

П. 1135

Б 24

архив

Н. Баратов,
М. Т. Тоджелло

ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ ПРОИЗВОДСТВ, ПРИМЕНЯЮЩИХ ГАЗЫ И ЖИДКОСТИ

МОСКВА • 1961

А. Н. БАРАТОВ, М. Г. ГОДЖЕЛЛО

П. 1: 35

624

ОЦЕНКА ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ
ПРОИЗВОДСТВ, СВЯЗАННЫХ
С ПРИМЕНЕНИЕМ ГОРЮЧИХ ГАЗОВ
И ЖИДКОСТЕЙ

62141



ИЗДАТЕЛЬСТВО
МИНИСТЕРСТВА КОММУНАЛЬНОГО ХОЗЯЙСТВА РСФСР

Москва — 1961

В брошюре освещены вопросы пожарной опасности производств, связанных с применением горючих газов и жидкостей. Авторами впервые сделана попытка рекомендовать единый метод оценки пожарной опасности этих производств с учетом возможных аварийных условий. Брошюра рассчитана на работников пожарной охраны, инженеров и техников химических производств, проектирующих и строительных организаций.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время для определения степени пожарной опасности (категории или класса) проектируемых промышленных предприятий пользуются противопожарными нормами строительного проектирования, ведомственными техническими условиями и правилами.

Согласно противопожарным нормам строительного проектирования Н 102—54 [1], производства по пожарной опасности подразделяются на пять категорий: А, Б, В, Г и Д.

Из них три категории — А, Б и В связаны с применением горючих газов и жидкостей, две из которых — (А и Б) характеризуют взрывоопасность, а категория В — пожарную опасность.

В табл. 1 приводятся выдержки из табл. 4, п. 10 Н 102—54 с характеристиками пожарной опасности технологических процессов по этим трем категориям.

Таблица 1

Подразделение производств по пожарной опасности

Категории производств	Характеристика пожарной опасности технологического процесса
А	Производства, связанные с применением жидкостей с температурой вспышки паров 28° и ниже; горючих газов, нижний предел взрываемости которых 10% и менее к объему воздуха, при условии, если эти газы и жидкости применяются в количествах, которые могут образовать с воздухом взрывоопасные смеси
Б	Производства, связанные с применением: жидкостей с температурой вспышки паров выше 28° до 120° ; горючих газов, нижний предел взрываемости которых более 10% к объему помещения, при применении этих газов и жидкостей в количествах, которые могут образовать с воздухом взрывоопасные смеси
В	Производства, связанные с обработкой или применением жидкостей с температурой вспышки паров выше 120°

Следовательно, для отнесения производства к той или иной категории пожарной опасности нужно знать нижний предел взрываемости (для газов) и температуру вспышки (для жидкостей).

Согласно нормам и техническим условиям проектирования складских предприятий и хозяйств для хранения легковоспламеняющихся и горючих жидкостей (Н и ТУ 108—56) [2], жидкости в зависимости от температуры вспышки паров делятся на легковоспламеняющиеся (с температурой вспышки паров 45° и ниже) и горючие (с температурой вспышки паров выше 45°).

Согласно правилам устройства электрических установок (ПЭУ МЭ 1958 г.) [3], помещения подразделяются в отношении пожарной опасности горючих газов и жидкостей на классы: В-1; В-1а; В-1б; В-1г; П-I и П-III; при этом обозначенные буквой «В» относятся к числу взрывоопасных, а буквой «П» — к числу пожароопасных.

В табл. 2 приведены выдержки из ПЭУ МЭ по классификации и характеристике пожарной опасности производственных помещений.

Таблица 2

Классификация помещений и наружных установок

Характеристика пожарной опасности помещений	Класс взрывоопасности или пожароопасности	
	основного помещения	смежного помещения, отделенного негорючей стеной с противопожарной дверью
1. Взрывоопасные концентрации горючих газов или паров с воздухом или с другими окислителями могут образоваться не только при аварийном, но и при нормальном не длительном режиме работы (например, при загрузке или выгрузке технологических аппаратов и т. п.)	В-1	В-1а
2. Взрывоопасные концентрации горючих паров или газов при нормальном режиме не образуются, они возможны только в результате аварий или неисправностей	В-1а	В-1б
3. Те же помещения, что и класса В-1а, но отличающиеся одной из следующих особенностей: а) горючие газы и пары обладают высоким нижним пределом взрываемости (15% и более) и резким запахом при предельно допустимых по санитарным нормам концентрациях (машинные залы аммиачных, компрессорных и холодильных абсорбционных установок);	В-1б	Невзрывоопасное и непожароопасное, если в нем нет технологического оборудования и материалов, опасных в пожарном отношении

Характеристика пожарной опасности помещений	Класс взрывоопасности или пожароопасности	
	основного помещения	смежного помещения, отделенного несгораемой стеной с противопожарной дверью
б) образование в аварийных случаях общей взрывоопасной концентрации по условиям технологического процесса исключается; возможна лишь местная взрывоопасная концентрация (например, в помещениях для электролиза воды и поваренной соли);		
в) горючие газы и жидкости имеются в помещениях в небольших количествах, и работа с ними производится в вытяжных шкафах или под вытяжными зонтами (лабораторные и опытные установки)		
4. Наружные установки, содержащие взрывоопасные газы, пары, горючие и легковоспламеняющиеся жидкости (например, газгольдеры, сливные и наливные эстакады, резервуары с легковоспламеняющимися и горючими жидкостями и т. п.), где образование взрывоопасных смесей возможно только в результате аварии или неисправности	В-1г	
5. Помещения, в которых применяются или хранятся горючие жидкости с температурой вспышки паров выше 45°С (например, склады минеральных масел, установки по регенерации минеральных масел и т. п.)	П-1	
6. Наружные установки, в которых применяются или хранятся горючие жидкости с температурой вспышки паров выше 45°С (например, открытые склады минеральных масел)	П-III	

Правилами устройства электротехнических установок пары легковоспламеняющихся и горючих жидкостей подразделены на взрывоопасные и пожароопасные.

Пары легковоспламеняющихся и горючих жидкостей относятся к взрывоопасным, если температура вспышки их равна 45°С и ниже или превышает температуру окружающей среды менее чем на 10°С.

Пары легковоспламеняющихся и горючих жидкостей, которые

не удовлетворяют указанным условиям, относятся к пожароопасным.

Горючие газы взрывоопасны при любой температуре окружающей среды.

Во временных правилах изготовления взрывозащищенных электрических машин и низковольтных аппаратов, предназначенных для работы во взрывоопасных помещениях, взрывоопасные смеси газов или паров с воздухом подразделяются на категории и группы.

Категории взрывоопасных смесей в зависимости от передачи взрыва через зазоры оболочки электрооборудования приводятся ниже.

Категория взрывоопасной смеси	Наименьшая ширина зазора между поверхностями прилегания, при которой происходит передача взрыва, при длине зазора 10 мм
1	Более 1,0
2	Более 0,65 до 1,0 включительно
3	От 0,35 до 0,65 включительно
4	Менее 0,35

В зависимости от температуры самовоспламенения и времени запаздывания взрыва после появления опасной температуры взрывоопасные смеси делятся на группы.

Группа взрывоопасной смеси	Температура самовоспламенения смеси в °C при времени запаздывания	
	до 5 сек.	свыше 5 сек.
А	Более 600	Более 450
Б	Более 450 до 600	Более 300 до 450
Г	Более 300 до 450	Более 185 до 300
Д	От 150 до 300	От 120 до 175

Распределение взрывоопасных смесей по категориям и группам

Категория взрывоопасной смеси	Группа взрывоопасной смеси			
	А	Б	Г	Д
1	Метан, аммиак	—	Уайтспирит*	—

Категория взрывоопасной смеси	Группа взрывоопасной смеси			
	А	Б	Г	Д
	Бензин, бутан, доменный газ, этан, спирт, толуол, ксилол, ацетон*	Бензол, пентан, ацетальдегид, гексан, метиловый спирт*, пропан*, диэтиламин*, триэтиламин*, пропилен*, хлористый этил*	Этилацетат*	—
3	Этилен, светильный газ, коксовый газ (метан 40%, водород 60%)	—	Эфир, окись этилена*, окись пропилена*	—
4	Водяной газ, водород	—	Ацетилен*, сероводород	Сероуглерод

Примечания: 1. Перечень веществ по группам и категориям взят из существующих Временных правил изготовления взрывозащищенных электрических машин и низковольтных аппаратов.

2. Вещества, помеченные звездочкой, классифицированы на основании данных исследований ЦНИИПО [4].

3. Отнесение производственных помещений к различным классам пожарной опасности возлагается на технологов и электриков.

4. Новые взрывоопасные смеси (не вошедшие в таблицу) на основании температуры самовоспламенения и времени запаздывания взрыва (взятом для надежности до 5 сек.) могут быть отнесены к той или иной группе эксплуатирующей или производящей организацией на местах.

5. Отнесение новых взрывоопасных смесей к той или иной категории и группе должен производить специальный научно-исследовательский институт, занимающийся исследованием взрывобезопасности электрооборудования (Гипронисэлектрошахт, г. Сталино).

Как видно из условий определения пожарной опасности производственных помещений, применительно к Правилам устройства электроустановок, для установления категории и группы воздушной среды необходимо знать следующие характеристики: температуру вспышки паров жидкостей, температуру самовоспламенения газов или паров жидкостей и время запаздывания взрыва (период индукции).

Параграфами 12 и 13 главы VII-3 Правил [3], где приводятся краткие определения показателей «температура самовоспламенения» и «время запаздывания взрыва», предусматривается, что в том и в другом случае — ценка производится стандартным методом. Однако стандартных методов определения этих показателей, за исключением температуры вспышки (по ГОСТ 1421—53), в СССР не существует. По мнению авторов настоящей брошюры, более по-

казательным и вместе с тем более устойчивым параметром, характеризующим взрывчатые свойства газа или паровоздушной среды, является скорость распространения горения или так называемая нормальная скорость горения (см. гл. I).

Кроме того, для определения класса взрывоопасности того или иного помещения требуется произвести анализ возможности образования взрывоопасных концентраций паров или газов как при нормальном режиме работы, так и в аварийных условиях.

Все это вызывает трудности в работе проектирующих организаций и в оценке пожарной опасности действующих предприятий при выборе электрооборудования и установке его в соответствии с действующими правилами, техническими условиями и нормами.

Для оценки пожарной опасности производств необходимо определить:

- участки производства, в которых могут создаться аварийные положения;

- характеристики пожарной опасности обращающихся в производстве веществ;

- какие количества той или иной жидкости могут обеспечить при испарении образование взрывоопасных концентраций в помещении;

- в какой мере опасны горючие газы, находящиеся под давлением, при заданных условиях;

- в течение какого промежутка времени могут образоваться взрывоопасные соотношения газов и паров с воздухом в условиях аварийного режима;

- и, наконец, установить категорию или класс пожарной опасности проектируемого производства.

Например, при определении пожарной опасности проектируемых заводов резиновой промышленности с применением клеев у проектирующей организации возникали следующие вопросы:

- какое количество растворителей, находящихся в открытой таре, определяет степень пожарной опасности в цехе определенной кубатуры;

- можно ли принимать в среднем для всех растворителей взрывоопасную концентрацию 45 г/м^3 (45 мг/л);

- какое время в качестве расчетного следует принять в оценке пожарной опасности производства при аварийном режиме и следует ли учитывать работу вентиляции или наличие дублирующей аварийной вентиляции.

Наряду с этим могут возникнуть и другие вопросы: следует ли относить к категории пожароопасных производства, связанные с применением жидкостей с температурой вспышки выше 120° , если они не подвергаются нагреву*, а также, в какой мере опасны горючие жидкости, применяемые в водных растворах (например,

* В отношении пожарной опасности технологических процессов, связанных с нагревом горючих жидкостей, имеются указания только по нефтепродуктам (ПТУСП МНП 02—51), причем к числу взрывоопасных относятся производства, связанные с нагревом жидкостей до 250°C и выше [9].

этиленгликоль, глицерин, аммиачная вода, спиртовые растворы и пр.).

Если сопоставить требования Правил устройства электроустановок и Противопожарных норм строительного проектирования, нетрудно установить некоторые противоречия.

В частности, нормами Н 102—54 вовсе не предусматривается необходимость анализа возможных аварийных условий, но учитывается количество обращающихся в производстве газов и горючих жидкостей, которые могут образовать с воздухом взрывоопасные смеси.

Правильно отмечают в статье В. С. Николаева [5] те усложнения в проектировании, которые связаны с отнесением производства к категории А по нормам Н 102—54. При этом зачастую деление производственных помещений на различные категории недостаточно обосновано, так как оно не подкрепляется расчетами и носит чисто формальный характер. В то же время при отнесении производства к категории А значительную сложность представляют конструктивные решения, исключающие возможность случайного искрообразования (например, при ходьбе, движении кранов, ударах металлических частей и т. п.), а также — противозрывные мероприятия. Причем зачастую, при отсутствии достаточных данных об условиях взрывоопасности здания химических цехов проектируются с завышенными объемами. Поэтому при проектировании следует предусматривать повышенные требования к противопожарным мероприятиям, исходя из действительной необходимости и избегая ненужной перестраховки.

Не следует во всех случаях относить выделяемое количество горючих газов или паров на весь объем помещения.

По нашему мнению, при больших кубатурах помещений в условиях аварийного положения этот метод расчета будет методически неверным.

Правильнее будет задаться какой-то условной зоной, в пределах которой и следует предусматривать все необходимые мероприятия, требуемые как нормами Н 102—54 для категории А, так и Правилами ПЭУ МЭ СССР для класса В-1. Особо опасные в отношении выделения горючих газов или паров участки необходимо оборудовать местными аварийными отсосами.

Это же положение частично следует распространить и на планировочное и конструктивное решения зданий, обратив особое внимание на противозрывные мероприятия (устройство легкобрасываемых панелей, световых фонарей, проемов в междуэтажных перекрытиях, если они не предусматриваются соображениями технологического порядка, остекление и т. п.), которые следует сосредоточить в пределах только опасной зоны.

Одновременно следует предусматривать противозрывную защиту отдельных аппаратов и механизмов в сочетании с защитой строительных конструкций.

К сожалению, в нормах Н 102—54 нет никаких методических

или разъяснительных указаний о том, какие количества газов и паров могут образовать взрывоопасные соотношения с воздухом.

Очевидно, что для решения этих задач, особенно в стадии проектирования взрывоопасных предприятий, необходимо подойти к ним расчетным путем.

Методика подобных расчетов и освещение вопросов пожарной опасности производств, связанных с применением горючих газов и жидкостей, являются основными задачами, которые поставили перед собой авторы настоящей брошюры.

В брошюре авторы впервые делают попытку рекомендовать единый метод оценки пожарной опасности производств в свете противопожарных норм Н 102—54 и Правил устройства электро-технических установок, с учетом возможных аварийных условий. Кроме того, авторы используют материал секции противопожарной техники НТО ГХ и АТ по выработке единой классификации по пожарной опасности жидких грузов для транспортных министерств и ведомств [6, 7].

ГЛАВА I

ОЦЕНКА ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ ГОРЮЧИХ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ

1. Показатели пожарной опасности газозвудушных смесей

Взрывоопасность горючих газов и технических газовых смесей может быть в достаточной для практических целей степени охарактеризована:

- а) концентрационными пределами взрываемости в воздухе;
- б) температурой самовоспламенения в воздухе;
- в) скоростью распространения горения.

Под концентрационными пределами взрываемости (называемыми также пределами воспламенения, границами зажигания и т. п.) имеются в виду минимальное (нижний предел) и максимальное (верхний предел) содержания в воздухе горючих газов.

Таблица 3

Наименование	Пределы взрываемости в воздухе в % по объему	
	нижний	верхний
Аммиак	15,50	27,00
Ацетилен	2,50	80,00
Водород	4,0	74,00
Метан	5,0	15,00
Окись углерода	12,50	74,20
Пропан	2,37	9,50
Сероводород	4,30	45,50
Смеси состава в %: по объему		
водород	окись углерода	метан
50	50	—
—	50	50
33,3	33,3	33,3
	6,05	71,8
	7,70	22,8
	5,70	29,9

Вне этих пределов невозможно поджигание газов любым источником воспламенения.

Эти пределы выражаются как в объемных (%), так и в весовых (мг/л) концентрациях.

Обычно при характеристике взрывоопасности предполагается, что смесь находится при нормальных условиях (атмосферном давлении и комнатной температуре).

В табл. 3 приводятся значения концентрационных пределов взрываемости ряда наиболее распространенных газов и газовых смесей в воздухе.

Пределы взрываемости газовых смесей при повышении начальной температуры расширяются. Методика количественного учета влияния начальной температуры изложена дальше. Связь между пределами взрываемости и давлением не является определенной. При умеренном повышении давления (до 10—20 атм) заметного расширения области взрываемости не наблюдается. Так, исследованиями Терреса и Плентца [8] для водорода, метана и окиси углерода в смеси с воздухом при давлениях 1 и 10 атм найдены следующие значения концентрационных пределов взрываемости:

	1 атм	10 атм
водород	9,0—68,5%	9,5—67,5%
метан	6,0—13%	6,6—14%
окись углерода	15,9—2,9%	18,4—62,4%

Эти данные показывают, что незначительное расширение области взрываемости наблюдается лишь для метана, за счет возрастания верхнего предела. В остальных случаях происходит даже сужение пределов, особенно для окиси углерода.

При более высоких давлениях для этих же газов по данным различных исследователей [8] получены следующие результаты.

Пределы взрываемости горючих газов в воздухе при различных давлениях приведены в табл. 4.

Таблица 4

Давление в атм	Водород—воздух		Метан—воздух		Окись углерода— воздух	
	пределы в %		пределы в %		пределы в %	
	нижний	верхний	нижний	верхний	нижний	верхний
1	—	—	6,6	12,7	14,2	71
5	—	68,4	—	—	15,4	67,5
10	—	68,5	—	—	17,8	62,8
20	—	—	7,5	12,5	—	—
30	—	71,9	—	—	20,3	58,8
50	—	73,3	—	—	20,6	56,8
75	—	74,2	—	—	—	—
125	—	74,8	—	—	20,7	51,6
400	—	—	5,2	46,0	—	—

Из этих данных видно, что для метана при средних давлениях область взрываемости сужается, но при очень высоких давлениях

(400 атм) пределы сильно расширяются, особенно верхний предел (увеличение в 2,5 раза). Для водорода имеются экспериментальные данные только для верхнего предела, который при 125 атм увеличивается на 10%.

Следует отметить, что по данным тех же авторов, пределы взрываемости для окиси углерода при давлении до 125 атм сужаются: нижний предел увеличивается на 45%, а верхний предел снижается на 27%. При этом область взрываемости с 57% сужается до 30%.

Исследованиями установлено, что для всех газовых систем значительно более заметное изменение пределов взрываемости наблюдается при понижении давления, причем для таких газов, как водород и окись углерода, сужение пределов начинается при вакууме порядка $100 \div 200$ мм рт. ст. (остаточных), а давление $20 \div 40$ мм рт. ст. (остаточных) является «минимальным давлением», ниже которого

при любом составе смеси зажигание невозможно. Наличие такого критического давления обусловлено тем, что по мере понижения давления верхний и нижний пределы взрываемости прогрессивно сближаются и затем совмещаются друг с другом.

Графически зависимость (рис. 1) пределов взрываемости от давления изображается двумя ветвями кривой, сходящимися в точке минимума, соответствующей обычно стехиометрической смеси.

Заметное влияние на область взрываемости газовых смесей оказывает введение ряда веществ или замена одних компонентов смесей другими.

В атмосфере кислорода эта область значительно расширяется. При этом нижний предел почти не изменяется, а верхний очень резко возрастает. Горючие добавки, наоборот, как правило, сужают пределы взрываемости за счет снижения верхнего предела. Особенно эффективное сужение области взрываемости наблюдается при введении галогидрированных углеводородов.

Ряд дополнительных сведений по влиянию отдельных добавок на пределы взрываемости приводится в следующем параграфе.

Температурой самовоспламенения смеси газа с воздухом называется минимальная температура, при которой происходит воспламенение при отсутствии постороннего источника поджигания.

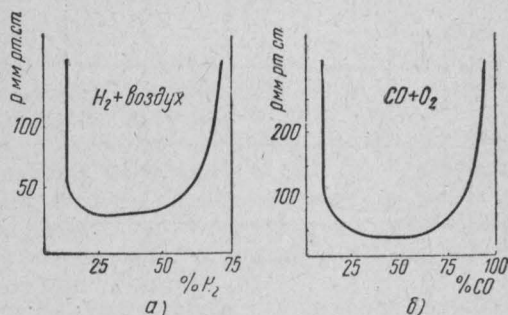


Рис. 1. Зависимость пределов взрываемости от понижения давления:

а — водорода в воздухе; б — окиси углерода в кислороде.

