

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

*УСПЕХИ*  
*В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ*  
*ТЕХНОЛОГИИ*

**Том XXXVIII**

**№ 10**

Москва  
2024

Бондаревская А.М., Монахов А.А., Мельников Н.О. <b>Влияние антипиренов на горение древесины, пропитанной хром-медь содержащими препаратами .....</b>	<b>127</b>
Капанова Е.М., Колесова В.Ю., Мельников Н.О. <b>Термоанализ древесины, пропитанной диаммонийфосфатом и сульфатом аммония.....</b>	<b>131</b>
Леонтьева И.Н., Шугаева А.Р., Шушпанов А.Н. <b>Определение температуры вспышки некондиционных смазочно-охлаждающих жидкостей .....</b>	<b>135</b>
Султанов Е.В., Шептухин А.К, Чукарева А.А. Михеев Д.И. <b>Определение детонационных характеристик промышленного эмульсионного взрывчатого вещества электромагнитным методом.....</b>	<b>138</b>
Терентьева А.А., Панфилов С.Ю., Мельников Н.О., Акинин Н.И., Михеев Д.И., Гаджиев Г.Г. <b>Получение и свойства промышленных взрывчатых веществ на основе утилизируемых эмульсионных полуфабрикатов .....</b>	<b>141</b>
<b>Бредихина К.А., Лукашова Д.Н., Райкова В.М., Шушпанов А.Н.</b> <b>Исследование влияния состава смеси углеводородов на температуру вспышки .....</b>	<b>144</b>
Тихонова Д.А., Кондакова Н.Н. <b>Фазовая устойчивость связующих на основе бутадиен-нитрильного каучука .....</b>	<b>147</b>

УДК 614.835

Бредихина К.А., Лукашова Д.Н., Райкова В.М., Шушпанов А.Н.

**Исследование влияния состава смеси углеводородов на температуру вспышки**

Бредихина Кристина Алексеевна – магистрант 1 года обучения инженерного химико-технологического факультета, e-mail: christinabredikhina@gmail.com;

Лукашова Дарья Николаевна – магистрант 2 года обучения инженерного химико-технологического факультета, e-mail: dashalukashovaa@yandex.ru;

Райкова Влада Мирославовна – доцент, канд. техн. наук, доцент кафедры техносферной безопасности;

Шушпанов Александр Николаевич – канд. техн. наук, доцент кафедры техносферной безопасности.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*Температура вспышки является одним из основных показателей пожаровзрывоопасности жидких углеводородов и их смесей. В статье приведены результаты экспериментального измерения и расчета температуры вспышки бинарных смесей углеводородов: гептан-октан и гексан-толуол. Показано, что метод расчета температуры вспышки смесей, приведенный в ГОСТе 12.1.044-89, применим только для идеальных растворов, таких как смеси октана с гептаном.*

*Ключевые слова: пожаровзрывоопасность, температура вспышки, давление насыщенного пара, углеводороды.*

**Investigation of effect hydrocarbons mixture composition on flash points**

Bredikhina K.A., Lukashova D.N., Raikova V.M., Shushpanov A.N.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The flash point is one of the main indicators of the fire and explosion hazard of liquid hydrocarbons and their mixtures.*

*The paper presents the results of experimental measurement and calculation of the flash point of binary mixtures of hydrocarbons: heptane-octane and hexane-toluene. It is shown that the method for calculating the flash point of mixtures given in GOST 12.1.044-89 is applicable only for ideal solutions, such as mixtures of octane with heptane.*

*Keywords: fire and explosion hazard, flash point, saturated vapor pressure, hydrocarbons*

**Введение**

Смеси жидких углеводородов применяются в основном в качестве топлива, но значительная часть используется в химическом, нефтехимическом и других производствах. Все технологические процессы

с участием углеводородов, а также их транспортировка и хранение являются потенциально пожаровзрывоопасными. Для таких процессов характерно испарение, которое способствует образованию паровоздушного облака – основного фактора опасности. Важно знать как физико-химические свойства, так и пожаровзрывоопасные показатели углеводородов и их смесей, чтобы минимизировать возможные последствия аварий на производстве.

