеспечивать высокую точность измерений, но в этом случае невозможно проводить наблюдения за процессами, протекающими внутри реактора (изменение цвета вещества, осаждение вещества на стенках реактора, вспенивание и т.д.), которые дают исследователям много информации. В других конструкциях реактор окружен частью промежуточного термостата, рубашка которого сделана из стекла. Главным недостатком многих термокинетических реакторов

является сложный расчет теплового баланса, который должен учитывать тепловые мощности нагревателя, промежуточного термостата самого реактора и мощность двигателя мешалки.

Для исследования экзотермических процессов, протекающих при нитровании органических веществ [9, 10], был разработан специальный стеклянный термокинетический реактор (рис. 2.1.2), снабженный системой термодатчиков для измерения температуры. Данный метод имеет целый ряд преимуществ по сравнению с другими аналогичными: широкий диапазон изменения и высокая точность измерения коэффициента теплоотдачи в условиях проведения опытов, возможность отдельной дозировки компонентов реакционной смеси, наблюдение за протеканием процесса, проведение отбора проб в ходе опыта и определения концентраций реагентов и продуктов реакции аналитическими методами. С помощью этого метода можно изучать влияние начальной температуры, состава реакционной смеси и условий теплоотвода на рост температуры реакционной смеси во времени.

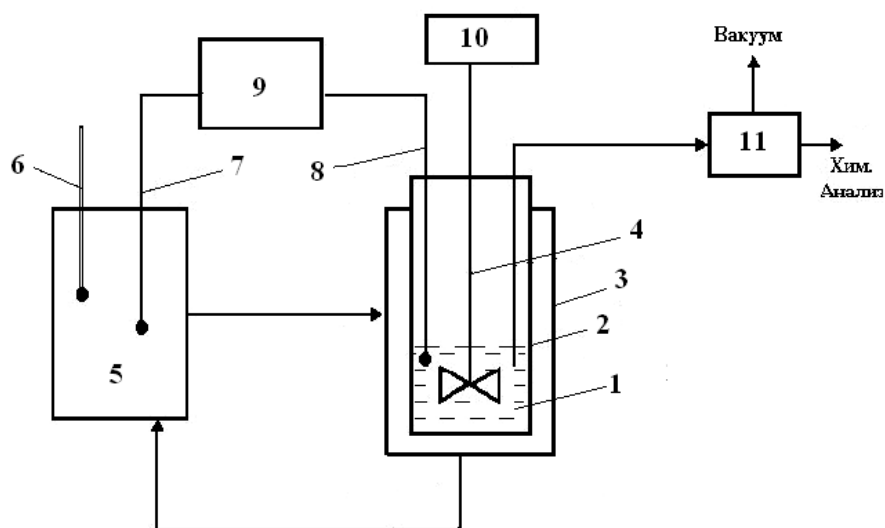


Рис. 2.1.2. Схема установки измерения температуры реакционной смеси в термокинетическом реакторе:
1 – реакционная смесь; 2 – реактор; 3 – термостат; 4 – мешалка; 5 – нагреватель-термостат; 6 – контактный термометр; 7 – компенсирующая термопара; 8 – измерительная термопара; 9 – блок регистрации температуры; 10 – частотомер для измерения скорости вращения мешалки; 11 – вакуумный пробоотборник

По максимальному значению температуры в опыте t_m можно рассчитать суммарное тепловыделение Q_{ex} за счет экзотермических реакций, протекающих в реакторе согласно уравнению теплового баланса:

$$Q_{ex} = \bar{c}_p m (t_m - t_0) - \alpha_t \bar{\rho} F \int_0^{t_m} t dt, \quad (2.1.6)$$

где $\bar{c}_p, \bar{\rho}$ – средние значения теплоемкости и плотности смеси в интервале изменения температуры от начальной t_0 до максимальной t_m температуры; m – масса смеси; α_t – коэффициент теплопередачи; F – площадь поверхности теплообмена.

2.2. Экспериментальные методы изучения характеристик экзотермических реакций

Работа 4. ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЕЩЕСТВ ПРИ НАГРЕВАНИИ В ВОЗДУШНОМ ТЕРМОСТАТЕ

Цель работы: изучение разложения конденсированных веществ при нагревании в воздушном термостате.