Практически за температуру самовоспламенения принимается температура стенок сосуда, в котором заключена смесь. При достижении этой температуры дальнейший самопроизвольный нагрев смеси приводит к воспламенению. Температура самовоспламенения

газовых смесей зависит от следующих факторов:

состава смеси, причем для большинства веществ минимальная величина температуры самовоспламенения соответствует стехиометрическому соотношению между горючим и воздухом (рис. 2);

объема сосуда, в котором ведется определение (с увеличением объема значение температуры самовоспламенения снижается, вследствие уменьшения теплоотдачи из зоны реакции в окружающую среду); давления (рис. 3).

Существует ряд экспериментальных методов опре-

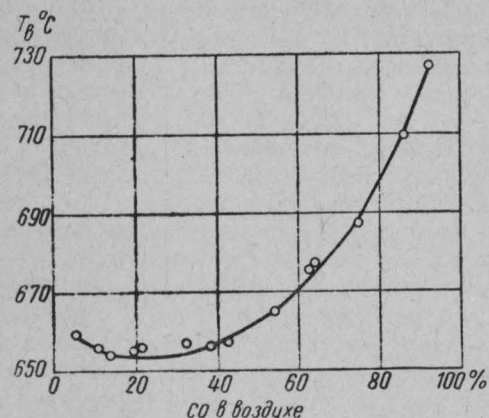


Рис. 2. Зависимость температуры самовоспламенения от состава смеси окиси углерода с воздухом (метод впуска в нагретый сосуд).

деления температуры самовоспламенения газовых смесей. Основными из них являются: метод впуска заготовленной холодной смеси в эвакуированный нагретый сосуд (например, метод «напуска» [9]);

метод нагревания компонентов смеси отдельно и затем смешения их в потоке внутри нагретого сосуда [8];

метод адиабатического сжатия заранее приготовленной смеси [10].

Наиболее удобным для практических целей, по нашему мнению, является первый метод.

Скорость распространения горения (или взрыва), или так называемая нормальная скорость горения, выражается в см/сек.

Чем больше скорость горения газов, тем более серьезные послед-

ствия могут вызвать взрывы, тем большие предосторожности необходимо предпринимать. Различные методы определения скоростей горения газов описываются в монографии [8].

Ниже (табл. 5) приводятся значения максимальных скоростей горения некоторых газов в смеси с воздухом по Хартману [8].

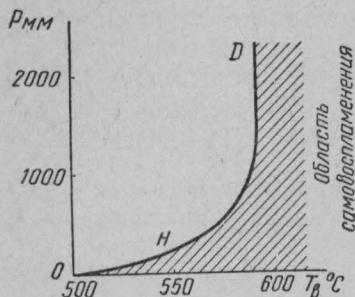


Рис. 3. Зависимость температуры самовоспламенения от давления для водородо-воздушной смеси.

Таблица 5

Наименование	Скорость горения (максимальная) в см/сек	% горючего газа в смеси с воздухом	% горючего газа в стехиометрической смеси с воздухом
Водород	267,0	42,0	29,5
Ацетилен	131,0	10,0	7,7
Этилен	63,0	7,0	6,5
Пропилен	43,5	4,8	4,5
Метан	37,0	10,5	9,5

Следует учитывать, что скорость распространения пламени зависит не только от природы горючего компонента смеси, но и от формы и размеров сосуда, в котором пламя распространяется, а также от состояния внутренней поверхности сосуда. Например, при распространении взрыва в трубах скорости горения примерно удваиваются. Если трубы достаточно длинны и их внутренняя поверхность шероховата, горение многих газов может перейти в наиболее опасный вид взрыва — детонацию.

2. Показатели пожарной опасности легковоспламеняющихся и горючих жидкостей

Взрывоопасность паров горючих жидкостей характеризуется:

- а) температурой вспышки паров;
- б) концентрационными и температурными пределами взрываемости паров в воздухе;
- в) температурой самовоспламенения паров в воздухе;
- г) скоростью распространения горения.

Температура вспышки паров

Это самая низшая температура жидкости, при которой пары образуют с воздухом смесь, способную воспламениться при поднесении к ней пламени.

Температура вспышки определяется: в закрытом тигле — по ГОСТ 6356—52, в приборе ПВН — по ГОСТ 1421—53; в открытом тигле — по ГОСТ 4333—48, в аппарате — по ГОСТ 1369—42. При определении в открытом тигле получаются менее точные данные, разнящиеся в отдельных случаях при высоких температурах на несколько десятков градусов [9].

Температура вспышки принята также в международной практике и определяется либо в закрытом тигле (сосуде), либо в открытом тигле.

Для определения температуры вспышки в закрытом тигле применяется прибор Мартенс-Пенского. Модификация этого прибора

принята и в СССР по ГОСТ 1421—53, тип ПВНЭ (с электронагревом) [9].

По решению международного совещания экспертов по опасным веществам в Женеве (1956 г.), о котором была опубликована информация в журнале «Пожарное дело» [7], воспламеняющиеся жидкости разделяются на две группы:

а) с точкой воспламенения* ниже 23°C (73°F) в закрытом сосуде или $26,6^{\circ}\text{C}$ (80°F) в открытом сосуде;

б) с точкой воспламенения от 23°C (73°F) до $60,5^{\circ}\text{C}$ (141°F) в закрытом сосуде или от $26,2^{\circ}\text{C}$ (80°F) до $65,6^{\circ}\text{C}$ (150°F) в открытом сосуде.

Взрывоопасность паров любой жидкости связана с нагревом продукта выше температуры вспышки. По практическим данным, нагрев горючих жидкостей в таре под действием солнечных лучей возможен примерно до $+60^{\circ}\text{C}$. Поэтому следует признать наиболее рациональной классификацию жидкостей, по которой к категории взрывоопасных относятся жидкости с температурой вспышки паров до 65°C [6].

Технологические операции, связанные с нагревом жидкостей выше их температур вспышки, следует также относить к числу взрывоопасных.

Противопожарными техническими условиями нефтегазоперерабатывающей промышленности рекомендовано относить к числу взрывоопасных производства, связанные с нагревом продукта выше 250°C , так как эти температуры приближаются к температуре самовоспламенения некоторых нефтяных масел, топлив и керосинов [9].

Пределы взрываемости паров в воздухе

Пределы взрываемости паров жидкости в воздухе могут выражаться либо температурами жидкости (температурные пределы), либо концентрациями паров (концентрационные пределы).

Для оценки взрывоопасности жидкостей в закрытых емкостях и аппаратах рекомендуется пользоваться температурными пределами, а в условиях помещений и на воздухе, где могут образоваться концентрации паров в ненасыщенном состоянии, необходимо знать и концентрационные пределы взрываемости.

Нижним температурным пределом взрываемости называется самая низшая температура жидкости, при которой насыщенные пары ее с воздухом в замкнутом объеме образуют смесь, способную еще воспламениться при поднесении к ней источника воспламенения.

Концентрация паров при нижнем температурном пределе соот-

* По принятой в СССР терминологии температура вспышки паров, определяемая в закрытом тигле (ГОСТ 6356—52) или в открытом тигле (ГОСТ 4333—48).

ветствует нижнему концентрационному пределу взрываемости.

Верхним температурным пределом взрываемости называется та наивысшая температура жидкости, при которой насыщенные пары ее с воздухом в замкнутом объеме образуют смесь, способную воспламениться при поднесении к ней источника воспламенения. При более высокой температуре жидко-кости образуется смесь насы-щенных паров с воздухом, не способная гореть. Концентра-ция паров при верхнем тем-пературном пределе соответс-тует верхнему концен-трационному пределу взрываемости.

Температурные пределы ТП определяются по методике ЦНИИПО [9] в приборе, по-казанном на рис. 4.

Температурные пределы взрываемости могут быть пере-считаны в концентрационные по следующим формулам:

$$НП = \frac{P_1 \cdot 100}{P_{общ}} \% ;$$

$$ВП = \frac{P_2 \cdot 100}{P_{общ}} \% ,$$

где: НП и ВП — нижний и верх-ний концен-трационные пределы в процентах по объему;

P_1 и P_2 — давление на-сыщенных па-ров (по табличным или экспериментальным дан-ным) при температурах, соответствующих нижне-му или верхнему температурным пределам;

$P_{общ}$ — атмосферное давление при определении темпера-турных пределов.

В табл. 6 приводятся значения пределов взрываемости паров некоторых горючих жидкостей [9].

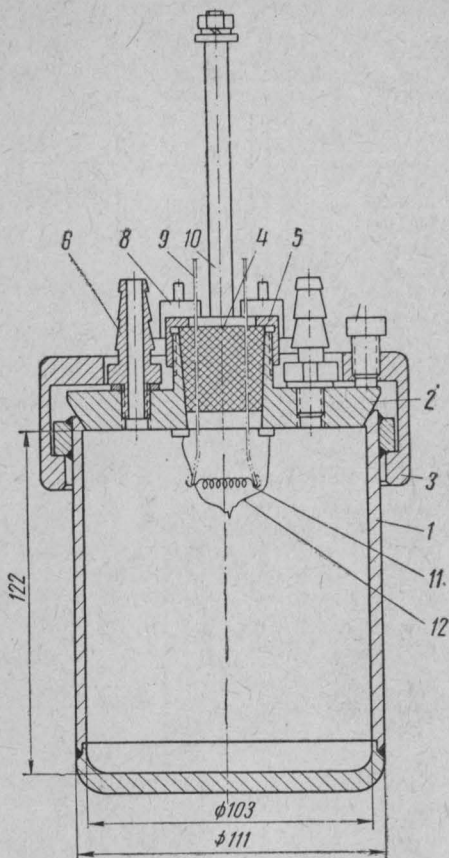


Рис. 4. Прибор ТП (ЦНИИПО) для определения температурных пределов взрываемости паров жидкости в воз-духе:

- 1 — резервуар для испытуемых жидкостей;
- 2 — съемная крышка; 3 — зажимная крышка;
- 4 — каучуковая пробка; 5 — прижимная гайка;
- 6 — два штуцера; 8 — штуцеры для ввода термопар; 9 — контакты спирали; 10 — стойка; 11 — спираль (источник воспламенения); 12 — хромель-копелевая термопара.



Наименование вещества	Температурные пределы взрываемости насыщенных паров в воздухе в °С		Концентрационные (исчисленные из температурных) пределы взрываемости паров в воздухе в % по объему	
	нижний	верхний	нижний	верхний
Ацетон	-20	+6	2,6	12,2
Бензол	-14	+12	1,1	6,8
Кислота нитрилакриловая	-5	+25	1,85	15,1
Ксилол (смесь изомеров)	+24	+50	0,93	4,5
Сероуглерод	-50*	+26*	1,0	50,0
Спирт метиловый	+7	+39	6,0	34,7
Спирт пропиловый-н	+20	+53	2,02	13,55
Спирт этиловый	+11	+40	3,3	18,4
Толуол	0	+30	0,92	5,0
Фурфурол	+60	+72	1,84	3,4
Этилбензол	+18	+45	0,9	3,9
Эфир диэтиловый (серный)	-45	+13	2,74	44,3

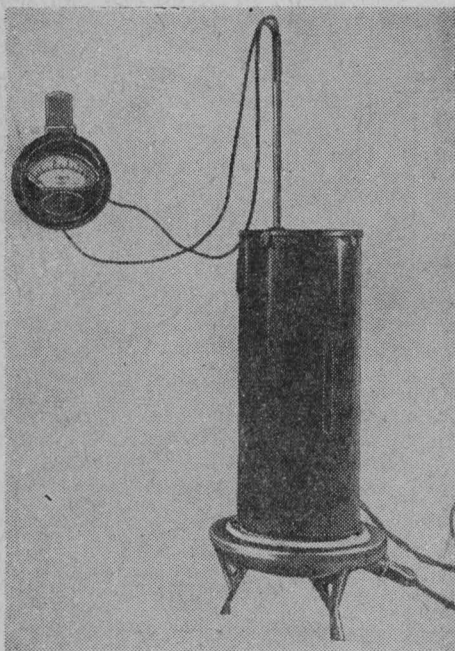


Рис. 5. Общий вид прибора для определения температуры самовоспламенения паров жидкостей в воздухе методом «капли».

Наиболее взрывоопасными являются жидкости, имеющие широкие пределы взрываемости (например, сероуглерод), а также — с нижним пределом взрываемости менее 1% (бензол, толуол и др.) и температурой вспышки (нижним температурным пределом) ниже +15°С.

Температура самовоспламенения паров в воздухе

Температура самовоспламенения паров жидкостей в воздухе для практических целей может быть определена методом «капли» по методике ЦНИИПО в щелевой печи [9] или методом «напуска» (рис. 5, 6); в том и другом случае возможно фиксировать индукционный период (время запаздывания) воспламенения.

Значения температуры са-

* Исчислены из концентрационных пределов.

мовоспламенения и времени запаздывания принимаются во внимание при классификации взрывоопасных смесей по группам воспламеняемости [3,4].

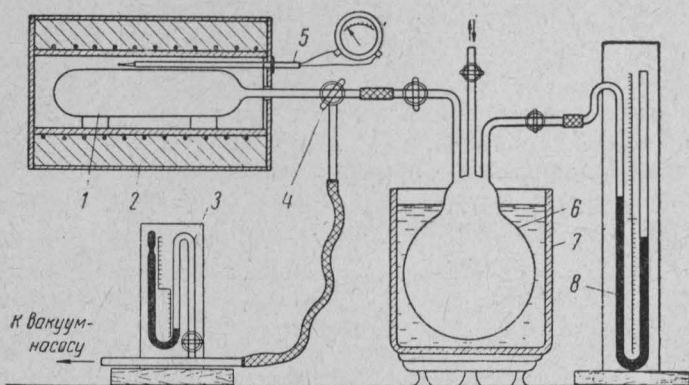


Рис. 6. Прибор для определения температуры самовоспламенения паров жидкостей в воздухе методом «напуска»:

1 — реакционный сосуд; 2 — кольцевая печь с электронагревом; 3 — вакуумметр; 4 — перепускной кран; 5 — термопара; 6 — смесь; 7 — нагревательная баня; 8 — манометр.

Значительный практический интерес представляют сведения о связи температуры самовоспламенения различных веществ с их химической природой, которые позволяют ориентировочно оценивать этот показатель. Например, с увеличением содержания атомов углерода в молекулах представителей предельных и этиленовых углеводородов, а также с увеличением их ненасыщенности температура самовоспламенения снижается. Сложные, легкоразлагающиеся вещества имеют более низкую температуру само-

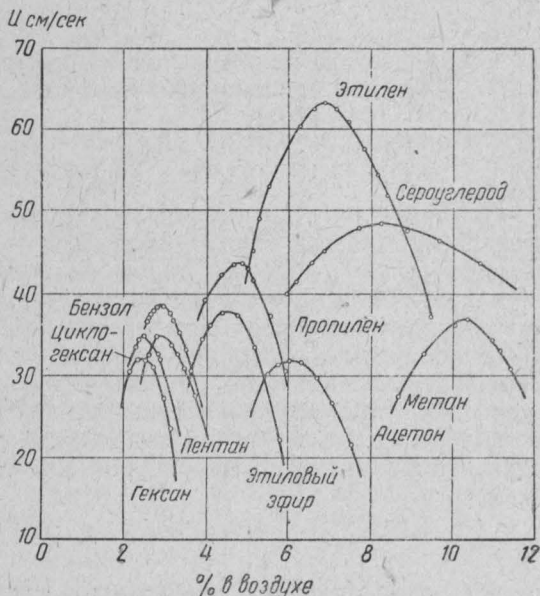


Рис. 7. Зависимость скорости горения газопаровоздушных смесей от состава:
u — скорость горения в см/сек.

воспламенения, чем элементы и устойчивые молекулы, состоящие из незначительного числа атомов. Соединения нормального строения воспламеняются легче, чем соответствующие соединения с разветвленной структурой. Температура самовоспламенения ароматических соединений выше соответствующих алифатических соединений, которые в свою очередь имеют более высокие значения, чем непредельные соединения.

Скорость распространения горения (взрыва).

Она выражается в *см/сек* и имеет тот же физический смысл и значение, как и для газов.

В табл. 7 приводятся значения максимальных скоростей горения горючих паров в смеси с воздухом. Зависимость этих скоростей от состава показана на рис. 7 [8, 10].

Таблица 7

Наименование	Скорость горения (максимальная) в <i>см/сек</i>	% горючего в смеси с воздухом	% горючего в стехиометрической смеси с воздухом
Сероуглерод	48,5	8,2	6,5
Бензол	38,5	3,0	2,7
Диэтиловый эфир	37,5	4,5	3,4
Циклогексан	35,0	2,5	2,3
Гексан-н	32,0	2,5	2,2
Ацетон	31,8	6,0	5,0

3. Расчетные определения концентраций газов и паров и показателей пожарной опасности

Расчетные определения концентрации насыщенных паров в воздухе

При хранении горючих жидкостей в таре, емкости или аппарате степень насыщения парами свободного пространства находится в зависимости от упругости паров жидкости, т. е. определяется ее температурой. Данной температуре жидкости всегда соответствует определенная упругость насыщенного пара, а следовательно, и его количество в единице объема, называемое концентрацией. Значения давлений насыщенных паров при различных температурах для большого числа органических соединений представлены в таблицах Стэлла [11] и Иордана [12]. Связь между упругостью пара вещества и его температурой может быть выражена уравнением:

$$\lg p = -A + \frac{B}{T},$$

где: p — давление пара в мм рт. ст.;
 A и B — константы;
 T — абсолютная температура.

Если эту зависимость нанести на график с координатами $\lg p$ и $\frac{1}{T}$, то она выразится прямой линией. С помощью такого построения (как и с помощью уравнения) можно найти давление насыщенного пара при любой температуре. При отсутствии справочных значений упругости пара можно воспользоваться сравнительным методом расчета, предложенным В. А. Киреевым [13]. Метод основывается на сопоставлении давлений насыщенного пара различных веществ при одной температуре с помощью уравнения:

$$\lg p_2 = A \lg p_1 + B,$$

где p_2 и p_1 — давление паров сравниваемых веществ при равных температурах. Константы A и B могут быть определены аналитически или графически при условии, что известны хотя бы две точки для искомого вещества.

Для нахождения искомой величины упругости пара строят график, на котором по оси абсцисс в логарифмическом масштабе откладываются значения давления насыщенного пара стандартного вещества (обычно воды), а по оси ординат также в логарифмическом масштабе — упругость пара искомого вещества. Затем по двум известным значениям (одно из них — температура кипения при атмосферном давлении) упругости пара для анализируемого вещества строится линейная зависимость $\lg p_x = f(\lg p_{H_2O})$.

Например [14], необходимо найти давление пара n — пропилового спирта (p_x) при $+40^\circ\text{C}$ и температуру кипения при давлении 147 мм рт. ст. При этом известно, что давления пара пропилового спирта при $+20^\circ$ и 70°C соответственно равны 14,5 и 239 мм рт. ст. При 20 и 70°C давления водяного пара (по таблицам В. И. Вуколовича) [15] соответственно равны 17,5 и 233,7 мм. По двум известным точкам строим график (рис. 8): $\lg p_x = f(\lg p_{H_2O})$.

По тем же таблицам находим, что при 40° давление водяного пара равно 55,3 мм; по графику определяем $p_x = 49,5$ мм. Далее, по графику находим, что давлению пара пропилового спирта, равному 147 мм, отвечает $p_{H_2O} \approx 150$ мм. Этому давлению пара во-

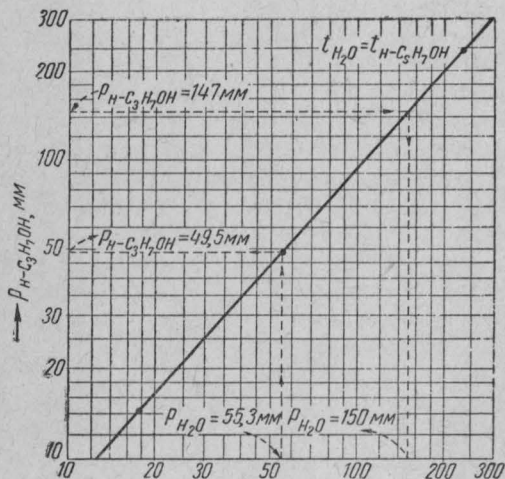


Рис. 8. График для определения давления насыщенного пара вещества в зависимости от давления насыщенного пара стандартного вещества (воды).