Один из основных показателей пожароопасности жидких углеводородов – температура вспышки. Этот показатель необходим как критерий для классификации воспламеняющихся жидкостей на легковоспламеняющиеся и горючие, для определения категорий помещений и зданий по взрывопожарной опасности, а также для разработки мероприятий по обеспечению пожаровзрывобезопасности технологических процессов [1].

Для многих индивидуальных жидких углеводородов экспериментально измерена температура вспышки в закрытом тигле, эти данные приведены в справочной литературе [2–4]. Для смесей

углеводородов имеется крайне мало экспериментальных значений показателей пожароопасности, в том числе температуры вспышки.

Температура вспышки жидкого горючего вещества или смеси определяется величиной давления насыщенного пара. Давление насыщенного пара – это давление, при котором паровая фаза вещества находится в состоянии равновесия с его жидкой фазой при определенной температуре. С ростом температуры жидкости давление насыщенного пара растет. Для практических расчетов давления насыщенного пара применяется уравнение Антуана:

$$\log P = A - \frac{B}{t + C_A} \quad (1)$$

где  $t$  – температура, °C;  $A$ ,  $B$  и  $C_A$  – постоянные Антуана.

Для идеальных растворов, согласно закону Рауля, парциальное давление компонента раствора пропорционально его концентрации, тогда общее давление бинарной смеси можно рассчитать по уравнению:

$$P_{см}(t_{см}) = P_1(t_{см}) \cdot x + P_2(t_{см}) \cdot (1 - x)$$

где  $x$  – мольная доля 1-го компонента в смеси;  $P_1$ ,  $P_2$  – парциальное давление компонентов смеси.

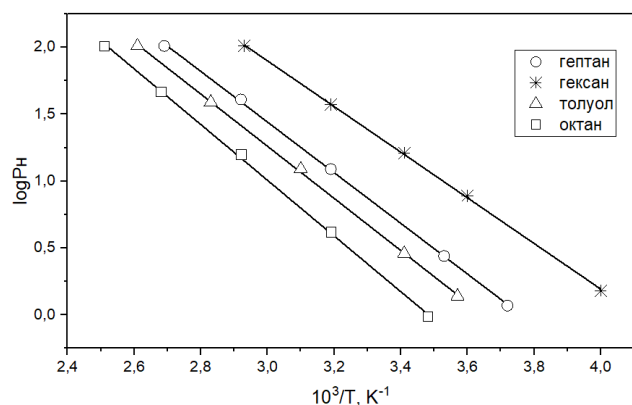
Для неидеальных растворов наблюдается отклонение от закона Рауля. Неидеальность растворов учитывается путем введения в уравнение (1) коэффициентов активности. Чем больше отклонение от закона Рауля, тем больше вероятность

появления экстремума на зависимости давления насыщенного пара от состава смеси.

В данной статье на примере бинарных смесей на основе алканов было исследовано влияния строения углеводородов на зависимость температуры вспышки от состава смеси и проведено сравнение экспериментальных данных с результатами расчета.

### Характеристика углеводородов

На рис. 1 в координатах  $\log P_n - 1/T$  приведены зависимости давления насыщенного пара от температуры для н-гексана, н-гептана, октана и толуола, рассчитанные по уравнению Антуана. Все они описываются линейными функциями. При одинаковой температуре давление насыщенного пара алканов увеличивается с уменьшением числа атомов углерода в молекуле (от октана до гексана). Толуол занимает промежуточное положение между гептаном и октаном.



**Рис.1.** Зависимость давления насыщенного пара от температуры ( $\log P_n - 1/T$ ) для гексана, гептана, октана и толуола.

Все изученные углеводороды относятся к легковоспламеняющимся жидкостям. В табл.1 представлены значения температуры вспышки в закрытом тигле ( $t_{всп}$ ), взятые из различных источников. Температура вспышки алканов возрастает с увеличением числа атомов углерода в молекуле. Толуол занимает промежуточное положение между гептаном и октаном. Следует отметить значительный разброс значений  $t_{всп}$ : гексан, гептан, толуол – 3 °С и октан – 1,5 °С.

