

Параметры горения и взрыва паровоздушных смесей гликолей, диаминов и аминоспиртов

К. Н. Хвостанцева khvostanceva94@mail.ru, В.М. Райкова

cherford1@yandex.ru, Н. И. Акинин akinin@muctr.ru

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
Москва, Россия

Взрывы паровоздушных смесей в технологическом оборудовании и производственных помещениях приводят к значительным разрушениям. Взрывоопасность таких систем определяется концентрацией горючего в смеси и его показателями пожаровзрывоопасности. Основными параметрами оценки разрушительных последствий взрывов парогазовых смесей являются теплота сгорания и максимальное давление взрыва.

Характеристики пожаровзрывоопасности жидких монофункциональных алканов (спирты, альдегиды, кислоты, эфиры) достаточно подробно исследованы. Свойства поли- и гетерофункциональных алканов изучены в меньшей степени.

В настоящей статье представлены результаты расчетного прогнозирования энтальпии сгорания и параметров горения и взрыва 26 горючих (ГЖ) и легковоспламеняющихся (ЛВЖ) жидкостей, относящихся к классам гликолей, диаминов и аминоспиртов (табл. 1).

Таблица 1

Наименование и брутто-формула ГЖ и ЛВЖ

№	Наименование	Брутто-формула	№	Наименование	Брутто-формула
Гликоли (ГЖ)			Диамины (ЛВЖ)		
1	Этиленгликоль	C2H6O2	14	1,2-диаминоэтан	C2H8N2
2	1,3-пропандиол	C3H8O2	15	1,3 - диаминопропан	C3H10N2
3	1,2-пропандиол	C3H8O3	16	1,3 - диаминобутан	C4H12N2
4	1,2-бутандиол	C4H10O2	17	1,5 - диаминопентан	C5H14N2
5	1,3-бутандиол	C4H10O2	18	1,6- диаминогексан	C6H16N2
6	1,4-бутандиол	C4H10O2	19	3-диэтиламин-пропиламин	C7H18N2
7	2,3-бутандиол	C4H10O2	Аминоспирты (ГЖ)		
8	2-метил-1,2-пропандиол	C4H10O2	21	2-аминоэтанол	C2H7NO
9	1,5-пентандиол	C5H12O2	22	3-аминопропанол	C3H9NO
10	2,3-диметил-2,3-бутандиол	C6H14O2	23	2-амино-1-бутанол	C4H11NO
11	1,2-гександиол	C6H14O2	24	5-аминопентанол	C5H13NO
12	2,5-гександиол	C6H14O2	25	1-аминогексанол	C6H15NO
13	2,3-гександиол	C6H14O2	26	1-аминогептанол	C7H17NO

Для всех веществ был проведен расчет энтальпии образования в газообразном состоянии с применением метода аддитивных вкладов связей [1]. Энтальпию образования веществ в жидком состоянии (ΔH_f°) определяли с учетом энтальпии испарения, рассчитанной по правилу Трутона. Полученные зависимости ΔH_f° от числа атомов углерода в молекуле описываются линейными функциями. С увеличением длины углеродной цепи ΔH_f° уменьшается. Для гликолей получено хорошее согласие расчетных значений ΔH_f° со справочными данными [2].

С использованием расчетных значений ΔH_f° по закону Гесса был проведен расчет «низшей» энтальпии сгорания (H_2O – газ) для всех изученных веществ. На рис.1 приведены зависимости энтальпии сгорания (ΔH_{cr}°) гликолей, аминспиртов и диаминов от числа атомов углерода в молекуле (n_c). С увеличением длины углеродной цепи ΔH_{cr}° уменьшается. Зависимости ΔH_{cr}° от n_c достаточно точно описываются линейными функциями. Следует отметить, что при одинаковом значении n_c энтальпия сгорания диаминов больше по абсолютной величине, чем ΔH_{cr}° гликолей. Значения ΔH_{cr}° аминспиртов занимают промежуточное положение.