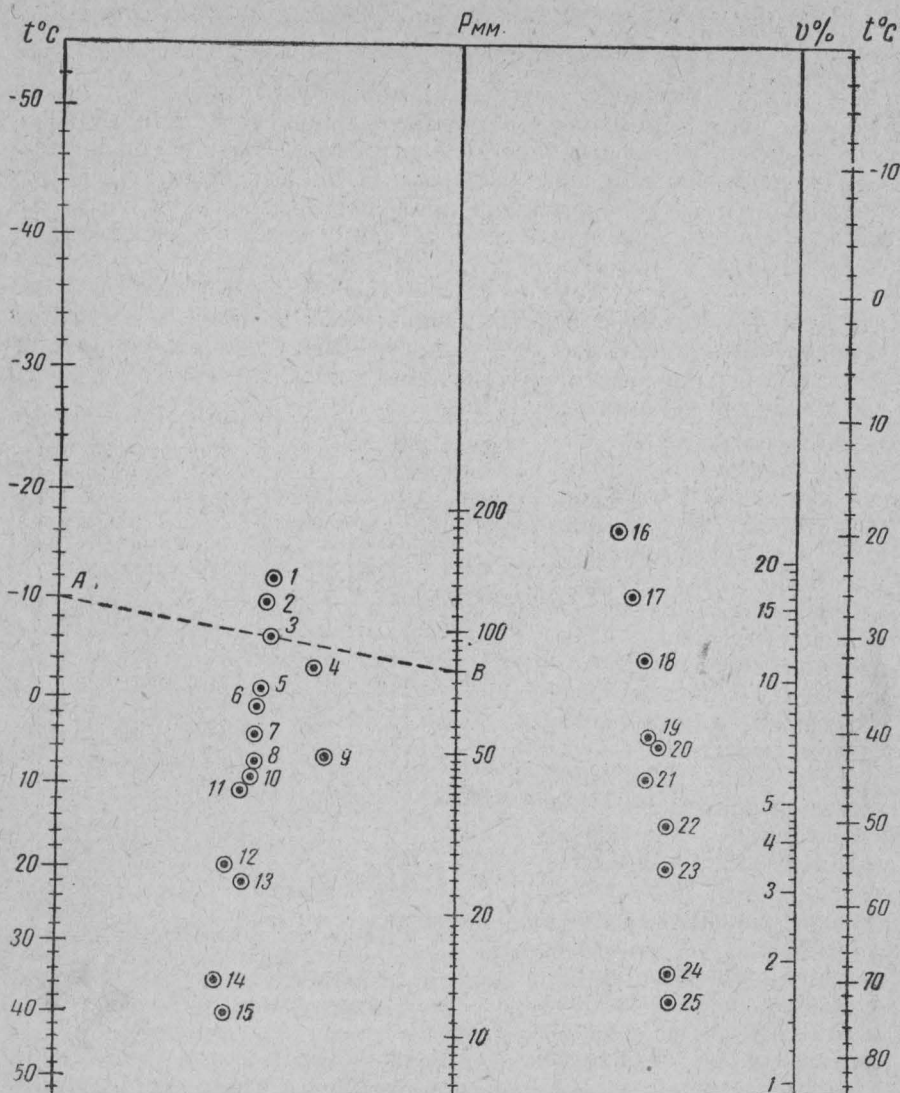


Рис. 9. Номограмма для определения давления насыщенного пара:

1 — изопрен; 2 — диэтиловый эфир; 3 — сероуглерод; 4 — бакинский авиабензин; 5 — этилформиат; 6 — метилацетат; 7 — нормальный гексан; 8 — четыреххлористый углерод; 9 — грозненский автобензин; 10 — бензол; 11 — этилацетат; 12 — бутилацетат; 13 — толуол; 14 — керосин; 15 — скипидар; 16 — ацетон; 17 — метиловый спирт; 18 — этиловый спирт; 19 — вода; 20 — нормальный пропиловый спирт; 21 — уксусная кислота; 22 — нормальный бутиловый спирт; 23 — нормальный амиловый спирт; 24 — бензальдегид; 25 — анилин.

ды соответствует $60,1^{\circ}$; следовательно, искомая температура равна $60,1^{\circ}\text{C}$.

В отдельных случаях для определения давления насыщенного

пара удобно пользоваться номограммами. На рис. 9 приведена номограмма для 25 различных жидкостей.

В середине ее находится шкала давления насыщенного пара жидкостей, а по бокам — шкалы температур. По обеим сторонам шкалы давления расположены точки, относящиеся к различным жидкостям. Так, точка 3 относится к сероуглероду, точка 13 — к толуолу. Для того чтобы определить давление насыщенного пара жидкости при заданной температуре, надо положить линейку или лист бумаги так, чтобы соединить показание температуры с центром кружка искомой жидкости. Место, где линейка пересечет шкалу давлений, покажет давление насыщенного пара данной жидкости при заданной температуре.

Например, требуется определить давление насыщенного пара сероуглерода при температуре — 10°. Для этого в списке жидкостей, помещенном под номограммой, находим сероуглерод и принадлежащую ему точку. Сероуглероду принадлежит точка 3, лежащая в левой половине номограммы. На левой шкале температур находим деление, соответствующее — 10°, и соединяем его с данной точкой 3 прямой АВ. При своем продолжении прямая пересекает шкалу давлений насыщенного пара в точке В. Эта точка соответствует давлению паров, равному 80 мм рт. ст. Следовательно, давление насыщенного пара сероуглерода при температуре — 10° равно 80 мм рт. ст. Если точка, принадлежащая жидкости, находится в правой половине номограммы, температура берется на правой шкале (t°С), а давление находится по той же (средней) шкале, как и в первом случае.

Концентрация паров или газов в воздухе обычно выражается в процентах по объему или по весу в миллиграммах на литр ($мг/л = г/м^3$) воздуха.

В помещении (вне тары, емкости или аппаратуры) также могут содержаться в воздухе пары горючих жидкостей, но уже в ненасыщенном состоянии. Однако в относительно герметизированном, не вентилируемом помещении ограниченного объема могут создаваться концентрации предельного насыщения. Предельная концентрация насыщенных паров жидкости ($K_{об}$) в объеме аппарата может быть определена из простой формулы:

$$K_{об} = \frac{p_t \cdot 100}{P_{общ}} \%,$$

где: p_t — давление (упругость) паров жидкости при температуре $t^\circ\text{C}$, в мм рт. ст.;

$P_{общ}$ — общее давление смеси, или атмосферное давление, в мм рт. ст.

Пересчет объемной концентрации ($K_{об}$) в весовую ($K_{вес}$) и обратно может быть произведен по формулам:

$$1 \text{ мг/л} = \frac{6,236 T}{M \cdot P_{общ}} \% \text{ об.}$$

и

$$1 \text{ об. \%} = \frac{M \cdot P_{общ}}{T \cdot 6,236} \text{ мг/л},$$

где: T — абсолютная температура;

M — молекулярный вес;

$P_{общ}$ — атмосферное давление в мм рт. ст.

В практике при расчетах концентраций в воздухе эти формулы могут быть упрощены: полагая $T = 293^\circ$ (при температуре $+20^\circ\text{C}$) и атмосферное давление $P_{общ} = 750$ мм рт. ст., можно видеть, что

$$\text{отсюда: } 1 \text{ мг/л} = \frac{6,236 \cdot 293}{M \cdot 750} = \frac{2,4}{M} \% \text{ об.};$$

$$1 \% \text{ об.} = \frac{M \cdot 750}{293 \cdot 6,236} = M \cdot 0,41 \text{ мг/л.}$$

Расчетные определения температур вспышки горючих жидкостей

Различными исследователями неоднократно делались попытки дать расчетные формулы для температур вспышки. Орманди и Грэвен, используя свои опытные данные по определению температур вспышки на приборе Мартенс-Пенского, а также на приборе своей конструкции, вывели следующую зависимость температуры вспышки от температуры кипения индивидуальной жидкости:

$$T_{всп} = T_{кип} \cdot K,$$

где: $T_{всп}$ — температура вспышки в градусах абсолютной шкалы;

$T_{кип}$ — температура кипения в градусах абсолютной шкалы;

K — постоянная величина; $K \approx 0,736$.

По этой формуле получаются лишь приблизительно величины температур вспышки; авторы дают для постоянной K значения в пределах $0,720 - 0,782$.

Например, для бензола температура кипения $+80,1^\circ\text{C}$, $T_{кип} = 273 + 80 = 353^\circ$. $T_{всп} = 353 \cdot 0,736 = 260^\circ$; или $t_{всп} = 260 - 273 = -13^\circ\text{C}$. Для диэтилового эфира температура кипения $+34,6^\circ\text{C}$; отсюда $T_{кип} = 307,6^\circ$, $T_{всп} = 307,6 \cdot 0,736 = 226^\circ$ или $t_{всп} = 226 - 273 = -47^\circ\text{C}$.

Исчисленные данные близки к экспериментально определенным [9]: для бензола — 14° , а для диэтилового эфира — 45°C .

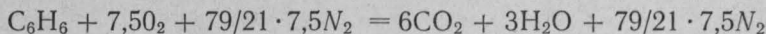
Более точно температура вспышки может быть исчислена по формуле Торнтона, где определяется минимальная упругость паров (p_t) данной жидкости, обеспечивающая загорание смеси паров с воздухом, с последующим определением (по таблицам) соответствующей температуры, которая и будет являться температурой вспышки. Формула эта имеет вид:

$$p_t = \frac{P_{общ}}{1 + (N - 1) \cdot 4,76},$$

где: p_t — давление паров, соответствующее температуре вспышки $t^\circ\text{C}$;

$P_{общ}$ — общее давление смеси паров с воздухом в мм рт. ст.;
 N — число атомов кислорода, участвующее в сгорании одного моля горючей жидкости (из уравнения сгорания стехиометрической смеси).

Например, для бензола — C_6H_6 при атмосферном давлении $P = 750$ мм рт. ст. Из уравнения сгорания бензола в воздухе:



видно, что число $N = 15$. Отсюда:

$$p_t = \frac{750}{1 + (15 - 1) \cdot 4,76} = \frac{750}{67,6} = 11 \text{ мм рт. ст.}$$

Этому давлению паров бензола соответствует температура — $12^\circ C$. Если имеются точные литературные данные по нижнему пределу взрываемости паров индивидуальной жидкости, то еще более точно температура вспышки (нижний температурный предел взрываемости насыщенных паров в воздухе) может быть исчислена, исходя из общего выражения концентрации:

$$K_{об} = \frac{p_t \cdot 100}{P_{общ}}, \text{ откуда } p_t = \frac{K_{об} \cdot P_{общ}}{100}.$$

Например, для бензола нижний предел взрываемости паров в воздухе $НП = 1,1\%$ по объему [9], отсюда:

$$p_t = \frac{1,1 \cdot 750}{100} = 8,3 \text{ мм рт. ст.}$$

Из таблиц [11] можно определить, что этой упругости паров соответствует температура — $14^\circ C$.

Расчетные определения пределов взрываемости

Для расчета значений нижнего и верхнего пределов взрываемости индивидуальных горючих веществ и однородных газовых смесей с воздухом можно пользоваться следующими эмпирическими формулами:

$$НП = \frac{100}{1 + (N - 1) \cdot 4,76} \% \text{ об.};$$

$$\text{или } НП = \frac{M}{[(N - 1) \cdot 4,76] V_t} \% \text{ л};$$

$$ВП = \frac{4 \cdot 100}{4 + 4,76N} \% \text{ об.}; \text{ или}$$

$$ВП = \frac{4M}{(4 + 4,76N) V_t} \% \text{ л};$$

здесь: N — число атомов кислорода, участвующее в сгорании одного моля горючего (из уравнения сгорания стехиометрической смеси с кислородом воздуха);

v_t — объем граммоля при начальной температуре $t^\circ\text{C}$ в л;

M — молекулярный вес горючего компонента смеси.

Например, для бензола при начальной температуре $+20^\circ\text{C}$ ($V_t = 24,05$ л):

$$НП = \frac{100}{1 + (15 - 1) \cdot 4,76} = \frac{100}{67,6} = 1,5\% \text{ об.}$$

$$\text{или } НП = \frac{M}{[(15 - 1) \cdot 4,76] V_t} = \frac{78,11}{66,6 \cdot 24,05} = 0,046 \text{ г/л} = 46 \text{ мг/л};$$

$$ВП = \frac{4 \cdot 100}{4 + 4,76 \cdot 15} = \frac{400}{75,4} = 5,3\% \text{ об.}$$

$$\text{или } ВП = \frac{4 \cdot 78,11}{(4 + 4,76 \cdot 15) 24,05} = 0,174 \text{ г/л} = 174 \text{ мг/л.}$$

Для проверки переведем объемную концентрацию, равную 5,3%, в весовую по упрощенной формуле:

$$1\% \text{ об.} = M \cdot 0,41 \text{ мг/л}; \quad 5,3\% = 5,3 \cdot 78,11 \cdot 0,41 = 170 \text{ мг/л},$$

т. е. получаются достаточно близкие для практики результаты. Вместе с тем исчисленные по этим формулам значения пределов (1,5 и 5,3%) отличаются от экспериментальных (1,1—6,8%). Эта разница особенно сказывается на значении верхнего предела.

Кроме изложенного метода расчета пределов взрываемости, практическую помощь может оказать ряд предлагаемых ниже правил и закономерностей, связывающих пределы взрываемости с молекулярной структурой горючих компонентов газопаровоздушных смесей.

Так, Бургес и Уиллер [8] предложили следующее правило: произведение нижнего предела (в % по объему) на теплоту сгорания (в ккал/моль) для большинства углеводородов лежит в области 1100. Необходимо отметить, что для первых четырех членов метанового ряда расчеты согласуются с опытными данными, но в дальнейшем расчеты приводят к значительно заниженным против экспериментальных значениям нижних пределов взрываемости.

А. Н. Баратовым было установлено, что в пределах гомологических рядов нижние и верхние пределы взрываемости связываются с содержанием атомов углерода в молекуле следующими соотношениями:

$$[C_{Н. \text{пред}}] (n) = \frac{1}{a(n-1) + b};$$

$$[C_{В. \text{пред}}] (n) = kn - m,$$

где: $[C_{Н. \text{пред}}]$ и $[C_{В. \text{пред}}]$ — нижний и верхний концентрационные пределы соответственно;

n — содержание атомов углерода в молекуле гомолога;

a, b, k и m — константы.

Численные значения констант для нескольких гомологических рядов, а также метод расчета нижних пределов изложены в работе [18].

Полезно помнить также ряд следующих качественных наблюдений.

С увеличением молекулярного веса в пределах гомологических рядов снижаются как верхние, так и нижние пределы взрываемости. Причем за счет более быстрого падения кривой верхних пределов область взрываемости заметно сужается. На рис. 10 показано изменение пределов взрываемости $C_{пред}$ для формиатов (сложных эфиров муравьиной кислоты и предельных спиртов) с увеличением содержания в них атомов углерода (ΔC).

Разветвление структуры, с одной стороны, заметно снижает температуру вспышки вещества за счет увеличения упругости пара жидкости, а с другой стороны, — несколько повышает нижние пределы и сужает область взрываемости.

Например, при прочих равных условиях пропанол и изопропанол имеет соответственно следующие показатели: температуры вспышки $+20$ и $+8^\circ\text{C}$; нижние пределы — $2,02$ и $2,25\%$; верхние пределы — $13,55$ и $11,65\%$ [9]. Последние обстоятельства обуславливаются увеличением стабильности вещества с разветвлением его молекулярной структуры.

Расчетные определения пределов взрываемости для сложных (многокомпонентных) газовых и паровоздушных смесей

Для сложной газо-паровоздушной смеси известного состава по объему пределы взрываемости могут быть подсчитаны по формуле Ле-Шателье:

$$P = \frac{100}{\frac{k_1}{n_1} + \frac{k_2}{n_2} + \dots + \frac{k_n}{n_n}} \%,$$

где:

P — предел взрываемости (верхний или нижний);

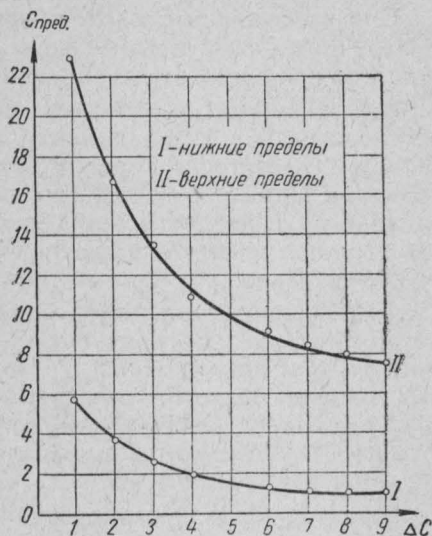


Рис. 10. Кривые изменения пределов взрываемости (C) для формиатов с увеличением в них числа атомов углерода (ΔC).

$k_1, k_2 \dots k_n$ — концентрации горючих компонентов в процентах по объему в горючей части смеси (причем $k_1 + k_2 + k_n = 100\%$);

$n_1, n_2 \dots n_n$ — соответствующие пределы взрываемости чистых компонентов смеси в процентах по объему.

При вычислении пределов взрываемости смеси в весовых концентрациях (г/л) в этой формуле $k_1, k_2 \dots k_n$ заменяются соответственно весовыми процентами горючих компонентов.

Для подобных по природе веществ (смеси углеводородов, растворителей и т. д.) данные, рассчитанные по формуле Ле-Шателье, достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными. Однако для веществ, которые оказывают значительное влияние друг на друга при горении, эта формула, являющаяся простым применением правила смешения, не выполняется даже приблизительно.

Ниже приводится пример практического использования формулы Ле-Шателье для предупреждения возможности взрыва. Положим, по условиям ведения технологического процесса содержание водорода в смеси с воздухом в одной из емкостей составляет 60% по объему. Известно [10], что область взрываемости водорода в смеси с воздухом от 4 до 74%. Следовательно, имеющаяся смесь является взрывоопасной.

Ставится задача — предупредить возможность взрыва этой смеси. Очевидно, этого можно добиться путем снижения верхнего предела взрываемости смеси ниже 60% (например, до 50%).

Технологический процесс допускает присутствие в смеси до 5% какого-либо углеводородного газа (например, пропана).

Исходя из принципа Ле-Шателье, разбавлением смеси пропаном, верхний предел которого в воздухе составляет всего 9,5% [10], можно в значительной степени снизить верхний предел смеси.

Подсчитаем, до какого значения снизится верхний предел взрываемости смеси 60% водорода с воздухом, если в нее ввести 5% пропана.

Согласно формуле Ле-Шателье:

$$ВП = \frac{100}{\frac{\% H_2}{ВП_{H_2}} + \frac{\% C_3H_8}{ВП_{C_3H_8}}} = \frac{100}{\frac{92,3}{74,0} + \frac{7,7}{9,5}} \cong 48,5\%,$$

где % H_2 и % C_3H_8 соответствуют концентрации горючих компонентов в смеси без учета негорючих компонентов и равны соответственно:

$$\frac{60 \cdot 100}{60 + 5} = 92,3\%$$

и

$$\frac{5 \cdot 100}{65} = 7,7\%;$$

$ВП$, $ВП_{H_2}$, $ВП_{C_3H_8}$ — верхние пределы смеси водорода и пропана в воздухе соответственно.

Отсюда можно видеть, что при добавке всего 5% пропана верхний предел взрываемости смеси, содержащей 60% водорода, снижается до 48,5%. Таким образом, полностью предупреждается возможность взрыва смеси.

ГЛАВА II

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ В ВОЗДУХЕ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПОМЕЩЕНИЙ ГОРЮЧИХ ГАЗОВ И ПАРОВ ЖИДКОСТЕЙ

1. Экспериментальное определение концентраций горючих газов и паров

(обзор существующих методов газоопределения)

В настоящее время имеется значительное число разнообразных типов газоанализаторов, предназначенных для количественного определения содержания в воздухе различных газов и паров.

В данном кратком обзоре приводятся сведения по приборам, имеющим практическое значение для контроля взрывоопасности. Для обнаружения в воздухе горючих газов и паров известны газоанализаторы, основанные на следующих основных принципах: изменении скорости диффузии газа или пара; изменении скорости истечения газа; сокращении объема продуктов сгорания; повышении температуры предварительно нагретой платиновой проволоки при сжигании на ней анализируемой пробы газопаровоздушной смеси; термомагнитной конвекции некоторых газов; измерении объема анализируемой смеси при поглощении газа различными реагентами.