**Таблица 1.** Температура вспышки в закрытом тигле углеводородов

углеводород	Брутто-формула	$t_{всп}, ^\circ\text{C}$			
		[2]	[3]	[4]	[5]
гексан	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	-23	-22	-20	
гептан	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	-4	-7	-4	-5
октан	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	14	13	13	14,5
толуол	$\text{C}_7\text{H}_8$	7	4	4	

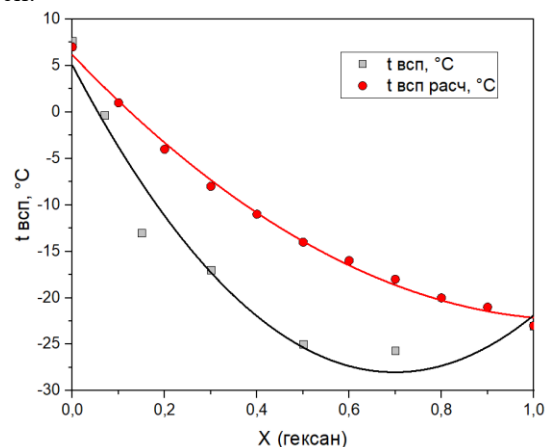
### Экспериментальная часть

Исследовали зависимость температуры вспышки в закрытом тигле от состава смеси гексана с толуолом.

Опыты проводили на лабораторной установке по определению температуры вспышки в закрытом тигле согласно ГОСТу 12.1.044-89 [1]. Установка для проведения эксперимента включает следующие элементы: термометр со шкалой 1 °С (от -35 °С до +75 °С), тигель, крышку с поворотным механизмом (рукоятка), мешалкой и фитилем.

Для проведения опытов приготавливали смеси гексана с толуолом с заданными мольными концентрациями, переведенными в массовые проценты. Измерение массы компонентов производилось на аналитических весах с последующим соединением компонентов в колбе с пробкой. В течение 30 минут осуществлялось перемешивание раствора при помощи магнитной мешалки. Приготовленный раствор в колбе помещали в морозильную камеру и охлаждали до требуемой температуры. Дальнейшие этапы проведения эксперимента осуществлялись под вытяжным шкафом. Охлажденную смесь помещали в сухой тигель до риски. Устанавливали крышку с мешалкой и термометром. Фиксировали температуру смеси. С помощью розжига зажигался фитиль и осуществлялся поворот крышки рукояткой для открытия отверстия. В момент открытия отверстия, фитиль вводился в паровоздушную фазу внутри тигля на 1 с. Испытания на вспышку проводились каждый 1 °С. За температуру вспышки принимали температуру на термометре в момент первого появления пламени над поверхностью жидкости.

Перед исследованием смесей были проведены измерения температуры вспышки гексана и толуола (по три опыта в разное время). Для гексана температура вспышки составила  $-23 \pm 1$  °С, для толуола  $8 \pm 1$  °С. Для каждого состава смеси проводили по 2 опыта, в случае значительного отклонения проводили третий опыт. Средняя погрешность измерения составила 1 °С. Результаты опытов представлены на рис. 2 в координатах температура вспышки – содержание гексана (мольные доли). На полученной кривой наблюдается минимум примерно при мольной доле 0,3 гексана в смеси.



**Рис. 2.** Сравнение экспериментальной зависимости температуры вспышки от мольной доли гексана в смеси с толуолом с результатами расчета по уравнению (2)