Экспериментальная часть

Изучение поведения образцов при нагревании проводят в воздушном термостате, представленном на рис. 2.2.1.

Пробирка меньшего диаметра коаксиально вставляется в пробирку большего диаметра (рис. 2.2.2). На наружную поверхность пробирки большего диаметра наматывают спираль накаливания из нихромовой проволоки, которую подключают к трансформатору напряжения. Для уменьшения теплотерь в окружающую среду сборка устанавливается в закрытый асбестом стеклянный стакан. Навеску испытуемого образца помещают во внутреннюю пробирку.

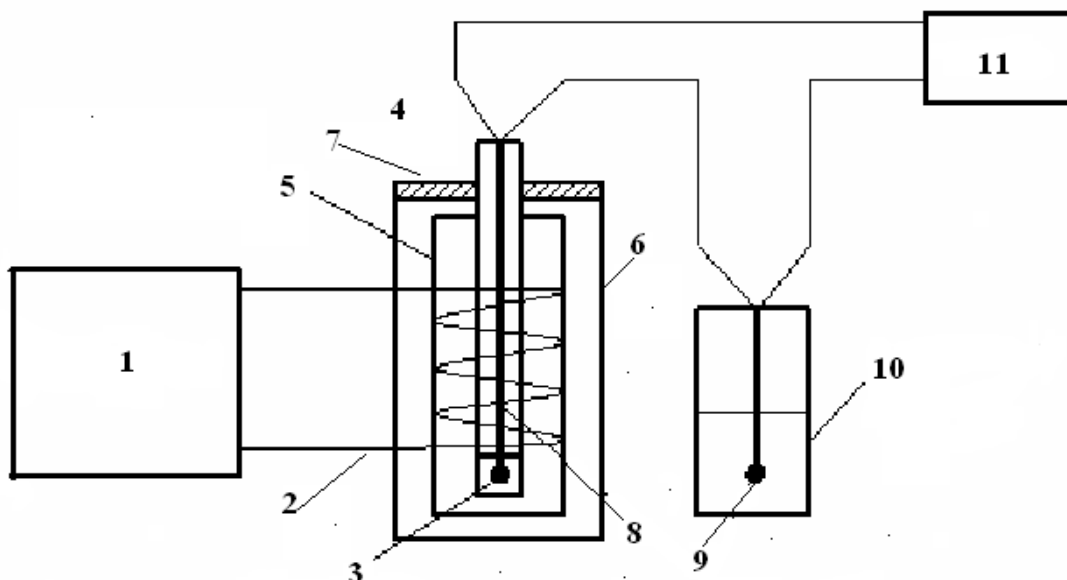


Рис. 2.2.1. Схема установки для изучения поведения вещества при нагревании в воздушном термостате:

1 – трансформатор напряжения; 2 – спираль накаливания; 3 – образец; 4 – внутренняя стеклянная пробирка; 5 – наружная стеклянная пробирка; 6 – стакан; 7 – крышка; 8 – рабочая термопара, защищенная кварцевым капилляром; 9 – компенсирующая термопара; 10 – стакан со льдом; 11 – прибор для записи температуры

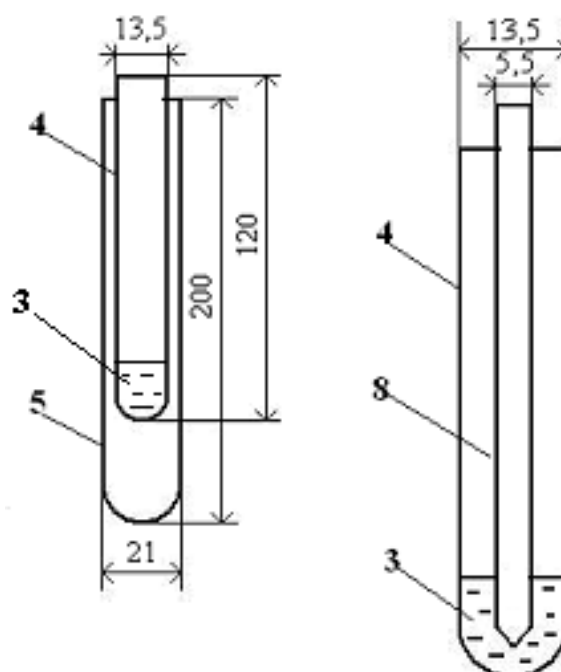


Рис. 2.2.2. Увеличенная схема измерительной ячейки установки

Температуру образца в ходе эксперимента регистрируют с помощью измерительной системы, состоящей из двух термопар (рабочей и компенсирующей). Рабочая термопара заключена в защитный кварцевый капилляр во избежание ее катализирующего воздействия на процессы разложения, протекающие при нагревании. Капилляр помещают в образец таким образом, чтобы его кончик не касался стенок пробирки, а находился внутри вещества до конца опыта. Компенсирующая термопара в процессе опыта находится в стакане со смесью льда с водой.