К газоанализаторам, предназначенным для контроля среды на взрывоопасность, должны предъявляться следующие технические требования [22]:

- 1) прибор должен быть взрывозащищенным;
- 2) прибор должен в течение длительного периода времени сохранять свою калибровку, которую следует периодически проверять;
- 3) минимальный предел измерения прибора включает величину нижних пределов анализируемых газов с запасом надежности не менее 50% от абсолютного значения нижнего предела;
- 4) прибор должен позволять сравнительно быстро оценивать содержание в воздухе анализируемых газов.

Широкое распространение для оценки содержания в воздухе горючих газов получили приборы, основанные на наиболее специфическом свойстве горючих газов — теплоте их сгорания. В настоящее время разработано значительное число приборов, действие которых основано на повышении температуры платиновой проволоки при сжигании на ней пробы анализируемой среды. Эта проволока составляет одно из плеч моста Уитстона. При повышении температуры сопротивление плеча повышается, равновесие моста нарушается и в измерительной диагонали моста появляется ток, величина которого пропорциональна концентрации горючего компонента в анализируемой пробе.

Эти приборы обладают рядом преимуществ по сравнению с другими, основанными на иных принципах: анализ производится быстро и достаточно точно, прибор может быть выполнен как в виде портативного переносного газоанализатора, так и в виде сигнализатора. Кроме того, варьированием температур накала проволоки можно дифференцировать определение различных газов. Отечественной промышленностью выпускается несколько модификаций этого прибора. Наиболее ранней из них является газоанализатор ПГФ-1, предложенный М. М. Файнбергом. На рис. 11

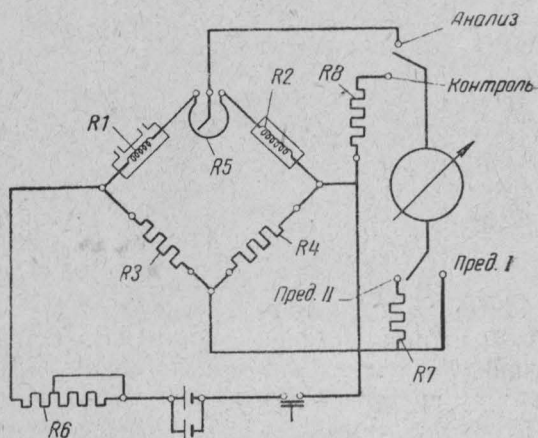


Рис. 11. Принципиальная схема газоанализатора ПГФ:

R_1 — платиновая спираль в измерительной камере; R_2 — платиновая спираль в сравнительной камере; R_3 и R_4 — постоянные сопротивления; R_5 — реохорд для установки прибора на нуль; R_6 — реостат для установки накала сопротивлений R_1 и R_2 ; R_7 — сопротивление, расширяющее пределы измерения прибора; R_8 — предохраняющее сопротивление.

показана принципиальная схема прибора. Платиновая проволока, на которой происходит сжигание анализируемой пробы, помещена в виде спирали в измерительную камеру R_1 . Такая же спираль R_2 находится в изолированной сравнительной камере в атмосфере чистого воздуха. Два других плеча — R_3 и R_4 — равные и постоянные сопротивления. Сопротивления R_5 — R_8 служат для установки различного накала спиралей R_1 и R_2 , что необходимо для дифференцированного анализа газов, а также для расширения пределов измерения гальванометром и установки равновесия моста (установка прибора «на нуль»). Систему питают два

элемента с общей э.д.с. — 9,2 в. С помощью этого прибора можно раздельно определять содержание метана, окиси углерода, водорода и некоторых других газов и паров при их совместном присутствии. Точность прибора по углеводородным газам составляет 0,1%.

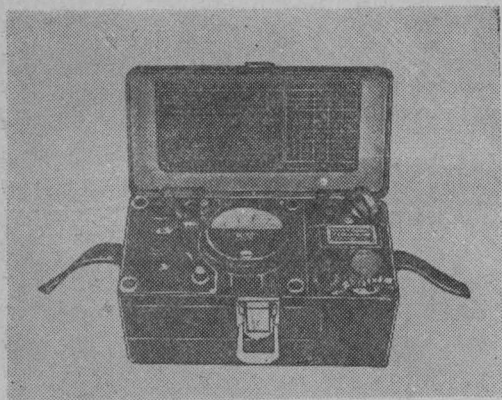


Рис. 12. Внешний вид газоанализатора ПГФ2-ВЗГ.

фильтры, поглощающие отравляющие платину вещества (например, тетраэтилсвинец). В результате появились новые модификации прибора ПГФ-1. Для определения концентраций горючих газов и паров разработан взрывобезопасный газоанализатор ПГФ2-ВЗГ, внешний вид которого показан на рис. 12.

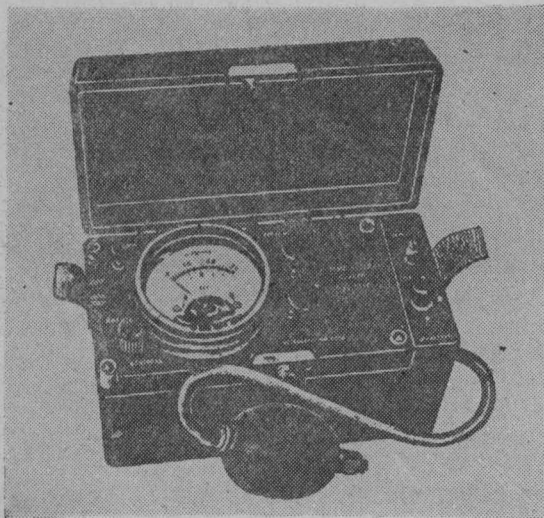


Рис. 13. Внешний вид газоанализатора МБ-2.

Недостатками первоначального варианта прибора являлась невозможность применять его во взрывоопасной среде (поскольку прибор может явиться источником воспламенения), а также использовать его для этилированных бензинов и ряда других продуктов, отравляющих платиновую проволоку. Для устранения этих недостатков применили щелевую защиту от распространения пламени при возникновении его в приборе, а также

Возможность применения подобного газоанализатора для анализа паров этилированных бензинов достигнута с помощью специальных фильтров в приборе ДБ-3, разработанном в Ленинградском институте охраны труда.

Бакинским институтом охраны труда предложена подобная модель МБ-2 (рис. 13) для анализа паров бензина и метана. Внешний вид разработанного на этом же принципе американского га-

зоанализатора [22] показан на рис. 14. Особый практический интерес представляют разработанные на принципе газоанализатора ПГФ приборы, автоматически сигнализирующие о достижении в воздухе опасной концентрации горючих газов.

Отечественной промышленностью освоены два типа сигнализатора горючих газов: СГГ2-В2Б и СГГ2-В4А. Сигнализируемая концентрация горючего газа составляет 20% от нижнего предела воспламенения анализируемой газовой смеси. Прибор выпускается для сигнализации наличия одного газа, указанного в паспорте прибора. Он может определять концентрации горючих газов и паров в помещениях отнесенных по классификации Правил устройства электроустановок [3] к классам В-1 и В-1а.

Электрический принцип конструирования таких приборов позволяет использовать их в различных блокирующих системах, а также в качестве датчика системы, автоматически регулирующей режим вентиляции.

В зарубежной литературе предлагается прибор с измерением температуры при сжигании пробы анализируемой газовой смеси с помощью термопары. Подобный прибор, в котором нагреваемая проволока является элементом термопары, разработан американской фирмой [24]. Известны также приборы, основанные на каталитическом окислении горючего и измерении теплового эффекта с помощью термопар. Отечественной промышленностью изготавливается стационарный газоанализатор - сигнализатор на окись углерода, разработанный Ленинградским институтом охраны труда (ЛИОТ). Каталитическое окисление окиси углерода по двуокиси углерода про-

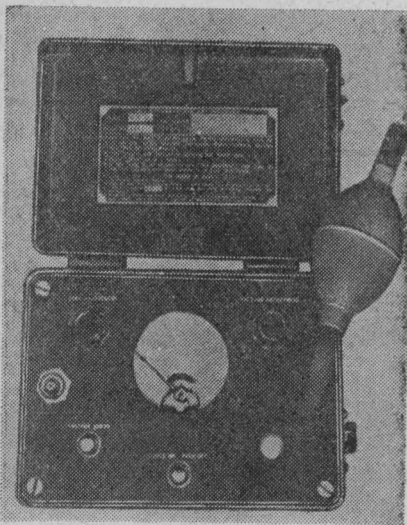


Рис. 14. Внешний вид американского индикатора для обнаружения горючих паров и газов.

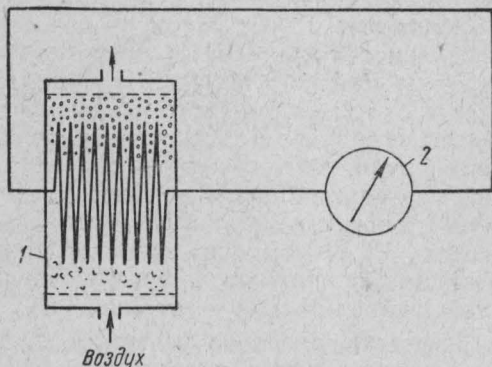


Рис. 15. Принципиальная схема работы газоанализатора-сигнализатора на окись углерода:

1 — реакционная камера; 2 — гальванометр.

исходит на гопкалите при 100°C . Тепловой эффект реакции измеряется дифференциальными термодарами. Принципиальная схема прибора показана на рис. 15. Аналогичный этому прибору дистанционный газоопределитель окиси углерода для санитарно-гигиенических целей выпускается Харьковским заводом маркшейдерских инструментов.

На основе измерения теплового эффекта каталитической реакции окисления с помощью двух термометров сопротивления в СССР разработан стационарный электрический, автоматически действующий термохимический

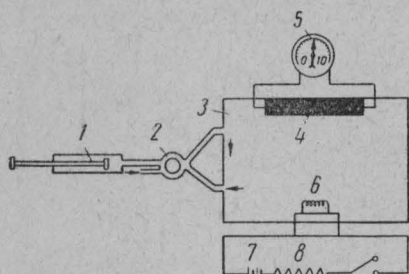


Рис. 16. Схема дистанционного газоопределителя метана в воздухе:

1 — насос; 2 — кран; 3 — камера сгорания; 4 — термостолбик; 5 — гальванометр; 6 — нить накаливания; 7 — аккумулятор; 8 — реостат.

газоанализатор типа ТХГ-Б. Этот прибор предназначен для непрерывного определения содержания горючих газов в избытке кислорода или кислорода в избытке горючих газов и изготавливается в нескольких модификациях для определения кислорода в электролитическом водороде (шкала прибора от 0 до 1% кислорода); кислорода в генераторном газе (шкала прибора от 0 до 1% кислорода); водорода в электролитическом кислороде (шкала прибора от 0 до 2% водорода).

Преимущество прибора заключается в том, что температуры, достигаемые в процессе испытаний, во всех случаях остаются значительно ниже температуры самовоспламенения анализируемых газов. Недостаток этого метода — ограниченность применения. Ряд агрессивных газов и паров (сероводород, сероорганические соединения и др.) являются ядами для катализатора.

Макеевским институтом по безопасности работ в горной промышленности (МакНИИ) разработан дистанционный газоопределитель метана в воздухе. Принцип его действия несколько отличается от каталитического окисления и заключается в следующем. Метан, сгорая на платиновой проволоке, повышает ее накал. Тепловые лучи, испускаемые проволокой, падают на поверхность спаев термостолбика. Возникающая т. э. д. с. характеризует содержание в воздухе метана. Принципиальная схема прибора показана на рис. 16. С помощью прибора можно определить содержание метана на расстоянии до 5 км. Пределы измерения — от 0,1 до 5%, качественная оценка — от 5 до 14%.

Известны довольно успешные попытки создания газоанализатора горючих газов на основе диффузионного эффекта, заключающегося в различии скоростей диффузии через пористую перегородку различных газов. На этом принципе создан газоиндикатор ЛИОТ для определения взрывоопасных концентраций метана

и водорода, а также сланцевого и коксового газов. Он менее точен, чем газоанализатор, описанный выше, но отличается большей стабильностью показаний. Время анализа составляет 2 минуты. В несколько ином конструктивном исполнении, но на таком же принципе разработаны приборы немецкой и английской фирмы [25, 26].

Известны также попытки создания индикаторов горючих газов на основе определения вязкости газов [27, 28].

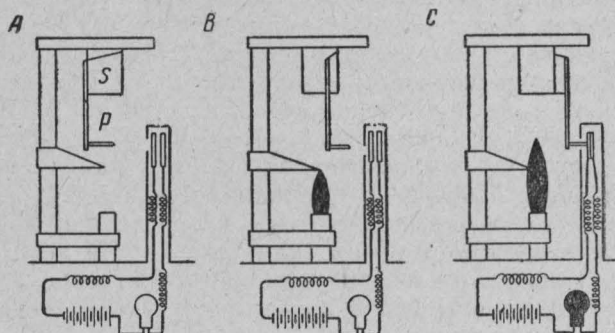


Рис. 17. Принципиальная схема сигнализирующего детектора, действие которого основано на изменении формы и размеров пламени:

S — спираль из биметаллической пластины; *P* — стержень, с помощью которого может замыкаться цепь электролампы;
A — в неработающем состоянии; *B* — нормальное пламя;
C — при наличии опасной концентрации горючего газа в воздухе.

Представляет интерес чрезвычайно простой прибор, принцип действия которого аналогичен лампе Дэви. Оценка содержания горючих газов в воздухе производится по изменению формы, размеров и цвета пламени. В качестве наиболее удобного источника пламени предлагаются паральдегид или бутан [29].

На этом же принципе за рубежом предложен сигнализирующий детектор горючих газов с дополнительной биметаллической пластинкой [22]. В присутствии горючих паров пламя повышается до такой степени, что под его воздействием с помощью биметаллической пластинки происходит замыкание цепи сигнализирующего устройства. Действие прибора показано на рис. 17.

Стандартные методы анализа газов обычно основаны на измерении объема при сжигании пробы газа и поглощении образующейся углекислоты.

К приборам такого типа относятся газоанализаторы типа ОРСА, ВТИ и др. Известны попытки применить этот принцип и для разработки газоанализаторов на горючие газы. Недостатками метода являются следующие обстоятельства: при наличии значительной влажности возможно появление ошибки в показаниях

прибора; трудоемкость и длительность определений; необходимость определенной квалификации исполнителя.

Известны попытки создания газоанализаторов, основанных на измерении теплопроводности [30]. Отечественной промышленностью для непрерывного определения содержания сернистого ангидрида в газовой смеси в пределах 0—10% и 0—15% SO_2 выпускается термокондуктометрический стационарный автоматический газоанализатор типа ТКГ-Т, основанный на сравнении теплопроводности анализируемой смеси с теплопроводностью воздуха. Основным недостаток этих приборов заключается в том, что они реагируют одинаково на все газы, имеющие близкие значения теплоемкости и теплопроводности, независимо от их горючести. Поэтому возможность их применения очень ограничена. В США и Японии разработаны газоанализаторы горючих газов, основанные на измерении показателя преломления [31, 51]. Однако пользование этими приборами связано с необходимостью очистки анализируемых проб от газов, дающих близкое к определяемым газам значение показателя преломления (например, для углекислого газа и метана). Кроме того, этот метод пригоден только для газов, у которых значение показателя преломления значительно отличается от такового для воздуха.

Одной из американских фирм был предложен детектор горючих газов на основе ионизации α -частицами [52]. Действие прибора заключается в просасывании пробы через пространство, ионизированное α -частицами. При наличии в воздухе примесей паров растворителей некоторых газов) сопротивление ионизированного пространства изменяется в зависимости от концентрации последних.

Оригинальный прибор на основе измерения диэлектрической постоянной для определения концентрации паров бромистого метила, употребляемого для защиты от пожара самолетов, описан Грове-Уайтом [53]. Он может найти применение для определения метана, спиртов, эфиров и ацетона при предварительном удалении углекислоты и паров воды.

Сигнализирующий прибор оригинальной конструкции был предложен Уайтом [54]. Он содержит гильзу из алюминия, импрегнированную солью щелочного металла и нагреваемую до 300°C . В присутствии горючих газов эта гильза становится электрическим проводником и замыкает цепь электросигнала.

Значительный интерес представляет карманный прибор, сконструированный американской фирмой [55]. Он имеет форму и размеры авторучки и весит очень мало. Эта «авторучка» излучает красный свет, мигающий на воздухе, но приобретающий устойчивое свечение во взрывоопасной атмосфере. К сожалению, принцип работы этого прибора в литературе не описывается.

Незаслуженно игнорируется, по нашему мнению, чрезвычайно простой, достаточно надежный и удобный психрометрический метод оценки содержания паров горючих жидкостей в воздухе. Этот метод заключается в определении температур «сухим» и «мок-

рым» (в условиях испарения анализируемой жидкости) термометрами. Разность показаний термометров характеризует содержание паров анализируемой жидкости.

Метод отличается универсальностью, т. е. пригоден для определения концентрации пара любой жидкости при предварительной градуировке прибора по соответствующим веществам.

Обоснование практической возможности применения психрометра для указанной цели было проведено Р. Н. Рубинштейном и Р. И. Бородулиной [56] еще в 1947 г. Этими авторами было показано, что точность метода тем выше, чем меньше молекулярный вес жидкости и чем выше теплота ее испарения. Для хлористого этила и бензола были построены номограммы, определяющие концентрацию паров по разности температур влажного и сухого термометров.

Номограммы для графического расчета при психрометрическом определении концентрации паров ряда других растворителей взяты из литературы [57].

В производствах, связанных с обязательным применением значительных концентраций горючих газов и паров, в целях профилактики целесообразно обеспечивать контроль содержания кислорода, не допуская увеличения его концентрации выше заданной нормы.

В зависимости от среды предельно допустимое содержание кислорода составляет от 2 до 10%.

Для определения содержания кислорода наиболее удобным, надежным и точным является принцип, основанный на парамагнитных свойствах газов, так как из всех существующих газов наибольшим парамагнетизмом обладает кислород.

Наиболее широкое распространение для контроля содержания кислорода получили термомагнитные газоанализаторы. Сущность принципа их действия заключается в уменьшении магнитной восприимчивости кислорода с повышением температуры.

Внешний вид одного из таких приборов, разработанного Конструкторским бюро автоматики Государственного Комитета Совета Министров СССР по химии, — магнитного газоанализатора типа МГК-2 — показан на рис. 18.

Подробное описание подобных приборов приводится в книге Б. Г. Ереминой [20].

На основе измерения деполяризующего влияния кислорода на поляризованные электроды, погруженные в электролит, отечественной промышленностью выпускается газоанализатор ДПГ-5. Пределы его измерений 0—5%.

Сравнивая описанные приборы для оценки взрывоопасности различных сред, можно видеть, что, за исключением разработанных за рубежом методов [54, 55], все приборы являются по существу газоанализаторами. При пользовании ими взрывоопасность обследуемых сред оценивается сопоставлением полученных значений концентраций газов с известными литературными данными по концентрационным пределам взрываемости.

А. Н. Баратовым [21] указывалось на ряд недостатков, вызываемых применением этих приборов. К наиболее существенным из них относятся следующие: приборы можно использовать только для

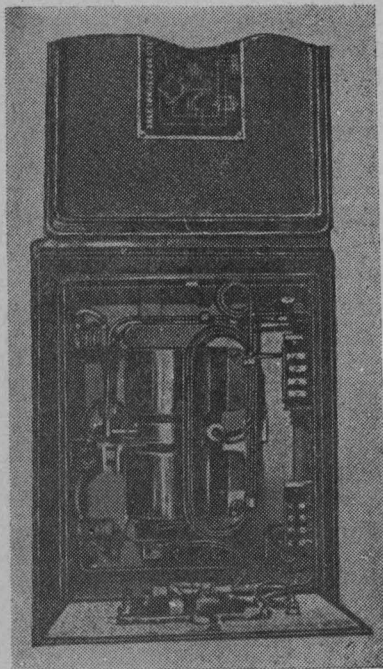


Рис. 18. Внешний вид магнитного газоанализатора типа МГК-2.

тех веществ, на которые они отградуированы; с помощью этих приборов невозможно непосредственное определение взрывоопасности сред, так как необходимо предварительно знать значения нижних пределов взрываемости; вероятность ошибки при оценке взрывоопасности газоанализаторами довольно значительна из-за большого разнообразия значений пределов у различных авторов; оценка взрывоопасности отличается ненадежностью, так как она производится спустя некоторое время после забора пробы обследуемой среды; для ряда веществ (высококипящие жидкости сложного многофракционного состава) применение подобных приборов практически невозможно из-за трудности градуировки и из-за отсутствия данных для этих веществ по пределам взрываемости; отсутствует универсальность при применении этих приборов: для анализа необходимо обязательно знать, какое вещество находится в анализируемом воздухе, и выбрать соответ-

ствующим образом отградуированный газоанализатор.