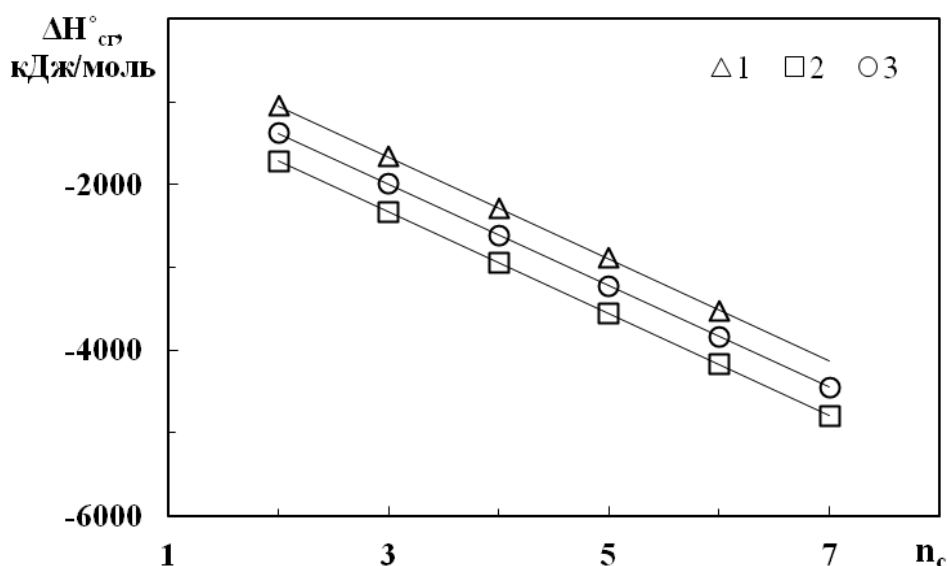


Рис.1. Зависимости энтальпии сгорания гликолей (1), диаминов (2) и аминспиртов (3) от числа атомов углерода в молекуле

Из-за отсутствия в справочной литературе [1] экспериментальных данных по концентрационным пределам распространения пламени (НКПР и ВКПР) гликолей, диаминов и аминспиртов был проведен их расчет с применением стандартных методов [3]. Результаты расчета НКПР и ВКПР для аминспиртов согласуются с расчетными данными [4].

Важнейшими характеристиками горения парогазовых смесей являются температура горения и давление взрыва. Обычно для их расчета применяют компьютерные термодинамические программы. В книге [5] приведены результаты расчета температуры горения при атмосферном давлении (T_p) паровоздушных смесей предельного состава (НКПР и ВКПР) для 90 ЛВЖ и

ГЖ различного строения. Установлено, что состав и строение горючего не влияет на величину температуры горения (T_p) смесей предельного состава.

В настоящей статье представлены результаты расчета параметров горения паровоздушных смесей на основе гликолей, диаминов и аминспиртов с помощью компьютерной программы Real [6]. Расчеты проводили при постоянном давлении $P=1$ ат и при постоянном объеме $V=\text{const}$ для различных концентраций горючего в смеси: НКПР, ВКПР и стехиометрической. Были определены состав продуктов горения, адиабатические температуры горения T_p , T_v и давление взрыва P_v . Обобщение результатов расчета параметров горения паровоздушных смесей представлено в табл. 2.

Таблица 2

Коэффициент избытка окислителя (α) и средние значения температуры горения и давления взрыва для паровоздушных смесей гликолей, диаминов и

аминспиртов

Состав смеси	α	$T_p \pm \Delta T, K$	$T_v \pm \Delta T, K$	T_v/T_p	$P_v \pm \Delta P, \text{кПа}$
гликоли					
НКПР	1,794	1515 ± 12	1919 ± 15	1,27	684 ± 3
ВКПР	0,395	958 ± 16	1134 ± 30	1,18	666 ± 13
Стех. смесь	1	2200 ± 21	2595 ± 23	1,18	979 ± 5
диамины					
НКПР	1,954	1547 ± 18	1963 ± 21	1,27	697 ± 7
ВКПР	0,254	1032 ± 20	1279 ± 40	1,24	779 ± 4
Стех. смесь	1	2270 ± 3	2679 ± 2	1,18	1007 ± 5
аминспирты					
НКПР	1,883	1528 ± 7	1937 ± 9	1,27	689 ± 1
ВКПР	0,319	983 ± 20	1165 ± 33	1,19	704 ± 10
Стех. смесь	1	2237 ± 14	2640 ± 48	1,18	996 ± 16