Перед началом опыта проводят тарировку системы с помощью ртутного термометра с точностью $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, помещая рабочую термопару в сосуд с водой, нагретой до температуры $96\text{--}97\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Непрерывная запись показаний термопар осуществляется с помощью самопишущего прибора. В современном варианте используется цифровой вольтметр и персональный компьютер. Основным результатом опыта – термограмма: зависимость температуры от времени нагревания образца $t(\tau)$. В данных условиях проведения опытов скорость роста температуры не была постоянной величиной.

Условия нагревания характеризуются средней скоростью нагрева (\bar{u} , град/мин). Скорость нагрева зависит от напряжения на спирали (U , В) и от массы образца. Обычно она является линейной функцией напряжения. Как правило, опыты проводятся в интервале изменения напряжения на спирали $U = 60\text{--}90\text{ В}$, что примерно соответствует изменению средней скорости нагревания $10\text{--}35\text{ град/мин}$.

Массу исследуемого образца в опыте можно менять от $0,1$ до нескольких грамм. Навеска взрывоопасного вещества с известной температурой начала разложения не должна превышать $0,5\text{ г}$. При исследовании веществ с неизвестными характеристиками термического разложения начальная навеска не должна превышать $0,3\text{ г}$, а скорость

нагревания не более 20 град/мин. При изучении смесей взрывоопасных веществ с инертными веществами допускаются навески до 5–7 г.

Сравнение зависимостей $t(\tau)$, полученных в различных условиях нагревания образца показывает, что скорость нагревания слабо влияет на температуру начала интенсивного разложения вещества t_i , период индукции τ_i растет с уменьшением \bar{u} .

Типичные кривые нагревания различных органических веществ представлены на рис. 2.2.3.

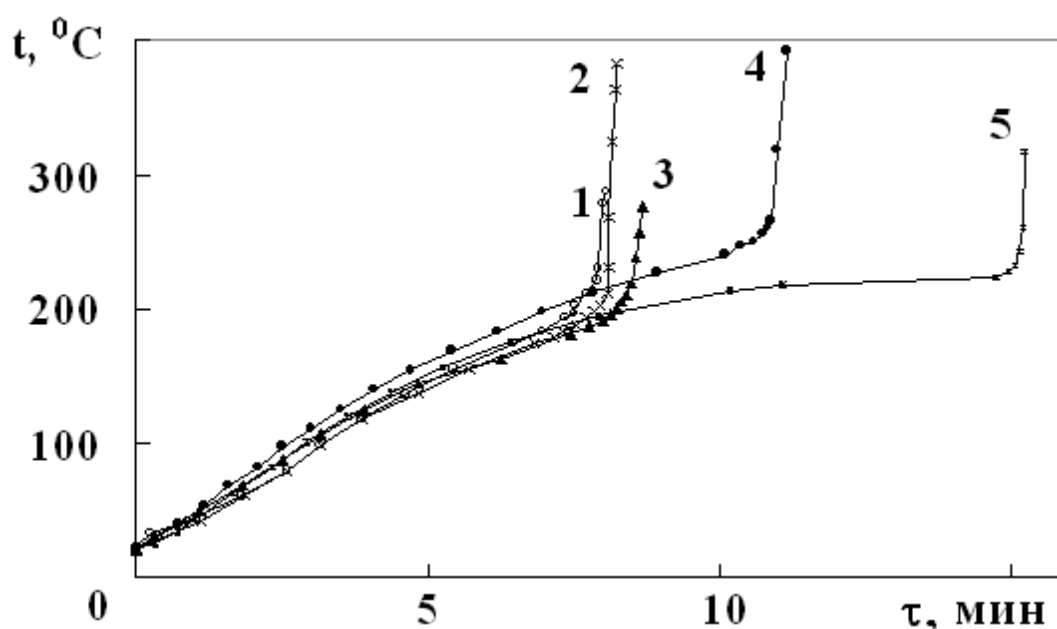


Рис. 2.2.3. Сравнение зависимостей температуры от времени при нагревании образцов различных веществ:
1 – дина; 2 – тетрил; 3 – тэн; 4 – динитробензофураксан; 5 – гексоген;
 $\bar{u} = 23,5$ град/мин