Кроме того, большинство газоанализаторов обладает специфическими недостатками. Например, приборы, основанные на каталитическом окислении горючего компонента анализируемой смеси, применяются весьма ограниченно. Недостаток приборов на основе разности в скоростях диффузии заключается в том, что требуются значительные различия в значениях коэффициента диффузии воздуха и горючих компонентов смесей. Среди существующих приборов наиболее широкое распространение для определения взрывоопасности сред в последнее время получили газоанализаторы и сигнализаторы типа ПГФ. Однако метод практикуемого до настоящего времени использования этих приборов также не лишен принципиальных недостатков. Между тем, на основе газоанализатора типа ПГФ имеется возможность создания такого прибора, с помощью которого можно непосредственно определять степень взрывоопасности паро-газовоздушных сред, содержащих в качестве горючего компонента различные газы или пары и их смеси.

Эта возможность основывается на том обстоятельстве, что температура горения газо-паровоздушных смесей при содержании в них горючих компонентов в концентрациях, соответствующих нижнему пределу взрываемости, является постоянной для всех горючих газов и паров жидкостей. Поскольку в газоанализаторе в конечном итоге именно величина температуры горения пробы исследуемой смеси определяет содержание в ней горючего компонента, отсюда следует, что для любой горючей смеси при содержании в ней горючего в концентрации, соответствующей нижнему пределу взрываемости, показания прибора для различных газов и паров будут одни и те же. При нанесении на шкалу гальванометра, включенного в измерительную диагональ равновесного моста, отметки, соответствующей показанию прибора при испытании горючей смеси, содержащей любой горючий компонент в концентрации, равной нижнему пределу взрываемости, и при внесении такого прибора в исследуемую атмосферу он сразу покажет, достигнута ли взрывоопасная концентрация. При этом конструкция и изготовление прибора упрощаются, так как отпадает необходимость в нескольких реперных точках. Прибор становится универсальным, т. е. пригодным для разнообразных горючих компонентов; точность оценки взрывоопасности также значительно повышается*.

2. К вопросу о распределении газов и паров по объему в помещении

Диффузия газов. Диффузией (от лат. — *diffusio* — распространение, растекание) называется самопроизвольное проникновение молекул одного газа в другой, обусловленное тепловым движением частиц, в результате которого происходит смешение газов.

Диффузия протекает независимо от удельных весов газов. Если поместить более тяжелый газ внизу сосуда, а легкий сверху, их смешение все равно будет происходить.

Количество вещества dm , диффундирующего через горизонтальную поверхность S , выражается формулой:

$$dm = -D \cdot S \frac{dc}{dx} \cdot dt,$$

где: dt — элемент времени, в течение которого проходит количество вещества dm ;

c — концентрация вещества в данном слое;

— $\frac{dc}{dx}$ — градиент концентрации, т. е. изменение концентрации с высотой или вдоль направления — x (чем больше градиент, тем быстрее происходит диффузия);

* Опытные образцы этого прибора в ближайшее время будут выпущены Харьковским филиалом ОКБ Автоматики ГК СМ по химии.

D — коэффициент диффузии, имеет размерность $см^2/сек.$

Знак минус указывает, что диффузия происходит в сторону уменьшения концентрации.

Деля это выражение на dt , получаем скорость диффузии:

$$\frac{dm}{dt} = DS \frac{dc}{dx}.$$

Это уравнение аналогично формулам теплопроводности, поскольку и диффузия относится к явлениям «переноса».

В наиболее простом случае, когда оба диффундирующие газа обладают молекулами одинаковой массы, применяя уравнение переноса, для коэффициента диффузии можно получить выражение:

$$D = \frac{1}{3} uL,$$

где: u — средняя квадратичная скорость молекул;

L — средняя длина свободного пути молекулы.

Эта формула показывает, что диффузия должна происходить тем быстрее, чем большей скоростью обладают молекулы. Коэффициент диффузии для двух разнородных газов вычисляется более сложным путем из выражения:

$$D = \frac{1}{3} \cdot \frac{n_1 u_1 L_1 + n_2 u_2 L_2}{n_1 + n_2},$$

где n_1 и n_2 — первоначальные числа молекул в единице объема обоих газов.

В табл. 8 приводятся значения коэффициента диффузии в воздух при температуре $0^\circ C$ для некоторых горючих газов.

Таблица 8

Наименование	Коэффициент диффузии в $см^2/сек$
Аммиак	0,198
Ацетилен	0,194
Водород	0,611
Кислород	0,178
Метан	0,196
Углекислый газ	0,138

Зависимость коэффициента диффузии от температуры и давления выражается следующим уравнением:

$$D = D_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^m \cdot \frac{P_0}{P},$$

где D_0 — коэффициент диффузии при абсолютной температуре T_0 и давлении P_0 ; значение степенного показателя m от 1,75 до 2; обычно табличные данные приводятся при $m=2$.

Испарение жидкостей и диффузия паров в воздух. Испарение жидкостей представляет собой процесс перехода молекул жидкости в парообразное состояние и дальнейшее распространение (диффузию) паров в воздухе.

Над поверхностью испаряющейся жидкости в тонком слое всегда имеются насыщенные пары; молекулы пара, находясь в тепловом движении, диффундируют из этого слоя в воздух. Количественно диффузия паров выражается согласно первому закону Фика:

$$dm = -DS \frac{dc}{dx} \cdot d\tau,$$

где: dm — количество продиффундировавшего вещества;

S — поверхность, через которую пары диффундируют;

$d\tau$ — время диффузии;

$-\frac{dc}{dx}$ — градиент концентрации пара — падение концентрации пара на единицу пути диффузии — x ;

D — коэффициент диффузии пара в воздух.

Полагая: $S = 1$; $-\frac{dc}{dx} = 1$ и $d\tau = 1$, получим: $dm = D$.

Отсюда следует, что коэффициент диффузии соответствует количеству вещества, продиффундировавшего через поперечное сечение, равное единице, при градиенте концентрации, также равном единице, в единицу времени.

Коэффициент диффузии измеряется в $см^2/сек$.

Приблизленно коэффициент диффузии при $0^\circ C$ и 760 мм рт. ст. может быть исчислен по формуле:

$$D_0 \cong \frac{0,8}{\sqrt{M}},$$

где M — молекулярный вес пара.

По данным Джиллиленда [34] значение коэффициента диффузии можно вычислить по следующей формуле:

$$D = \frac{0,0043 T^{3/2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{(V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2 \cdot P},$$

где: D — коэффициент диффузии в $см^2/сек$;

T — абсолютная температура в $^\circ K$;

M_A и M_B — молекулярные веса двух газов;

V_A и V_B — молекулярные объемы при температуре кипения;

P — общее давление в $атм$.

Зависимость коэффициента диффузии от температуры и давления практически выражается формулой:

$$D_1 = D_2 \left(\frac{T}{T_2} \right)^2 \cdot \frac{P_2}{P_1},$$

где: D_1 — коэффициент диффузии при абсолютной температуре T_1 и давлении P_1 ;

D_2 — коэффициент диффузии при абсолютной температуре T_2 и давлении P_2 .

Из выражения $D_0 \cong \frac{0.8}{\sqrt{M}}$ видно, что коэффициенты диффузии для паров различных жидкостей мало отличаются друг от друга. Например, для растворителей в пределах молекулярных весов до 150 они колеблются от 0,07 до 0,1 $\text{см}^2/\text{сек}$.

Это показывает, что значение коэффициента диффузии не полностью отражает испаряемость жидкости. Решающая роль в этом отношении принадлежит градиенту концентрации пара в направлении пути диффузии, причем градиент концентрации пропорционален давлению (упругости) паров.

При испарении жидкости в спокойной атмосфере градиент концентрации является величиной постоянной и имеет минимальное значение.

При испарении жидкости в воздушном потоке (например, при наличии ветра или в помещении при действующей принудительной или естественной вентиляции) градиент концентрации растет с увеличением скорости потока, и скорость испарения соответственно увеличивается.

При испарении жидкости со свободной поверхности существенное значение имеет температура поверхностного слоя испаряющейся жидкости, а также поступление тепла к испаряющейся поверхности со стороны жидкой фазы.

При испарении жидкости в покойном воздухе с температурой t^0 С и без подачи тепла от жидкости (что имеет место в условиях аварийного разлива горючей жидкости) температура верхнего слоя испаряющейся жидкости t будет несколько ниже температуры окружающего воздуха, т. е. $t^0 > t$.

При необходимости эта разность температур может быть исчислена по формуле:

$$t^0 - t = \frac{D}{\lambda} \rho \cdot C_0,$$

где: D — коэффициент диффузии пара в воздухе в $\text{см}^2/\text{сек}$;

λ — теплопроводность паровоздушной смеси (в первом приближении — теплопроводность воздуха) в $\frac{\text{ккал}}{\text{см} \cdot \text{сек} \cdot ^\circ\text{С}}$;

ρ — скрытая теплота испарения жидкости в ккал/г ;

C_0 — летучесть жидкости (концентрация насыщенного пара) в г/см^3 .

Практически при оценке пожарной опасности в условиях аварийного разлива горючих жидкостей этой разностью температур можно пренебречь и принимать в качестве расчетной температуру воздуха в помещении, поскольку она всегда будет несколько (в пределах $5 \div 10^\circ\text{С}$) превышать действительную температуру самой жидкости.

В аварийных случаях в аппаратуре с нагревом жидкостей для надежности следует принимать температуру не воздуха, а теплоносителя.

Значения коэффициентов диффузии в воздухе для паров некоторых горючих и технических жидкостей приводятся в табл. 9.

Для практических расчетов скорости испарения жидкостей можно воспользоваться формулой Стефана [33]:

$$v = 4rD \ln \frac{B-p}{B-p_{нас}},$$

где: v — скорость испарения с поверхности (или сосуда на уровне бортов) в $см^3/сек$;

r — радиус круга в $см$;

D — коэффициент диффузии в $см^2/сек$;

B — атмосферное давление в $мм$ рт. ст.;

$p_{нас}$ — давление насыщенного пара при температуре испарения в $мм$ рт. ст.;

p — давление насыщенного пара жидкости до испарения (при неизменной температуре испарения $p=0$).

Таблица 9

Наименование	Температура в °C	Коэффициент диффузии в $см^2/сек$
Антрацен	0	0,0421
Бензол	0	0,077
Бутилацетат	0	0,058
Вода	16	0,282 (0,198 при 0°)
Ксилолы (o, m, p)	0	0,056—0,062
Метилформиат	0	0,087
Нафталин	0	0,0513
Октан-н	0	0,0505
Пропилбензол-изо	0	0,0489
Спирт бутиловый-н	0	0,0778
Спирт метиловый	0	0,1308
Спирт пропиловый-н	0	0,085
Сероуглерод	0	0,0892
Толуол	0	0,0709
Этилацетат	—	0,0715
Этилформиат	—	0,0840
Эфир диэтиловый	—	0,0778

В практике, например, при оценке пожарной опасности помещения в условиях аварийного разлива горючих жидкостей удобнее пользоваться преобразованной формулой для весовой скорости испарения:

$$m = 4rD \frac{M}{V_t} \ln \frac{B}{B-p_{нас}} \text{ г/сек},$$

где: M — молекулярный вес пара жидкости;

V_t — молекулярный объем при температуре испарения — объемом граммолекулы в см^3 (по условиям размерности):

$$V_t = V_0 (1 + \alpha t);$$

V_0 — при 0° , 760 мм рт. ст. $V_0 = 22,4 \text{ л} = 22412 \text{ см}^3$.

Остальные обозначения те же, что и в формуле объемной скорости испарения.

В приближенных расчетах при небольших давлениях насыщенного пара (до 100 мм рт. ст. погрешность не превысит 10%) выражение $\ln \frac{B}{B - P_{\text{нас}}}$ можно заменить на $\frac{P_{\text{нас}}}{B}$, и формула для весовой скорости испарения примет вид:

$$m = 4rD \frac{M}{V_t} \cdot \frac{P_{\text{нас}}}{B} \text{ г/сек.}$$

В табл. 10 приводятся значения выражения $(1 + \alpha t)$ при $\alpha = 0,00367$ (для воздуха, O_2 и N_2).

Проведем примерный для сопоставления расчет скоростей испарения двух жидкостей — эфира и бензола при температуре $+20^\circ\text{C}$ и давлении 750 мм рт. ст. с поверхности диаметром 1 м ($r = 50 \text{ см}$) по формуле:

$$m = 4rD \frac{M}{V_t} \cdot \frac{P_{\text{нас}}}{B} \text{ г/сек.}$$

Таблица 10

$^\circ\text{C}$	$(1 + \alpha t)$	$^\circ\text{C}$	$(1 + \alpha t)$	$^\circ\text{C}$	$(1 + \alpha t)$
0	1,000	25	1,093	50	1,184
5	1,014	30	1,110	60	1,220
10	1,0367	35	1,129	70	1,257
15	1,056	40	1,147	80	1,294
20	1,073	45	1,165	90	1,330
				100	1,367

Для этого вычислим необходимые данные для этих двух жидкостей (табл. 11).

Таблица 11

Наименование веществ	$D_0 = \frac{0,8}{\sqrt{M}}$ $\text{см}^2/\text{сек}$	$t = +20^\circ\text{C}$ $D_t = D_0 \left(\frac{T_t}{273} \right)^2$ $\text{см}^2/\text{сек}$	M	$t = +20^\circ\text{C}$ $V_t = V_0 (1 + 0,00367t)$ см^3	$P_{\text{нас}} = +20^\circ\text{C}$ мм рт. ст.	B , мм рт. ст.
Бензол	0,091	0,100	78,12	24050	75	750
Эфир диэтиловый	0,094	0,108	74,12	24050	442	750

Подставляя эти значения в формулу весовой скорости испарения, получим:
для бензола:

$$m = \frac{4 \cdot 50 \cdot 0,1 \cdot 78,12 \cdot 75}{24050 \cdot 750} = 0,0065 \text{ г/сек};$$

для диэтилового эфира:

$$m = \frac{4 \cdot 50 \cdot 0,108 \cdot 74,12 \cdot 442}{24050 \cdot 750} = 0,0391 \text{ г/сек}.$$

Из сопоставления полученных данных видно, что при коэффициентах диффузии по значениям, близким для бензола и эфира, скорость испарения у эфира в 6 раз больше, чем у бензола, за счет соответственно большего давления паров при $+20^\circ \text{C}$.

Для подсчета скорости испарения любой трудно и средне-летучей жидкости можно также воспользоваться формулой, выведенной [33, 36] на основе формул Стефана и Дальтона (для воды):

$$m = 5,92 \cdot \frac{P_{\text{нас}}}{B} \sqrt{M} \text{ кг/час} \cdot \text{м}^2,$$

где: m — количество жидкости, испаряющейся в час с 1 м^2 поверхности, в кг;

$P_{\text{нас}}$ — давление насыщенного пара жидкости при температуре испарения;

B — барометрическое давление;

M — молекулярный вес пара испаряемого вещества.

Последнюю эмпирическую формулу можно применить и к летучим жидкостям, но в этом случае вместо выражения $\frac{P_{\text{нас}}}{B}$ нужно подставить $2,303 \lg \frac{B}{B - P_{\text{нас}}}$, после чего формула примет вид:

$$m = 13,6 \sqrt{M} \cdot \lg \frac{B}{B - P_{\text{нас}}} \text{ кг/час} \cdot \text{м}^2.$$

ГЛАВА III

ОЦЕНКА ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

1. Пожарная опасность производств, связанных с получением, применением или хранением горючих газов

Пожарная опасность технологических процессов, связанных с получением, применением или хранением горючих газов обуславливается возможностью образования взрывоопасных воздушно-газовых смесей как в аппаратах, так и в производственных помещениях вследствие:

а) утечки горючих газов через неплотности газопроводов и аппаратуры, а также через гидравлические затворы;

б) подсоса воздуха в аппараты, работающие под разрежением, или вследствие охлаждения газа и конденсации водяных паров;

в) заполнения газовых магистралей, газоочистных аппаратов и технологического оборудования горючими газами без предварительной продувки их негорючими газами (или водяным паром).

Возможны также взрывы газовых смесей и без доступа к ним воздуха или чистого кислорода при образовании так называемых несовместимых соединений — самоокисляющихся газов или газов, реагирующих с другими со взрывом.

Основными причинами взрывов и пожаров в этих производствах могут явиться:

а) ремонтные работы без предварительной проверки состава газовых смесей и надежности продувки;

б) тепловой режим отдельных участков газовых магистралей или аппаратов, превышающий температуру самовоспламенения газовой смеси;

в) самовоспламенение газов, нагретых выше температуры их самовоспламенения, при прорыве их из трубопроводов или аппаратов в помещение;

г) самовозгорание пирофорных отложений (например, сульфида закисного железа — FeS) в аппаратах во время очистки

их, которое может послужить причиной воспламенения газовых смесей;

д) самовоспламенение газа в условиях адиабатического истечения под давлением.

Газ может воспламениться при резком открывании вентиля, особенно водородных и ацетиленовых баллонов. Причинами самовоспламенения газа могут быть: резкое повышение температуры в газовом потоке, которая по теории ударных волн для водорода при давлении 150 атм может достигать 1480°С, или возникновение статического электричества, напряжение которого для сжатых газов доходит до 9000 в. Разряд такого потенциала дает искру, способную воспламенить газ.

Приведенный перечень основных причин и условий пожарной опасности в ряде производств, связанных с применением горючих газов, можно дополнить некоторыми примерами.

При получении горючих газов (в газогенераторах) взрывоопасные соотношения этих газов с воздухом могут образоваться, например, в процессе очистки газа в очистных камерах, где на практике воздух из очистной системы вытесняют газом, предназначенным для очистки. Взрывоопасная смесь может образоваться также при выключении одного или нескольких элементов (коробок, ящиков и т. п.) от всей системы. Вследствие быстрого охлаждения газа и конденсации водяных паров внутри коробки образуется вакуум, а через неплотности соединений подсасывается воздух.

Расчет показывает [37], что при охлаждении влажного газа с 40 до +20°С и конденсации насыщенных водяных паров в очистной камере может образоваться вакуум, превышающий допустимую норму заполнения гидравлических затворов. Таким образом, воздух может проникнуть внутрь ящика и через гидравлический затвор. Утечка газа в помещение наряду с просачиванием через неплотности соединений происходит также при вскрытии очистных ящиков, если они не были предварительно продуты.

При транспортировке горючих газов по трубопроводам пожары и взрывы зарегистрированы преимущественно по причинам утечки газов или неправильной эксплуатации газопроводов, а также при нарушении правил проведения ремонтных работ.

В квартире полуподвального этажа произошел сильный взрыв газа, которым были разрушены кирпичные перегородки и выбиты стекла в окнах. Установлено, что городской магистральный газопровод среднего давления диаметром 600 мм на расстоянии 10 м от жилого дома давал утечку газа в сварном стыке. Газ через грунт проник в жилой дом. В газопроводе, проложенном по поверхности грунта, вследствие температурных напряжений разорвался сварной шов. Просачивающийся газ распространился по железнодорожному полотну на 15—18 м и воспламенился, когда через эту зону проходил паровоз.

Ацетиленовые установки. По статистическим данным большинство взрывов ацетилена было вызвано образованием внутри аппаратов ацетилено-воздушных или ацетилено-кислородных смесей при их чистке или пуске в ход.

Наряду с этим взрывоопасная среда может образоваться в производственном помещении в результате утечки ацетилена из аппаратуры (генераторов, бункеров, газопроводов и очистных сооружений).

Выделение ацетилена возможно также и при выгрузке из генератора известкового ила, так как вода содержит значительные количества растворенного ацетилена (например, при температуре $+10^{\circ}\text{C}$ — 1,3 л в 1 л воды).

Производство растворенного ацетилена (в качестве растворителя, обычно используется ацетон) представляет несколько большую пожарную опасность, чем производство газообразного, поскольку ацетилен подвергается сжатию в компрессорах до 22—25 атм. В этом случае наибольшую опасность представляет разрыв соединительных трубок при наполнении баллонов, так как быстрая утечка ацетилена может образовать взрывоопасную концентрацию газа в помещении.

При быстром истечении ацетилена, особенно при горизонтальном положении баллона, когда вместе с газом захватывается ацетон, возможно образование статического электричества и в результате — самовоспламенение ацетилена.