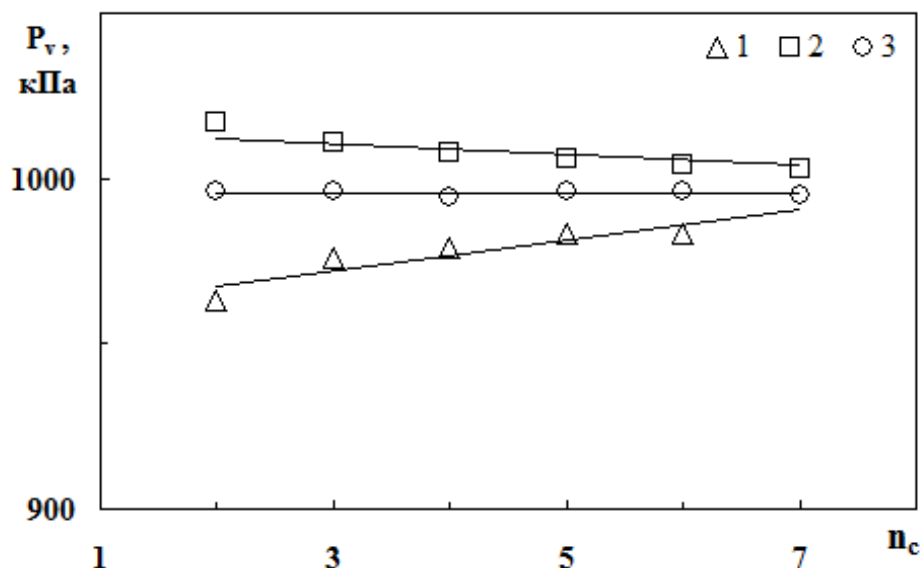


Рис.2. Зависимости давления взрыва паровоздушных смесей стехиометрического состава от числа атомов углерода в молекуле гликолей (1), диаминов (2) и аминспиртов (3)

Температура горения смесей гликолей с воздухом на нижнем концентрационном пределе в среднем составляет 1515 К, что немного меньше температуры горения смесей на основе алифатических спиртов 1563 К [5]. Температуры горения смесей диаминов и моноаминов на нижнем концентрационном пределе [7] близки друг к другу (1547 и 1570 К) и согласуются с данными для смесей на основе алифатических спиртов. Среднее значение T_p смесей аминспиртов с воздухом составляет 1528 К, что хорошо согласуется с данными для других классов горючих.

Температура горения паровоздушных смесей диаминов на верхнем концентрационном пределе (1032 К) хорошо согласуется с данными для алифатических спиртов [5] и моноаминов [7] (1026 и 1034 К). Для смесей на основе гликолей и аминспиртов она немного ниже 1000 К.

В справочнике [1] отсутствуют данные по максимальному давлению взрыва для гликолей, диаминов и аминспиртов. В отсутствие экспериментальных данных можно использовать расчетные значения давления взрыва [5, 7]. На рис. 2 представлены результаты расчета давления взрыва для смесей стехиометрического состава. Давление взрыва смесей на основе диаминов выше, чем P_v смесей на основе гликолей и аминспиртов. С увеличением числа атомов углерода в молекуле различия в значениях P_v сокращаются.

Литература

1. Корольченко А. Я., Корольченко Д. А. Пожаровзрывоопасность веществ и средства их тушения. Справочник: в 2-х ч. – 2-е изд., перераб. и доп. М.: Асс. “Пожнаука”, 2004. Ч. 1 – 713 с.; Ч. 2 – 774 с.
2. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 806 с.
3. ГОСТ 12.1.044-89 ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. М.:Стандартинформ, 2006. 99 с.
4. Алексеев С. Г., Кошелев А. Ю., Барбин Н. М. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. XVI. α и ω -Аминспирты // Пожаровзрывобезопасность. 2014. №12. С. 14-19.
5. Акинин Н. И., Бабайцев И. В. Техносферная безопасность. Основы прогнозирования взрывоопасности парогазовых смесей. Учебное пособие. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2016. 248 с.
6. Belov G.V. Thermodynamic Analysis of Combustion Products at High Temperature and Pressure // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1998, V.23. P. 86-89.
7. Акинин Н. И., Райкова В. М. Хвостанцева К. Н. Влияние строения аминов на параметры горения и взрыва паровоздушных смесей // Кокс и Химия. 2016. № 12. С.48-52.