По характеру зависимости $t(\tau)$ вещества можно условно разделить на две группы. В первую группу входят дина, тэн и тетрил, для которой температура начала разложения $t_i = 196–198^\circ \text{C}$. Период индукции дины заметно меньше, чем у тетрила и тэна. Во вторую группу входят гексоген и динитробензофураксан, имеющие более высокие значения t_i (224 и 256°C) и τ_i . Результаты измерения t_i для изученных веществ близки к значениям температуры вспышки t_b , приведенным в литературе [9].

Порядок выполнения работы

В работе исследуются два образца различных веществ.

1. Провести тарировку записи показаний термопары (2–3 замера).
2. Сделать навеску образца массой 0,5 г.
3. Поместить образец в пробирку.
4. Поместить рабочую термопару в образец.
5. Включить прибор для записи температуры.
6. Включить трансформатор и установить заданное напряжение.
7. Опустить защитное стекло в вытяжном шкафу.
8. В ходе опыта проводить наблюдения за изменениями в образце.
9. При появлении заметных признаков разложения вещества (вспенивание, бурное выделение газов) выключить трансформатор из сети.
10. После окончания опыта включить тягу.
11. Записать все наблюдения в тетрадь.
12. Выполнить обсчет термограмм.
13. Результаты обсчета термограммы занести в протокол (Excel)
14. Построить график зависимости температуры от времени (см. рис. 2.2.3).
15. Определить температуру начала разложения образца t_i и период индукции τ_i .
16. Написать выводы по работе.

Задание:

Экспериментально измерить зависимость температуры двух образцов от времени при нагревании в воздушном термостате и установить температуру начала разложения веществ.

Выводы:

В выводах провести сравнение образцов по температуре начала разложения и сделать заключение о взрывоопасности изученных веществ.

**Протокол
экспериментального исследования разложения веществ
при нагревании в воздушном термостате**

Дата _____

Скорость записи _____ мм/мин

Масштаб температуры _____ град/мм

Образец 1

Вещество _____, навеска _____ г

Образец 2

Вещество _____, навеска _____ г

Образец 1		Образец 2	
Время, мин	Температура, °С	Время, мин	Температура, °С

Контрольные вопросы

1. Назовите основные характеристики экзотермических реакций.
2. Охарактеризуйте изотермические методы исследования экзотермических реакций.
3. Какие параметры экзотермических реакций можно определить с помощью изотермических методов?
4. Охарактеризуйте адиабатические методы исследования экзотермических реакций.
5. Какие параметры экзотермических реакций можно определить с помощью адиабатических методов?
6. Как можно рассчитать период индукции адиабатического теплового взрыва?
7. Охарактеризуйте методы исследования экзотермических реакций в неизотермических условиях.

8. Какие параметры экзотермических реакций можно определить с помощью методов ДТА и ДСК?
9. Охарактеризуйте термокинетические методы исследования экзотермических реакций.
10. Какие характеристики экзотермических реакций можно определить с помощью термокинетического метода?
11. Методика проведения опытов в воздушном термостате.
12. От чего зависит средняя скорость нагревания образца?
13. Что представляет собой термограмма? Каким образом проводится ее обсчет?
14. Как влияет скорость нагревания образца на время разложения вещества?
15. Какие физико-химические свойства вещества влияют на температуру начала его разложения?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пожарная безопасность технологических процессов определяется на основании изучения технологического регламента, технологической схемы производства продукции, конструктивной особенности оборудования и показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов, использующихся в технологическом процессе.

Подробное знакомство с методами экспериментального определения и расчетной оценки основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов позволяет студентам ориентироваться в основных проблемах пожарной безопасности и уметь применять нормативно-техническую документацию в области обеспечения безопасности.