Наличие окислов железа способствует воспламенению при температуре 260—280°С (температура самовоспламенения ацетилено-воздушной смеси около 335°С). Следует также учитывать способность чистого ацетилена с минимальными примесями кислорода, находящегося под небольшим давлением, к взрывчатому саморазложению. Взрывной распад ацетилена возбуждается накаливаемой платиновой или вольфрамовой проволокой. При повышении давления в системе скорость разложения увеличивается и в трубах значительной протяженности возникает детонация с образованием давлений до 300 атм, что, как правило, вызывает разрушение трубопровода [38].

Получение водорода. В технологии получения водорода по железно-паровому способу в генератор подается водяной пар на раскаленное до 750—850°С железо. Водяной пар в регенераторе подогревается до 900°С. Период восстановления образующихся окислов железа под действием водяного газа ($\text{CO} + \text{H}_2$) протекает при температуре 500—600°С.

Известен случай взрыва водородной установки в пусковом периоде генератора. К моменту подачи водяного пара генератор был нагрет в верхней части до 1000°С, а в верхней части реакционной насадки — до 760°С. Подача пара продолжалась 5 мин.; при этом было получено 5 м³ водорода. Затем генератор поставили на восстановление, и спустя 2—3 мин. произошел взрыв. Он возник потому, что перед подачей пара из установки объемом около 25 м³

не был вытеснен воздух. Расчет показывает, что при подаче водорода со скоростью около $1 \text{ м}^3/\text{мин}$ уже на третьей минуте могла образоваться взрывоопасная концентрация водорода. Источником воспламенения водородно-воздушной смеси мог явиться нагретый участок трубы, где проходит водород с температурой выше 800°C ; при этом наиболее вероятное место — промыватель, который подогревается этим газом до 600°C .

Кроме того, утечка водорода до скрубберов, как правило, сопровождается самовоспламенением газа, поскольку он нагрет до 800°C , а температура самовоспламенения водорода в воздухе 530°C .

Хранение горючих газов в баллонах. Пожарная опасность при хранении баллонов со сжатым и сжиженными газами неизбежно возникает при нагреве баллонов, причем наибольшую опасность представляют некоторые сжиженные газы при нагреве их выше критической температуры, так как при этом вся масса жидкости мгновенно переходит в газообразное состояние.

В отличие от сжатых газов давление, развиваемое сжиженными газами, зависит не только от температуры, но и от степени заполнения, или так называемого коэффициента наполнения баллона, выраженного в кг/л .

На рис. 19 приведены кривые давления газов в баллонах в зависимости от температуры.

При пожаре вследствие высокой температуры увеличивается давление газа внутри баллона, в то же время значительно уменьшается прочность его стенок, которая, например, при 600°C составляет всего 30—40% начальной.

При температуре 500°C давление газа в баллоне увеличивается со 150 атм (при 20°C) до 400 атм .

Если температура повышается равномерно, то происходит более мощный взрыв, так как газ к моменту разрыва стенок баллона будет равномерно прогрет и в силу этого развивается максимальное давление.

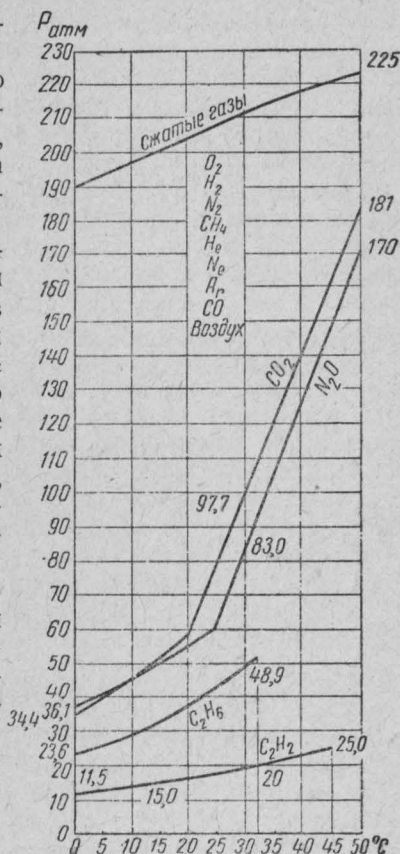


Рис. 19. Кривые давления газов в баллонах в зависимости от температуры.

При местном нагреве баллона металл быстро теряет прочность, выпучивается и образует свищ до того, как газ успеет прогреться.

У баллонов со сжатыми газами при непосредственном действии пламени на вентиль в первую очередь теряет свою прочность резьба вентиля, который под давлением вырывается.

При этом баллон под действием реактивной силы отбрасывается в противоположную сторону, иногда на расстояние до 200 м. У ацетиленовых баллонов в этих случаях прогорает сальник вентиля, газ выходит, не вызывая разрыва баллона, но при пожаре они наиболее опасны, так как разрываются при более низких температурах, чем баллоны со сжатыми газами. Для баллонов с ацетиленом скачок давления происходит при повышении температуры до 70—75° С в связи с резким уменьшением растворимости ацетилена в ацетоне и выделением газа из жидкости. При достижении 100° С уже весь ацетилен выделяется из ацетона, давление резко возрастает, что может вызвать разрыв баллона. Баллоны же со сжатыми газами выдерживают более высокую температуру — 200 ÷ 300° С.

Опыт показывает, что обычно при пожаре баллоны начинают разрываться через 10—15 минут.

Хранение газов в газгольдерах. Пожарная опасность сухих или мокрых газгольдеров определяется возможностью образования взрывоопасных смесей горючих газов с воздухом. Причем сухие газгольдеры опаснее мокрых, так как в сухих имеется замкнутое надпоршневое пространство, где при нормальных условиях эксплуатации находится воздух и в случае утечки газа образуется взрывоопасная смесь.

При пуске газгольдеров без предварительной продувки негорючими газами также может образоваться взрывоопасная смесь.

Часто газгольдеры находятся внутри помещения.

Газгольдеры, установленные в зданиях, значительно опаснее, чем размещенные снаружи, так как между газгольдерами и стенами здания может создаваться взрывоопасная смесь газа с воздухом в результате утечки газа через неплотности швов и через гидравлические затворы колокола.

Утечка газа происходит также при замерзании воды в затворах.

Источником воспламенения газа в условиях эксплуатации газгольдеров могут быть: открытый огонь или искры при ремонтных работах, искрение временной электропроводки, пожар или взрыв соседней установки, самовозгорание пирофорных (сернистых) отложений на стенках газгольдеров, искрение при падении поршня (в сухих газгольдерах) и атмосферные разряды при наличии взрывчатых смесей в надпоршневом пространстве (в сухих газгольдерах).

Некоторые физические константы горючих и технических газов приведены в табл. 12.

Газы	Температура плавления в °С	Температу- ра кипения в °С	Критиче- ская тем- пература в °С	Критиче- ское дав- ление в атм
Аммиак	— 77,7	— 33,35	+132,4	111,5
Ацетилен	— 81,5 (возг.)	— 83,6	+ 36	62
Водород	—259,4	—252,7	—239,9	12,8
Метан	—182,5	— 161,6	— 82,5	45,8
Пропан	—187,6	— 42,1	+ 95,6	42
Сероводород	— 85,6	— 60,7	+100,4	88,9
Этилен	—169,44	—104	+ 9,5	50,3
Азот	—210	—195,8	—147,1	33,5
Углекислый газ	—56,6 (5,2 атм)	— 78,5 (возг.)	+ 31,1	73,0

2. Оценка пожарной опасности производств в условиях аварийного истечения горючих газов под давлением

(методические указания)

В производствах, связанных с применением горючих газов под давлением, значительную опасность представляют утечка, и, особенно, аварийное истечение газов, поскольку при этом в производственном помещении за короткое время может создаться взрывоопасная среда. Эта опасность усугубляется тем обстоятельством, что в случае адиабатического истечения газа под высоким давлением происходит заметное повышение температуры истекающего газа.

Отсутствие до настоящего времени в литературе* апробированных методов оценки взрывоопасности заставляет во всех случаях, связанных с применением горючих газов под давлением, исходить из наиболее опасных условий. При проектировании таких производств приходится в соответствии с Н 102—54 ориентироваться лишь на категорию А со всеми вытекающими отсюда осложнениями и значительным удорожанием стоимости цехов [5]. В то же время можно расчетным путем легко убедиться, что в подобных случаях даже при учете наиболее жестких условий режима аварии образование взрывоопасной среды не обязательно. Кроме того, использование расчетного метода позволяет оценить эффективность предусмотренных профилактических технических решений.

Ниже предлагаются методические указания по оценке взрывоопасности производственных помещений, связанных с применением горючих газов под давлением.

* Некоторые известные попытки решения этой проблемы [5, 41] рассматриваются ниже, при пояснении предлагаемого нами метода оценки взрывоопасности помещений при истечении газов под давлением.

Необходимые исходные данные для оценки

1. Объем производственного помещения, в котором возможно образование взрывоопасной среды (желательно учесть лишь свободный объем, т. е. объем помещения за вычетом объема, занимаемого оборудованием).

2. Наличие приточно-вытяжной вентиляции и ее производительность — кратность обмена воздуха (необходимо помнить, что предлагаемые расчеты исходят из равномерности распределения истекающего газа по всему объему помещения; выбранная система вентиляции не допускает местного скопления выделяемых газов или образования газовых «мешков»).

3. Характеристика выделяемых горючих газов: нижний концентрационный предел взрываемости, температура самовоспламенения, плотность или удельный вес, коэффициент диффузии.

4. Условия утечки или аварийного истечения газа: расход газа в технологической системе, относящейся к данному помещению; давление и температура в системе; возможные места утечки и разрыва и оценка площади отверстия, через которое вытекает газ при аварии (максимальная площадь отверстия может быть равна сечению трубопровода, по которому транспортируется горючий газ); наличие и расход дополнительной «подпитки» горючего газа.

5. Время, в течение которого продолжается аварийное положение и перекрывается магистраль, по которой поступает газ в данное помещение.

Методика расчетов

1. Определяется количество газа, которое может попасть в данное помещение в случае аварийного положения. При наличии системы, заполненной газом под давлением, это количество равно объему системы, умноженному на избыточное давление в ней, плюс количество газа, обеспечиваемого «подпиткой» в течение задаваемого периода существования аварийного режима.

В случае отсутствия системы с избыточным давлением (или при отсутствии соответствующих данных) для оценки количества газа, которое может попасть в помещение, можно воспользоваться технологическим расходом газа. При утечке газа (через неплотности) можно рекомендовать принять ее равной 5% от технологического расхода.

2. Производится предварительная оценка возможности создания взрывоопасной среды. Для этого рассчитывается максимальная возможная концентрация газа в помещении при отсутствии вентиляции по формуле:

$$C_{\max} = \frac{V_{\text{газа}}}{V_{\text{пом}}} \cdot 100, \quad (1)$$

где: C_{\max} — концентрация газа в % об.;

$V_{\text{газа}}$ — количество газа, которое может поступить в помещение, в нм^3 ;

$V_{\text{пом}}$ — свободный объем помещения в м^3 .

Если при этом $C_{\text{max}} < n$ (где n — нижний предел взрываемости в %), то нет опасности создания взрывоопасной концентрации. Если же $C_{\text{max}} \geq n$, то необходимо сопоставить время полного истечения газа с временем достижения взрывоопасной концентрации без учета работы вентиляции.

Минимальное количество газа, необходимое для создания взрывоопасной среды в помещении известного объема, определяется условием:

$$Q_{\min} = 0,01 \cdot V_{\text{пом}} \cdot n. \quad (2)$$

Время достижения взрывоопасной концентрации составляет:

$$\tau = \frac{Q_{\min}}{Q_{\text{сек}}} \text{ сек.}, \quad (3)$$

где $Q_{\text{сек}}$ — секундный расход истекающего из аварийного отверстия газа, который определяется из известного соотношения:

$$Q_{\text{сек}} = W \cdot F \text{ м}^3/\text{сек}, \quad (4)$$

где: W — скорость истечения в $\text{м}/\text{сек}$;

F — площадь отверстия в м^2 .

Скорость истечения газа W рассчитывается из следующих соображений [39, 40].

Для давлений в трубопроводах, превышающих атмосферное, возможно достижение так называемой критической скорости $W_{\text{кр}}$ (равной скорости звука в данной газовой среде), определяемой параметрами — критическим давлением $P_{\text{кр}}$ и критическим отношением $v_{\text{кр}}$ давления окружающей среды P_2 к давлению истекающего газа P_1 . Значение критического отношения давлений, обеспечивающего достижение критической скорости истечения, можно вычислить из выражения:

$$v_{\text{кр}} = \left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k}{k-1}}.$$

Например, для:

одноатомных газов ($k=1,67$) $v_{\text{кр}} = 0,489$;

двухатомных газов ($k=1,4$) $v_{\text{кр}} = 0,528$;

многоатомных газов ($k=1,29$) $v_{\text{кр}} = 0,548$.

Если $v = \frac{P_2}{P_1}$ оказывается по абсолютной величине больше, чем $v_{\text{кр}}$, то скорость истечения газа необходимо подсчитывать по уравнению:

$$W = \sqrt{2g \frac{k}{k-1} P_1 V_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]}, \quad (5)$$

где: g — ускорение силы тяжести ($9,81 \text{ м/сек}^2$);
 P_1 — давление в системе с газом в атм ;
 P_2 — давление вне системы (обычно равное 1 атм);
 V_1 — объем газа в м^3 .

В формуле (5) в подкоренном выражении произведение $P_1 V_1$ может быть заменено в соответствии с уравнением Клайперона произведением RT_1 , где R — универсальная газовая постоянная и T_1 — температура газа в трубопроводе.

Если же $\frac{P_2}{P_1} \leq v_{кр}$, то скорость истечения следует подсчитывать по формуле:

$$W = \sqrt{2g \frac{k}{k+1} P_1 V_1}. \quad (6)$$

В частности, для двухатомных газов формула (6) может быть представлена в следующем виде:

$$k = 1,4; \quad W = 3,38 \sqrt{P_1 V_1} = 3,38 \sqrt{RT_1}. \quad (7)$$

Для многоатомных газов (метан, ацетилен и др.) при подобном упрощении формула (6) принимает следующий вид:

$$k = 1,29; \quad W = 3,34 \sqrt{P_1 V_1} = 3,34 \sqrt{RT_1}. \quad (8)$$

Величина универсальной газовой постоянной R подсчитывается по формуле:

$$R = \frac{848}{M} \text{ кгм/кг } ^\circ\text{С}, \quad (9)$$

где M — молекулярный вес газа.

В соответствии с известными представлениями о критических параметрах истечения [58] максимальная скорость истечения наблюдается при достижении давления в устье отверстия, равного критическому для данного случая. При дальнейшем увеличении давления P_1 или уменьшении давления P_2 (т. е. при дальнейшем уменьшении $v = \frac{P_2}{P_1}$) скорость истечения будет оставаться практически постоянной. Отсюда и расход газа, отнесенный к давлению в устье отверстия, также будет постоянным. Однако при учете действительного значения P_2 (вне трубопровода), отличающегося от давления в устье отверстия $P_{2кр}$, необходимо в выражение для подсчета объемного расхода ввести дополнительный множитель ($P_{2кр}$), вычисляемый по формуле:

$$P_{2кр} = P_1 v_{кр}. \quad (10)$$

В окончательном виде выражение для расчета расхода газа при $\frac{P_2}{P_1} < v_{кр}$ принимает вид:

$$Q_{сек} = W \cdot F \cdot P_{2кр}. \quad (11)$$

Полезно также помнить — для расчета весового расхода ис-

текающего газа при $\frac{P_2}{P_1} < v_{кр}$ следующее выражение [58]:

$$G_{\max} = 2,14F \sqrt{\frac{P_1}{V_1}}, \quad (11, a)$$

где P_1 — в $\text{кг}/\text{м}^2$ и V_1 — в $\text{м}^3/\text{кг}$.

Приведем примеры расчета расхода горючих газов при истечении под давлением.

Пример 1. Для помещения объемом 6000 м^3 необходимо рассчитать время достижения взрывоопасной концентрации при разрыве трубопровода диаметром 100 мм , по которому транспортируется водород под давлением 300 ата . Температура газа $+30^\circ\text{C}$.

Подсчитываем v для этих условий:

$$v = \frac{P_2}{P_1} = \frac{1}{301} = 0,0033.$$

Поскольку водород является двухатомным газом, то для него $\kappa = 1,4$ и $v_{кр} = 0,528$.

Сопоставляя рассчитанное V с критическим значением $v_{кр}$, можно видеть, что $\frac{P_2}{P_1} < v_{кр}$. Следовательно, для подсчета скорости истечения необходимо пользоваться формулой (7).

Величина R для водорода, согласно выражению (9), равна:

$$R = \frac{848}{2} = 424 \text{ кгм}/\text{кг}^\circ\text{C}.$$

Принимая во внимание, что $T_1 = 273 + 30 = 303^\circ\text{K}$, подсчитываем W :

$$W = 3,38 \sqrt{424 \cdot 303} = 1200 \text{ м}/\text{сек}.$$

Определяем критическое давление $P_{2кр}$:

$$P_{2кр} = 300 \cdot v_{кр} = 300 \cdot 0,528 = 164,4 \text{ ата}.$$

В соответствии с уравнением (11) секундный расход истекающего водорода составит:

$$Q_{сек} = W \cdot F \cdot P_{2кр} = 1200 \cdot 0,00785 \cdot 164,4 = 1550 \text{ м}^3/\text{сек}.$$

Величина нижнего предела для водорода согласно известным справочным данным [10] составляет 4% .

Отсюда:

$$Q_{\min} = \frac{600 \cdot 4}{100} = 240 \text{ м}^3.$$

Следовательно, время достижения взрывоопасной концентрации составит:

$$\tau = \frac{240}{1550} = 0,15 \text{ сек}.$$

Пример 2. Подсчитать τ для трубопровода с метаном диаметром 100 мм при $P_1 = 1,5$ ата и 27°C для того же помещения. Из условий задачи следует: $k = 1,29$ (метан — многоатомный газ) и $\nu_{кр} = 0,548$.

Определяем

$$\nu = \frac{P_2}{P_1} = \frac{1}{1,5} \approx 0,67.$$

Сравнение полученного значения ν с критическим показывает, что:

$$\nu > \nu_{кр}.$$

Следовательно, для расчета W необходимо пользоваться формулой (5).

$$W = \sqrt{2 \cdot 9,8 \cdot \frac{1,29}{1,29-1} R T_1 \left[1 - \nu^{\frac{1,29-1}{1,29}} \right]}.$$

В соответствии с выражением (9):

$$R = \frac{848}{16} = 52,9;$$

отсюда:

$$W = \sqrt{144500} \approx 380 \text{ м/сек.}$$

Нижний предел для метана равен 5,0% по объему (10).

Отсюда:

$$Q_{\min} = \frac{6000 \cdot 5,0}{100} = 60 \cdot 5 = 300 \text{ м}^3.$$

Подставляя полученное значение W в формулу (2), получаем:

$$Q_{сек} = 380 \cdot 0,00785.$$

Следовательно:

$$\tau = \frac{300}{380 \cdot 0,00785} \approx 100 \text{ сек.} \approx 1,7 \text{ мин.}$$

Из полученных данных видно, что при истечении газа даже при малых давлениях (2 ата) взрывоопасные концентрации могут образовываться в помещении объемом до 6000 м³ в течение 1,7 мин. (метан). При давлениях порядка 300 ата газы могут образовать взрывоопасные концентрации в течение 0,2 сек. (водород).

Учитывая незначительность времени истечения до образования взрывоопасной концентрации и высокую диффузионную способность газов, нет никаких оснований полагать, что заполнение помещения газом в случае аварии произойдет в пределах какой-то ограниченной зоны. Особенно это обстоятельство относится к водороду, обладающему наибольшим значением коэффициента диффузии из всех горючих газов и малым временем истечения (например, при прочих равных условиях время истечения метана в 4,8 раза больше, чем водорода [41]).

Такие производства, относящиеся по пожарной опасности к категории А по Н 102—54 и по Правилам устройства электроустановок [3], следует отнести к классу В-1, независимо от принятия профилактических мер (противовзрывная защита аппаратов и коммуникаций, наличие аварийной вентиляции и т. п.), что формально давало бы основание проектирующим организациям относить эти помещения по взрывоопасности к классу В-1а.

Время полного истечения газа под давлением подсчитывается по формуле:

$$\tau_1 = \frac{V_{газа}}{Q_{сек}} \text{ сек.} \quad (12)$$

Если $\tau > \tau_1$, то взрывоопасной концентрации не будет, а если $\tau < \tau_1$, то необходимо продолжить расчеты с учетом работы вентиляции.