**Расчетная часть**

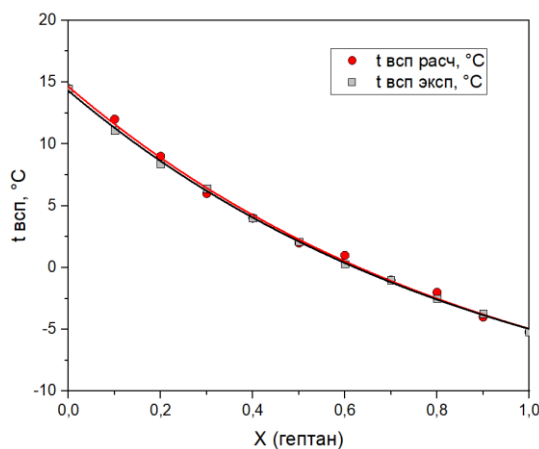
В ГОСТе 12.1.044-89 [1] приведено уравнение для расчета температуры вспышки в закрытом тигле смесей горючих жидкостей, основанный на зависимости давления насыщенных паров от температуры в форме Антуана:

$$\sum_{i=1}^k \left[ \frac{x_i 10^{a_i} (1642 - \theta_i)}{1642 - \theta_{смi}} \right] = 1 \quad (2)$$

где  $x_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента смеси;  $\theta_i = t_{вспi} + C_{Ai}$ ;  $\theta_{смi} = t_{всп.см} + C_{Ai}$ ;  $B_i$ ,  $C_{Ai}$  – константы Антуана для  $i$ -го компонента смеси.

Этот метод расчета основан на предположении, что смесь жидкостей подчиняется закону Рауля и для неё справедливо уравнение (1).

Результаты расчета температуры вспышки смеси гексана с толуолом сопоставлены с экспериментальными данными на рис.2 Расчетная зависимость температуры вспышки от состава смеси монотонно убывает при увеличении содержания гексана и лежит выше экспериментальных данных. С помощью уравнения (2) был проведен расчет температуры вспышки по уравнению (2) для смеси октана с гептаном и сопоставлен с экспериментальными данными, приведенными в статье [5].



**Рис. 3.** Сравнение расчетной зависимости температуры вспышки от мольной доли гептана в смеси с октаном с экспериментальными данными [5]

Расчетная зависимость температуры вспышки от содержания гептана в смеси хорошо согласуется с результатами опыта.

**Выводы**

1. Экспериментально измерена температура вспышки смесей гексана с толуолом и получена зависимость температуры вспышки от состава смеси, на которой наблюдается минимум при содержании 0,3 мольной доли гексана. Расчет температуры вспышки смесей через давление насыщенного пара компонентов по методу ГОСТа 12.1.044-89 дает более высокие значения и минимума на зависимости температуры вспышки от состава смеси не наблюдается.

2. Для смеси гептана с октаном результаты расчета температуры вспышки через давление насыщенного пара компонентов по методу ГОСТ 12.1.044-89 хорошо согласуется с экспериментальными данными [5].

3. Можно заключить, что метод расчета температуры вспышки смесей горючих жидкостей, приведенный в ГОСТ 12.1.044-89 применим только для идеальных растворов, которые подчиняются закону Рауля, например, как смеси октана с гептаном. Для неидеальных растворов, таких как смесь гексана с толуолом, наблюдается отклонение от закона Рауля и появление экстремума на зависимости давления насыщенного пара от состава смеси.

*Коллектив авторов крайне признателен к.х.н., доценту кафедры ХТОСА РХТУ им. Д.И. Менделеева Н.В. Юдину и инженеру-исследователю ИОХ им. Н.Д. Зелинского В.В. Ильюшенко за помощь с экспериментальными материалами.*

**Список литературы**

- ГОСТ 12.1.044-89. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200160696> (дата обращения 13.05.2024).
- Корольченко А.Я., Корольченко Д.А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: в 2 томах. – М.: ассоциация «Пожнаука». Т. 1. – 2004. – 713 с. Т. 2. – 2004. – 774 с.
- Международные химические карточки безопасности (ICSC). [Электронный ресурс]: <https://www.ilo.org> (дата обращения 13.05.2024).
- Бедрик Б.Г., Чулков П.В., Калашников С.И. Растворители и составы для очистки машин и механизмов: Справ. Изд. – М: Химия, 1989. – 176 с.
- H.J. Liaw, V. Gerbaud, Y.-H. Li, Prediction of miscible mixtures flash point from UNIFAC group contribution methods, Fluid Phase Equilibr 300, 2011. – P. 70 - 82.