Одной из основных проблем безопасности химико-технологических процессов является выход из-под контроля экзотермических реакций. Как показывает анализ аварий, целый ряд пожаров и взрывов на химическом производстве связан с непониманием возможности термического разложения реакционных смесей или продуктов реакции при температуре выше регламентированного значения.

Экспериментальные исследования разложения веществ и реакционных смесей в различных условиях (изотермических, адиабатических и неизотермических) позволяют моделировать условия возникновения неуправляемых реакций и определять безопасную область изменения технологических параметров.

Библиографический список

1. ГОСТ 12.1.044-89 Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. М.: Издательство стандартов, 1990. 143 с.
2. Федеральный Закон РФ № 123-ФЗ от 22.08.2008 «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности».
3. Маринина Л.К. Безопасность труда в химической промышленности: учеб. пособие для студ. вузов / Л.К. Маринина, А.Я. Васин, Н.И. Торопов [и др.]; под ред. Л.К. Марининой. М.: Академия, 2006. 528 с.
4. Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов: Руководство. М.: ВНИИПО, 2002. 77 с.
5. Корольченко А. Я., Корольченко Д. А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник. Часть 1. М. Ассоциация «Пожнаука», 2004. 713 с.
6. Розловский А.И. Основы техники взрывоопасности при работах с горючими газами. М.: Химия, 1980. 210 с.
7. Гельфанд Б.Е., Попов О.Е., Чайванов Б.П. Водород: параметры горения и взрыва. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 280 с.
8. Райкова В.М., Харламкин М.Ю. Комплекс компьютерных программ расчета параметров горения и взрыва смесей горючих газов и паров с воздухом. Промышленная безопасность коксохимического производства: материалы международного семинара. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2003. С. 108–113.
9. Экспериментальные методы исследования безопасности экзотермических реакций: учеб. пособие / Г.Д. Козак, В.М. Райкова, С.В. Казакова, Е.И. Алешкина. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008. 60 с.
10. Райкова В.М., Козак Г.Д. Безопасность экзотермических процессов в химическом производстве: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. 76 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Эмпирические коэффициенты для расчета $t_{всп}$ по формуле (1.1.3)

Класс веществ	Коэффициенты		δ , °C
	a, °C	b	
Алканы	-73,22	0,693	1,5
Спирты	-41,69	0,652	1,4
Алкиланилины	-21,94	0,533	2,0
Карбоновые кислоты	-43,57	0,708	2,2
Алкилфенолы	-38,42	0,623	1,4
Ароматические углеводороды	-67,83	0,665	3,0
Альдегиды	-74,76	0,813	1,5
Бромалканы	-49,56	0,665	2,2
Кетоны	-52,69	0,643	1,9
Хлоралканы	-55,70	0,631	1,7

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Коэффициенты, характеризующие вклад j-х атомов для расчета по формуле 1.1.5

Элемент	h_j , кДж/моль
C	8,737
H	2,757
O	-0,522
N	-0,494

$$h_f = 2,36 \times 10^{-2} \text{ кДж/моль}$$

Коэффициенты, характеризующие вклад j-х атомов для расчета по формуле (1.1.7) Эмпирические коэффициенты h_j

Вид связи	Значение h_j	Вид связи	Значение h_j
C–C	-0,84	C=O	1,31
C–C	0,89	C–N	-1,77
C=C	0,24	C≡N	2,07
C≡C	1,93	C–Cl	0,71
C–H	1,39	N–H	0,69
C–O	-1,40	O–H	1,25

Эмпирические коэффициенты q_s

Структурная группа	Значение q_s
–CHO	-1,47
Неароматический цикл	$9/n_c^*$
$ \begin{array}{c} \quad \\ -C - C- \\ \backslash \ / \\ O \end{array} $	1,11

* n_c – количество атомов углерода в цикле

Учебное издание

РАЙКОВА Влада Мирославовна

ВАСИН Алексей Яковлевич

ШУШПАНОВ Александр Николаевич

ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Лабораторный практикум

Редактор Е. В. Копасова

Подписано в печать 1.11.2018 г. Формат 60x84 1/16
Усл. печ. л. 3,1. Уч.-изд. л. 2,7. Тираж 150 экз. Заказ
Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
Издательский центр
Адрес университета и издательского центра:
125047 Москва, Миусская пл., 9