3. Определяется максимальная концентрация газа с учетом работающей вентиляции за время истечения τ_1 :

$$C'_{\max} = \frac{V_{газа}}{V_{ном} + V_{газа} + m_1} \cdot 100 \text{ (в \%)}, \quad (13)$$

где: C'_{\max} — максимальная концентрация газа;

m_1 — количество свежего воздуха, подаваемого приточно-вытяжной вентиляцией за время истечения τ_1 ; величина m_1 подсчитывается по формуле:

$$m_1 = \frac{V_{ном} \cdot K}{3600} \cdot \tau_1 \text{ м}^3,$$

где k — кратность обмена воздуха в помещении (объемом в м^3).

Выражение (13) получено из формулы, предложенной Николаевым [5], с учетом работы вентиляции лишь за время истечения газа.

Если C'_{\max} окажется меньше, чем нижний предел взрываемости, то взрывоопасная концентрация практически не будет создаваться. Если $C'_{\max} > n$, то необходимо подсчитать время τ_2 с момента начала аварийного истечения до момента достижения концентрации, равной n .

4. Время достижения взрывоопасной концентрации τ_2 определяется следующим образом. Подсчитывается объем горючего газа ($V'_{газа}$), обеспечивающий достижение концентрации n , по формуле:

$$V'_{газа} = 0,01 \cdot n (V_{ном} + m_1). \quad (14)$$

Время τ_2 определяется из выражения:

$$\tau_2 = \tau_1 \cdot \frac{V'_{газа}}{V_{газа}}.$$

В статье [5] для расчета τ_2 предлагается иная формула, которая по существу не учитывает возможности аварийного истечения

газа под давлением и потому пригодна лишь для частного случая истечения без избыточного давления лишь за счет технологического расхода газа.

5. Подсчитывается кратность вентиляции K_2 , при которой не будет достигаться концентрация, равная n :

$$K_2 = \frac{V_{\text{газа}} (1 - 0,01n)}{0,01n \cdot V_{\text{пом}}} \quad (15)$$

Пункт 6 методики расчета может оказаться полезным при оценке эффективности принятых профилактических мер.

Пример расчета по изложенной методике. В помещение объемом 540 м^3 поступает на синтез водород под давлением $3,5 \text{ ата}$ и при температуре 30°С . Объем системы, заполненной водородом, составляет 83 м^3 . Расход «подпитки» составляет $1000 \text{ м}^3/\text{час}$. Диаметр трубопровода водородной системы равен 100 мм . Помещение оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией с кратностью обмена воздуха $K=20$.

Нижний предел взрываемости для водорода $n=4,0\%$ по объему. Необходимо оценить взрывоопасность этого помещения.

Время аварийного режима принять равным 10 мин .

Количество водорода, которое может попасть в помещение, составляет:

$$83 \cdot 2,5 + \frac{1000 \cdot 10}{60} = 372 \text{ м}^3.$$

Максимальная возможная концентрация водорода при неработающей вентиляции составит:

$$C_{\text{max}} = \frac{372}{540} \cdot 100 = 69\%.$$

Поскольку $C_{\text{max}} > n$, то необходимо сопоставить время полного истечения водорода с временем достижения взрывоопасной концентрации. Для этого определяем сначала секундный расход истекающего водорода. В обсуждаемом случае:

$$\nu = \frac{P_2}{P_1} = \frac{1}{3,5} = 0,286,$$

т. е. ν ниже значения $\nu_{\text{кр}}$. Следовательно, для подсчета скорости истечения необходимо пользоваться формулой (7):

$$W = 3,38 \sqrt{424 \cdot 303} = 1200 \text{ м/сек}.$$

Подсчитываем $P_{2\text{кр}}$:

$$P_{2\text{кр}} = 3,5 \cdot 0,528 = 1,848.$$

Отсюда расход составит:

$$Q_{\text{сек}} = W \cdot F \cdot P_{2\text{кр}} = 1200 \cdot 0,00785 \cdot 1,848 = 17,4 \text{ м}^3/\text{сек}.$$

Время полного истечения водорода:

$$\tau_1 = \frac{372}{17,4} = 21,4 \text{ сек.}$$

Время достижения взрывоопасной концентрации составит:

$$\tau = \frac{Q_{\min}}{Q_{\text{сек}}} = \frac{0,01 \cdot 540 \cdot 4}{17,4} = 1,24 \text{ сек.}$$

Поскольку $\tau < \tau_1$, необходимо продолжать расчеты с учетом работающей вентиляции.

Определяется C'_{\max} . Для этого сначала подсчитываем m_1 :

$$m_1 = \frac{540 \cdot 20}{3600} \cdot 21,4 = 64,2 \text{ м}^3;$$

$$C'_{\max} = \frac{272}{540 + 372 + 64,2} \cdot 100 \approx 38,2\%.$$

Поскольку $C'_{\max} > n$, можно видеть, что даже при работающей вентиляции существует возможность образования взрывоопасной концентрации.

Для принятия профилактических решений необходимо прежде всего оценить время достижения взрывоопасной концентрации в этих условиях τ_2 .

Определяем сначала $V'_{\text{газа}}$ по формуле (14):

$$V'_{\text{газа}} = 0,04(540 + 64,2) = 24,1 \text{ м}^3$$

$$\tau_2 = \frac{24 \cdot 1}{21 \cdot 6} 1,24 = 1,4 \text{ сек.}$$

Следовательно, с момента возникновения аварии до достижения опасной концентрации в распоряжении обслуживающего персонала имеется всего около 1,4 сек. Кратность вентиляции, обеспечивающей невозможность достижения опасной концентрации, вычисляем по формуле (15):

$$K_2 = \frac{372 \cdot 0,96}{0,04 \cdot 540} = 165.$$

Из приведенного расчета видно, что опасность взрыва в случае аварии в данном случае довольно велика и требует принятия серьезных профилактических мер, а производственное помещение должно быть отнесено к категории А по Н 102—54.

Большое практическое значение приобретает оценка опасности при транспортировке горючих газов под очень незначительным давлением (в пределах 8 мм вод. ст.). Особенно актуальна эта задача для помещений, предназначенных для газоанализаторов, плотномеров и других подобных приборов для анализа и регулирования технологических процессов, а также аппаратов, связанных с применением или получением горючих газов.

Ниже предлагается вывод формулы для расчета вентиляции, обеспечивающей предупреждение образования взрывоопасной атмосферы в подобных помещениях.

Для обеспечения безопасности среды в помещении должно соблюдаться условие, чтобы концентрация горючих газов не достигала значения нижнего предела взрываемости, т. е.

$$n \geq C, \quad (1)$$

где: n — нижний предел в % об.;

C — концентрация газов в % об.

Величина последней будет, очевидно, определяться отношением расхода газа через отверстие трубопровода к объему помещения с учетом кратности вентиляции этого помещения:

$$C = \frac{V \cdot 100}{V_n K}, \quad (2)$$

где: V — объемный часовой расход газа;

V_n — объем помещения в m^3 ;

K — кратность воздухообмена.

По А. Г. Касаткину [42] часовой расход газа можно подсчитать по формуле:

$$V = 0,01252 \mu \cdot d^2 \sqrt{\frac{h}{\gamma}}, \quad (3)$$

где: μ — коэффициент расхода, принимаемый нами за 1;

d — диаметр отверстия в мм (для обеспечения достаточной надежности можно принимать равным диаметру трубопровода);

h — давление газа в мм вод. ст.;

γ — удельный вес в kg/m^3 .

Подставляя уравнение 3 во 2 с учетом 1, получаем, что для обеспечения безопасности кратность воздухообмена должна составлять:

$$K \geq \frac{1,252 \cdot d^2 \sqrt{h}}{V_n \cdot n \cdot \sqrt{\gamma}}. \quad (4)$$

Для обеспечения запаса надежности в знаменатель уравнения 4 введем величину 0,5, после чего в окончательном виде формула для расчета вентиляции примет следующий вид:

$$K \geq \frac{2,504 \cdot d^2 \sqrt{h}}{V_n \cdot n \sqrt{\gamma}}. \quad (5)$$

В нормативных условиях для проектирования предприятий азотной промышленности [43] подобный метод использован для определения объема помещения, которое можно считать невзрывоопасным. Причем, в приводимой в [43] формуле упущен коэффициент запаса надежности, что, несомненно, снижает до некоторой

степени ее ценность. Кроме того, эта формула ориентирует на подбор необходимого объема помещения, что практически часто невыполнимо.

Подобный расчет можно применить и для случая утечки газа или паров из аппарата при давлении в нем не выше 1 *ати*. При этом в формуле 5 вместо диаметра трубопровода необходимо подставить суммарную площадь отверстий, а также ввести поправочный коэффициент — 4 π .

В производственных условиях приобретает немаловажное значение обнаружение мест утечки газов, находящихся под давлением.

В литературе [44] имеются указания на новый метод определения самых незначительных утечек в неподвижных соединениях трубопроводов. Контролируемое место утечки обмазывается белой пастой следующей рецептуры: сульфат бария — 485 г; глицерин — 480 г; водный 5%-ный раствор фенолфталеина — 25 см^3 .

В испытуемый аппарат или участок трубопровода нагнетается под давлением 12 кг/см^2 жидкий аммиак, а затем воздух или кислород под давлением 40 кг/см^2 . В месте утечки паста краснеет. По интенсивности окраски можно судить о величине утечки.

3. Оценка пожарной опасности производств, связанных с возможным аварийным разливом горючих жидкостей

В процессе проектирования цехов и при эксплуатации может встретиться необходимость определить степень пожарной опасности той или иной технологической операции, связанной с возможностью аварийного разлива горючих жидкостей или выброса жидкости из аппаратов.

Чтобы оценить пожарную опасность в этих случаях, нужно определить, какие горючие жидкости, в каком количестве и в течение какого времени при испарении могут образовать взрывоопасные соотношения паров с воздухом. Придется также решить вопрос, относить ли образующиеся пары горючей жидкости ко всему объему помещения (цеха) или ограничиться зональной (местной) оценкой пожарной опасности.

Поясним это на примере.

На железобетонном полу разлит 1 л ацетона, при этом образовалась лужа диаметром в 1 м, т. е. поверхностью 0,72 м^2 . Температура в помещении +20°C; атмосферное давление 750 мм рт. ст. Определим, сколько времени потребуется на испарение ацетона по формуле:

$$m = 4rD \frac{M}{V_t} \cdot \frac{P_{\text{нас}}}{B} \tau [\text{сек}];$$

в данном случае имеем $r=50 \text{ см}$; $M=58,08$.

$$D_0 = \frac{0,8}{\sqrt{58,1}} = \frac{6,8}{7,62} = 0,105 \text{ см}^2 [\text{сек}];$$

$$t = +20^{\circ}; \quad D_t = 0,121 \text{ см}^2/\text{сек}; \quad V_t = 24050 \text{ см}^3;$$

$$P_{\text{нас}} = 185 \text{ мм (из таблиц)}.$$

Подставляя эти значения, получим:

$$m = \frac{4 \cdot 50 \cdot 0,121 \cdot 58,08 \cdot 185}{24050 \cdot 750} = 0,0144 \text{ г/сек}.$$

Время испарения 1 л $\tau = \frac{1000 \cdot 0,792}{0,0144 \cdot 3600} = 15,4$ час., где 0,792 — удельный вес ацетона.

Теперь определим, когда может образоваться взрывоопасная концентрация и в каком объеме.

Нижний предел взрываемости паров ацетона 2,6%, что соответствует весовой концентрации $K_{\text{вс}}$ при $+20^{\circ}\text{C}$

$$K_{\text{вс}} = \frac{K_{\text{об}} \cdot M \cdot 10}{V_t} = \frac{2,6 \cdot 58,08 \cdot 10}{24,05} = 62,5 \text{ мг/л (г/м}^3\text{)}$$

1 л испаренного ацетона или 792 г паров могут образовать взрывоопасную концентрацию в объеме

$$792 : 62,5 = 12,6 \text{ м}^3 \text{ воздуха}.$$

Учитывая запас надежности не менее 50% от величины взрывоопасной концентрации, можно сделать вывод, что разлив 1 л ацетона при температуре $+20^{\circ}\text{C}$ опасен для помещения или отсека в 25 м³.

Вместе с тем на образование этой концентрации потребуется значительное время — 15 часов.

Следует иметь в виду, что ацетон имеет довольно высокий по значению нижний предел взрываемости (2,6%), тогда как бензин, сероуглерод и ряд других горючих жидкостей имеют нижний предел около 1% по объему. Для этих жидкостей взрывоопасная концентрация, особенно в застойных местах, может образоваться в значительно более короткий срок.

При повышенных температурах в помещении эта опасность также наступит раньше. Например, для ацетона при температуре $+40^{\circ}\text{C}$ скорость испарения m составит 0,0326 г/сек, т. е. 1 л ацетона испарится уже в течение 5,2 часа.

Произведем такой же расчет испарения 1 л бензина, для которого имеются данные по давлению паров [16] при температуре $+30^{\circ}\text{C}$.

Средний молекулярный вес паров бензина примем равным 100; удельный вес 0,73. Давление паров при $+30^{\circ}\text{C}$ — $p = 266$ мм рт. ст.

Коэффициент диффузии

$$D_0 = \frac{0,8}{\sqrt{100}} = 0,08; \quad D_t = 0,098.$$

$$V_t = 24600.$$

Таблица 13

Наименование веществ	Молекулярный вес	Удельный вес при +20°С	Давление насыщенного пара при +20°С в мм рт. ст.	Коэффициент диффузии в см ² /сек		Вес в 1 л жидкости в 2	Скорость испарения с поверхности диаметром 1 м при +20°С (весовая г/сек)	Время, потребное для испарения 1 л жидкости при +20°С в час.	Нижний предел взрываемости паров в воздухе		1 л испаренной жидкости при +20°С образует взрывоопасную смесь в объеме м ³	Для образования взрывоопасной концентрации (Н ₂ , П ₂) в объеме 10 м ³ воздуха при +20°С требуется	время в час.
				D ₀	D _{+20°}				% по объему	г/м ³ (г/л)		испарить жидкости в л	
Ацетон . . .	58,08	0,792	185,0	0,105	0,121	792	0,0144	15,4	2,6	62,5	12,6	0,79	12,0
Бензин авиационный . . .	100,0	0,73	266*	0,080	0,098*	730	0,0282*	7,2*	0,8	32,5	22,5*	0,24*	1,7*
Бензол . . .	78,12	0,879	75,0	0,091	0,100	879	0,0065	37,5	1,1	35,6	24,7	0,4	15,0
Гексан-н . . .	86,18	0,660	126,6	0,086	0,099	660	0,0120	15,2	1,25	44,8	14,8	0,67	10,2
Окись пропилена . . .	58,08	0,83	448,0	0,105	0,121	830	0,0305	7,6	2,0	48,3	17,2	0,58	4,4
Сероуглерод . . .	76,14	1,263	308,0	0,092	0,105	1263	0,0271	13,0	1,25	39,4	32,0	0,31	4,0
Циклогексан . . .	84,17	0,779	79,6	0,087	0,101	779	0,0074	29,2	1,33	46,7	16,8	0,6	17,4
Эфир диэтиловый . . .	74,12	0,714	442,0	0,094	0,108	714	0,0391	5,0	2,74	84,0	8,5	0,19	5,9

* При +30°С.

$$m = \frac{4 \cdot 50 \cdot 0,098 \cdot 100 \cdot 266}{24600 \cdot 750} = 0,0282 \text{ г/сек.}$$

Время испарения 1 л:

$$\tau = \frac{1000 \cdot 0,73}{0,0282 \cdot 3600} = 7,2 \text{ часа.}$$

По данным ВНИИТБ (Баку), нижний предел взрываемости паров для легких бензинов может быть 0,8% об., что соответствует весовой концентрации $K_{вес}$:

$$K_{вес} = \frac{K_{об} \cdot M \cdot 10}{V_t} = \frac{0,8 \cdot 100 \cdot 10}{24,6} = 32,5 \text{ мг/л (г/м}^3\text{)}.$$

1 л или 730 г паров бензина могут образовать взрывоопасную концентрацию в объеме:

$$730 : 32,5 = 22,5 \text{ м}^3 \text{ воздуха,}$$

а на образование взрывоопасной концентрации в объеме 10 м³ требуется 320 см³ в течение 1,7 часа.

В табл. 13 приводятся для некоторых горючих жидкостей приближенные данные о времени испарения 1 л. Здесь показано, какое количество жидкости требуется для образования взрывоопасной концентрации в объеме 10 м³ и время в часах.

По изложенной методике такие данные могут быть исчислены для любой жидкости.

Из данных табл. 13 видно, что для образования местной (локальной) взрывоопасной концентрации паров в объеме 10 м³ воздуха при температуре +20°C требуется следующее количество жидкости: бензина авиационного — 0,24 л (при +30°C), сероуглерода — 0,31 л, бензола — 0,4 л, окиси пропилена — 0,58 л, циклогексана — 0,6 л, гексана-н — 0,67 л и ацетона — 0,79 л.

По времени испарения эти жидкости располагаются в следующем порядке: бензин (1,7 часа при +30°C), сероуглерод (4 часа), окись пропилена (4,4 часа), эфир серный (5,9 часа), гексан (10,2 часа), ацетон (12 часов), бензол (15 часов), циклогексан (17,4 часа).

Учитывая запас надежности, практически можно считать, что в объеме 10 м³ при температуре +30°C опасен разлив 120 см³ авиационного бензина или 150 см³ (при +20°C) сероуглерода, причем испарение до образования взрывоопасных концентраций происходит соответственно в течение 50 мин. и 2 часов.

4. Оценка пожарной опасности процессов окраски различных изделий и деталей

Окраска промышленных изделий и деталей широко применяется в различных отраслях промышленности: судостроительной, авиационной, вагоностроительной, автомобильной, сельскохозяйственных машин.

Пожарная опасность процессов окраски связана, главным образом, с применением легковоспламеняющихся растворителей, а также зависит от методов нанесения лакокрасочных материалов на окрашиваемую поверхность и способов удаления излишних растворителей (сушки).

Таблица 14

Наименование веществ	Температурные пределы взрываемости паров в воздухе		В каких лакокрасочных материалах применяется	Температура вспышки готового материала в °С
	нижний	верхний		
Скипидар	+32	+53	Лаки масляные и эмали	+35
Уайтспирит	+35	+68		
Спирт этиловый, сырец 93%	+12	+36	Лаки спиртовые	+12
Ацетон	-20	+ 6		
Этилацетат	+ 1	+31	Нитроцеллюлозные лаки и эмали	-15
Метилацетат	-15	+10		
Бутилацетат	+13	+48		
Спирт метиловый	+ 7	+29		
Бензол	-14	+12	Разбавители для нитроцеллюлозных и ацетилцеллюлозных лаков	-15
Толуол	0	+30		
Ксилол	+24	+50		
Бензин	-17	+10		
Ацетон	-20	+ 6	Полихлорвиниловые краски	Около 0°
Бутилацетат	+13	+48		
Толуол	0	+30		
Грунтовка 138	+27	+39		
Лак масляно-смоляной 6с	+23	+41		
Лак нитроглифталевый 734	- 9	+26		
Лак ПЛ-2	+46	+67		
Лак РА-6	+ 9	+40		
Лак ремизный	+38	+60		
Лак ФКФ	- 4	+18		
Лак ФЛ-6	- 2	+29		
Лак 548	+10	+37		
Лак этикалиевый	+ 6	+45		
Нитроэмаль авто № 507	-12	+17		
Нитроэмаль № 661	-12	+26		
Растворитель 646	- 9	+16		
Сольвент каменно-угольный П с	+29	+61		
Сольвент-нафта	+27	+56		
Этилцеллозольв 50% + хлорбензол 50%	+19	+39		
Эмаль А-10ф	+26	+57		
Эмаль-лак К-1	+52	+81		
Эмаль нитроглифталевая НКО-21	- 2	+25		

В табл. 14 приводятся далеко не полный перечень растворителей, применяемых в лакокрасочных покрытиях, и некоторые

лаки и эмали, по которым имеются данные о пределах (температурных) взрывоопасности паров.

Из приведенных в таблице данных видно, что подавляющее число растворителей, применяемых для лаков, а также готовые лаки и эмали относятся к числу легковоспламеняющихся жидкостей с температурами вспышки ниже 28°C . Менее пожароопасны лаки масляные, а также ПЛ-2, лак ремизный, эмаль-лак К-1.

Все способы окраски связаны с известной пожарной опасностью, причем наибольшую опасность представляет пульверизационный метод, так как в распыленной сжатом воздухом краске образуются мельчайшие частицы с развитой поверхностью испарения.

По данным М. В. Алексеева и В. М. Смирнова [45] при испарении лакокрасочных материалов, приготовленных на растворителе типа легкого бензина со свободной поверхности без перемешивания, при 20°C улетучивается в среднем 110—120 г растворителя с 1 м^2 в час.

По данным пожарно-испытательной станции УПО Москвы [46], скорость испарения в процессе сушки нитролака № 754 при температуре 20°C , при общей продолжительности испарения в течение 50 мин. в первые 5 мин. составляет $1 \div 0,7\text{ г/м}^2/\text{мин}$, т. е. в среднем $0,85\text{ г/м}^2/\text{мин}$, или $51\text{ г/м}^2/\text{час}$. При этом в течение 5 мин. испаряется 55% растворителя.

С повышением температуры сушки с 20 до 40°C интенсивность испарения растворителей увеличивается на 60—70%, а с повышением температуры до 60° — на 200%.

Например, в течение первых 10 мин. при $+20^{\circ}\text{C}$ испаряется 33% растворителя, а при температуре 60°C — 100%.

Интенсивность испарения растворителей также повышается с увеличением скорости воздушного потока. Так, при скоростях 0,3; 0,6 и $1,2\text{ м/сек}$ интенсивность испарения соответственно увеличивается на 123, 150 и 176% по сравнению с интенсивностью испарения в спокойном воздухе.

Следует учитывать, что в отличие от испарения разлившихся горючих жидкостей, испарение растворителей из лакокрасочных материалов с открытых поверхностей ванн и с окрашенных деталей протекает наиболее интенсивно в начальной стадии с последующим замедлением по мере пленкообразования в поверхностном слое.

Таким образом, процессы окраски связаны с выделением в воздухе производственного помещения паров растворителей, которые в большинстве своем по плотности тяжелее воздуха и поэтому стремятся занять нижние горизонты помещения и затекают в ниши, прямки, траншеи. В этих ограниченных объемах пары растворителей могут образовать местные взрывоопасные концентрации.

Если окрасочные посты и окрасочные камеры располагаются в крупных цехах, в помещении большой кубатуры, то взрыво-

опасной концентрации при нормальном режиме работы не будет.

Исходя из этих соображений, нет оснований относить подобные помещения к категории А по Н 102—54, предъявив, однако, наиболее жесткие требования к окрасочным и сушильным агрегатам, а именно: располагать их в изолированных отсеках, строго ограничивать количество лакокрасочного материала у рабочих мест (не более полусменной потребности), обеспечить надежность работы вентиляционных установок, обслуживающих камеры, особенно во время окраски и сушки при повышенных температурах.

По данным института охраны труда, количество отсасываемого от камер воздуха должно обеспечивать скорость воздушного потока в открытых проемах окрасочных камер большую, чем скорость диффузии паров растворителей. Скорость диффузии для паров растворителей принимают от 0,75 до 1,2 м/сек [45]. Практически в промышленности принимают за среднюю скорость движение воздуха 0,3—0,5 м/сек [46].

При оценке пожарной опасности производственных процессов окраски в расчете на аварийный режим можно рекомендовать методические указания, изложенные в гл. III (при разливе горючих жидкостей).

При этом следует расчет вести на наиболее летучий растворитель, входящий в рецептуру лакокрасочного материала.

Пример. Окрасочная камера для крупных деталей занимает объем 60 м³ и расположена в помещении механического цеха объемом 12 000 м³. При окраске применяются нитроэмали (в состав растворителей входят ацетон, метилацетат и др.). Одновременно под окраской в первой стадии сушки находится 20 м² поверхности деталей. Произвести расчет пожарной опасности этого агрегата на случай аварии, в результате которой может приостановиться работа вентиляции и конвейера с окрашиваемыми деталями. Температура в камере в среднем +40°С. Продолжительность аварийного состояния принять 1 час.

Исходя из усредненных данных скорости испарения растворителей лакокрасочных материалов (при 20°С 110—120 г/час с 1 м² поверхности) и принимая условно, что при 40°С она удвоится, примем эту скорость равной 230 г/час/м².

В течение 1 часа в камере испарится: $230 \cdot 20 = 4600$ г. Принимая в среднем молекулярный вес смеси паров растворителей $M=70$ (зная состав растворителей, по правилу Ле-Шателье, он может быть исчислен с достаточной точностью) и что при +40°С 1 об. % соответствует весовая концентрация 26,6 г/м³ (1 об. % =

$$= \frac{M \cdot P}{T \cdot 6,24} = \frac{70 \cdot 750}{313 \cdot 6,24} = 26,6 \text{ г/м}^3), \text{ а также, что в среднем нижний предел}$$

взрываемости для смеси паров ацетона и метилацетата около 3%, на образование взрывоопасной концентрации в объеме 1 м³ требуется: $26,6 \cdot 3 = 80$ г. В камере испарится в 1 час 4600 г раство-

рителя; пары могут образовать за это время местную взрывоопасную концентрацию в объеме 58 м^3 ($4600 : 80$).

Из этого приближенного расчета уже видно, что взрывоопасная концентрация создается в объеме всей камеры.

5. Оценка пожарной опасности производств с применением горючих газов и жидкостей в условиях повышенных температур

Изменение температуры окружающей среды оказывает влияние на пожарную опасность газов и горючих жидкостей. Поэтому при оценке пожарной опасности производств, где по условиям технологического процесса горючие газы и жидкости подвергаются нагреву, необходимо учитывать влияние изменения температуры на пределы взрываемости газов и жидкостей.

Для ряда горючих жидкостей, имеющих температуру вспышки в диапазоне $+15 \div +40^\circ \text{С}$, даже обычные колебания температур воздуха в помещениях, например, в различных климатических условиях, могут вызвать их нагрев выше температуры вспышки данной жидкости. Легковоспламеняющиеся жидкости, имеющие низкие температуры вспышки — ниже 0° , практически ничем не отличаются от горючих газов и могут образовать взрывоопасные концентрации в помещении и аппаратуре при любых температурных условиях.

При нагреве газов свыше 100°С наблюдается расширение границ взрываемости, как это видно из табл. 15.

Из этих данных видно, что с повышением температуры до 400°С увеличение нижних пределов для этих газов может достигать: для водорода и окиси углерода примерно на 30—33%, а для метана — на 24% от абсолютного значения нижнего предела при начальной ($+17^\circ \text{С}$) температуре.

Таблица 15

Температура в $^\circ \text{С}$	Пределы взрываемости в воздухе					
	нижний	верхний	нижний	верхний	нижний	верхний
	Содержание в смеси					
	водород		окись углерода		метан	
17	9,4	71,5	16,3	70	6,3	12,9
100	8,8	73,5	14,8	71,5	5,95	13,7
200	7,9	76	13,5	73	5,50	14,6
300	7,1	79	—	—	—	—
400	6,3	81,5	11,4	77,5	4,80	16,6

Одним из авторов исследовалось влияние изменения окружающей температуры на концентрационные пределы воспламенения. Исследование проведено для алканов — на метане и этане, спиртов — метиловом и этиловом спиртах и эфиров — формиатах и ацетатах, в широком диапазоне температур от -80 до $+400^\circ \text{С}$.

Определение пределов воспламенения велось в горизонтально расположенном цилиндрическом стеклянном сосуде диаметром 55 мм и длиной 1000 мм.

Сопоставление полученных результатов для исследованных веществ в диапазоне температур от 20 до 120°C показало, что с повышением начальной температуры смеси на 100° нижние пределы снижаются на 8—10%, а верхние — увеличиваются на 12—16%.

Например, для метана найдены следующие значения пределов в % по объему.

	Нижний	Верхний
при температуре — 80° С	8	9
при температуре + 480° С	4,8	19

В результате математической обработки экспериментальных данных автором найдена функциональная зависимость между температурой и значениями концентрационных пределов в виде:

$$C_{НП} = f(t_0) = \frac{1}{a + bt_0};$$

$$C_{ВП} = f(t_0) = \frac{1}{a - bt_0},$$

где $C_{НП}$ и $C_{ВП}$ — соответственно нижний и верхний пределы воспламенения.

Автором показано, что количественная связь между концентрационными пределами воспламенения газовых и паровоздушных смесей и начальной температурой подчиняется не линейной, а более сложной — гиперболической зависимости.

При оценке пожарной опасности жидкостей, в отличие от газов, исключительное значение приобретают температурные условия.

Прежде всего необходимо констатировать, что пожарная опасность любой жидкости наступает лишь при нагреве всей массы жидкости или части ее объема выше температуры вспышки. Таким образом, опасность может возникнуть в связи с изменением температуры окружающей среды. Например, для топлива Т-1 с температурой вспышки 28—29°C и для некоторых сортов керосина эта опасность может возникнуть при хранении и транспортировке в летних условиях.

Пожарная опасность любой жидкости может также быть обусловлена тепловым режимом технологического процесса, если этот режим лежит в области температурных пределов взрываемости.

Так, например, бензол, имеющий температурные пределы взрываемости — 14 ÷ + 12°C, на отдельных участках производства — охлаждения и конденсации паров — может оказаться даже более опасным, чем в условиях нагрева его.

Следует также учитывать, что любой процесс, связанный с нагревом нефтепродуктов и некоторых высококипящих жидкостей (например, растительных масел) до температуры выше 250°С, следует считать взрывоопасным, так как в этом случае тепловой режим в значительной мере сближается с температурами самовоспламенения паров этих жидкостей в воздухе.

В качестве примера оценки пожарной опасности производств, связанных с нагревом горючих компонентов, можно привести производство лака ФПВ-2 (ТУ МХП 2011—49). Этот лак относится к группе глифталевых, которые представляют собой растворы синтетических глицерино-фталевых смол в органических растворителях, модифицированных растительными маслами и канифолью.

Рецептура лака	% на основу	% на раствор
Масло полувывсыхающее оксидированное	46,2	26,3
Канифоль	10,7	6,09
Глицерин, считая на 100%	15,1	8,59
Фталевый ангидрид	28	15,94
Уайтспирит	—	21,54
Сольвент каменноугольный	—	21,54
Всего	100%	100%

Технология производства этого лака сводится к следующим операциям: в котел загружают масло, канифоль и глицерин и, помешивая, нагревают до 240°С, затем загружают фталевый ангидрид и в течение 4 часов уваривают при температуре 255°С. После окончания процесса этерификации продукт охлаждается до 245°С и перекачивается под вакуумом около 245 мм рт. ст. в смеситель, где основа лака охлаждается до 170°С. При этой температуре к основе лака в смесителе добавляется уайтспирит, затем вся масса охлаждается до 135°С и к ней добавляется сольвент.

На одном из лакокрасочных заводов в процессе перекачки основы лака (без растворителей) в смесителе наблюдались загорания и взрывы паров. Причем специальными исследованиями была установлена возможность образования разрядов статического электричества в струе лаковой основы. Для технического руководства завода осталось неясным, что же явилось горючей средой при этих взрывах и почему образовались взрывоопасные соотношения с воздухом. Для некоторых компонентов лаковой основы известны лишь некоторые данные об их пожарной опасности. Например, все растительные масла имеют температуру

вспышки в пределах 220—247°C, в частности полувысыхающее хлопковое масло имеет температуру вспышки 240°C, а температурные пределы взрываемости паров в воздухе 219 ÷ 240°C [9]. Глицерин имеет температуру вспышки 176,5°C, а фталевый ангидрид — 152°C.

Температурный режим в производстве лака, в частности при перекачке лаковой основы из варочного котла в смеситель (245°C), лежит выше температур вспышки всех этих трех компонентов. Поскольку в течение перекачки основы при температуре в начальной стадии 245°C она охлаждается до температуры 170°C, с уверенностью можно считать, что при этом в паровой фазе образуются взрывоопасные концентрации отдельных компонентов в такой последовательности: пары хлопкового масла — в области 240 ÷ 219°C, пары глицерина — в области температур выше 176,5°C, а пары фталевого ангидрида — к концу операции.

Наличие в смесителе вакуума могло способствовать более интенсивному испарению горючих компонентов и несколько сменить температурные пределы взрываемости в область более низких температур [48].

Из анализа условий технологического процесса производства лака ФПВ-20 можно сделать следующий практически важный вывод: все технологические операции, связанные с нагревом горючих жидкостей выше температуры их вспышки (или твердых веществ — выше их температуры плавления) следует относить к числу взрывоопасных.

В данном примере характерным является то, что лаковая глицерино-фталевая смола с содержанием канифоли, очевидно, способна к электризации, и, таким образом, в области известных температур разряды статического электричества обязательно вызовут воспламенение паров.

Если трудно организовать отвод статического электричества, можно рекомендовать перекачивание лаковой основы из варочного котла в смеситель, предварительно продутый инертным газом (углекислым газом, азотом, отходящими дымовыми газами) до предельного содержания в смеси кислорода — не более 10% по объему.

6. Определение степени пожарной опасности горючих жидкостей при транспортировке

Степень пожарной опасности горючих жидкостей в условиях перевозки всеми видами транспорта так же, как их хранение, находится в прямой зависимости от температуры окружающей среды.

Учитывая, что температура воздуха в СССР колеблется в широком диапазоне — от —60 до +50°C, оценка пожарной опасности при хранении или перевозке того или иного вещества сводится к сопоставлению температуры вспышки данной жидкости с температурой окружающей среды.

По проверенным опытным данным, при перевозке жидких грузов (нефтепродуктов) в южных водах (Каспийского моря и нижней Волги) в подпалубном пространстве нефтеналивных судов температура достигает 56°С.

Таким образом, с некоторым запасом надежности за предельную температуру окружающей среды, определяющую пожарную опасность при перевозке жидких грузов, следует принять +65°С.

Для большей точности при сопоставлении рекомендуется принимать в расчет не температуру вспышки паров, а нижний температурный предел взрываемости паров в воздухе, который, как правило, на 2—3° ниже температуры вспышки для индивидуальных жидкостей и на 30—40° ниже для технических смесей, в том числе и для высококипящих нефтепродуктов (особенно при определении температуры вспышки в открытом тигле; см. табл. 17).

Рассмотрим, как классифицируются опасные жидкие грузы по действующим ведомственным правилам.

В табл. 15 сопоставлены существующие ведомственные классификации опасных жидких грузов. Видно, что в оценке их пожарной опасности единая точка зрения существует лишь в отношении легковоспламеняющихся жидкостей I класса (разряда), температура вспышки которых ниже +28°С.

Из этой же таблицы и табл. 17 (перечень жидкостей с температурой вспышки от 28 до 65°С) следует, что жидкие грузы с температурой вспышки выше 45°С с точки зрения пожарной опасности рассматриваются различно: по правилам МПС — как пожаробезопасные грузы, по правилам ММФ — отнесены ко II разряду, а по правилам МРФ — к III классу.

Кроме того, можно видеть, что Министерство речного флота без достаточных оснований и в отличие от других транспортных ведомств относит к числу опасных в пожарном отношении грузов жидкости с температурой вспышки до 120°С (III класс).

Вместе с тем основными факторами, определяющими пожарную опасность при перевозке жидких грузов, являются температура окружающей среды и температура вспышки горючей жидкости. Пожарная опасность действительно наступает только в тех случаях, когда груз полностью или частично, — особенно на границе жидкой и паровой фаз, — нагревается выше температуры вспышки. Но если согласиться с тем, что предельной наивысшей температурой среды и металлических поверхностей транспортных судов, железнодорожных цистерн, автоцистерн и т. п. под действием солнечных лучей является 65°С, то пожарной опасности при перевозке грузов, имеющих температуру вспышки выше 65°С, нет.

Есть основание полагать, что издавна существующий критерий температуры вспышки +28° был обусловлен, с одной стороны, предельной температурой жилых помещений, в которых применялось керосиновое освещение, а с другой, — несовершенством технологии переработки нефти.

Таблица 16

Ведомства, наименование правил	Классифицирование горючих жидкостей по пожарной опасности, температуре вспышки паров в °C						
	I	°C	II	°C	III	°C	IV
Министерство путей сообщения Правила перевозки опасных грузов, сборник правил перевозок и тари- фов № 58, Трансжелдориздат, 1953 г.	Разр.	Ниже +28	Разр.	От +28 до +45	—	—	—
Министерство морского флота Правила перевозки опасных грузов по морским путям сообщения на судах ММФ (тарифное руководст- во ММФ, «4», ч. II, 1947 г.) и Пра- вила противопожарного обследова- ния и снабжения морских судов, Изд. Морского регистра СССР, 1950 г.	Разр.	Ниже +28	Разр.	От +28 до +65	Разр.	+65 и выше	Класс +120 и выше
Министерство речного флота Правила обеспечения пожарной безопасности при перевозке неф- тепродуктов в нефтеналивных су- дах наливом и в таре. Изд. Мин. реч. флота, 1951 г.	Класс	Ниже +28	Класс	От +28 до +45	Класс	От +45 до +120	Класс +120 и выше

П Е Р Е Ч Е Н Ь
жидкостей с температурой вспышки (по ГОСТ 1421—53)
от +28 и до +65° С [9]

Таблица 17

№ п/п.	Наименование	Темпе- ратура вспышки по ГОСТ	Температурные пределы взрываемости	
			нижний	верхний
1	Газойль тяжелый	+28	28	70
2	Спирт бутиловый-изо	+28	+26	50
3	Ксилол (смесь изомеров)	+29	24	50
4	Препарат АСД	+29	29	50
5	Пресс-дистиллат	+30	27	61
6	Пропилбензол-н	+30	—	—
7	Масло скипидарное	+30	—	—
8	Керосин уфимский	+30	30	54
9	Нитропропан технич.	+31	1	68
10	Топливо Т-1	+31	27	59
11	Нонан-н	+31	—	—
12	Терпентин	+32	—	—
13	Бутилпропионат	+32	—	—
14	Лакойль	+33	28	56
15	Спирт бутиловый-н	+34	31	60
16	Скипидар	+34	32	53
17	Сольвент нафта	+34	27	56
18	Пропилбензол-изо	+34	27	60
19	Нефть сырая кара-чухурская	+34	31	80
20	Масло терпентиновое	+34	—	—
21	Масло сосновое	+35	—	—
22	Уайтспирит	+35	35	68
23	Грунтовка 138	+35	27	39
24	Сольвент каменноугольный	+36	29	61
25	Эфир уксусноамиловый (амил- ацетат)	+36	30	57
26	Эмаль А-10-ф	+36	36	57
27	Диэтилцеллозольв	+36	—	—
28	Кислота уксусная	+38	32	60
29	Лак ремизный	+38	38	60
30	Метилстирол	+38	38	67
31	Эфир бутиловый	+38	—	—
32	Диэтилкарбинол	+39	—	—
33	Бутиленгликоль	+40	—	—
34	Этилцеллозольв	+40	—	—
35	Масло сланцевое (топливо)	+40	—	—
36	Пропилпропионат	+40	—	—
37	Ангидрид уксусный	+40	34	75
38	Циклогексанон	+40	31	57
39	Сивушное масло	+40	5	53
40	Нафта (лигроин каталитиче- ский)	+41	36	71
41	Изобутилкарбинол	+43	—	—
42	Спирт диацетоновый	+45	—	—
43	Этиллактат	+46	—	—
44	Декан-н	+46	—	—
45	Эфир этилбензиловый	+47	—	—

№ п/п.	Наименование	Темпе- ратура вспышки по ГОСТ	Температурные пределы взрываемости	
			нижний	верхний
46	Смола пиролиза резины	+48	41	70
47	Керосин осветительный	+48	45	86
48	Дипропилкетон (бутирон)	+49	—	—
49	Спирт амиловый-изо	+50	+37	62
50	Целлозольвацетат	+51	—	—
51	Смазка 58М	+51	45	83
52	Керосин сульфированный	+51	43	75
53	Эмальлак К-1	+52	52	81
54	Камфора	+52	—	—
55	Альдегид октиловый	+52	—	—
56	Пропиленхлоргидрин	+52	—	—
57	Деготь сосновый	+54	—	—
58	Хлорэтилацетат	+54	—	—
59	Этиленхлоргидрин	+55	—	—
60	Масло камфорное	+55	—	—
61	Дихлордиэтиловый эфир	+55	—	—
62	Эфир ацетоуксусный	+55	40	65
63	Газойль тяжелый	+56	56	96
64	Метилцеллозольв	+56	—	—
65	Декалин	+57	—	—
66	Эфир натрийацетоуксусный	+57	38	66
67	Лак ПЛ-2	+57	46	67
68	Циклогексанолацетат	+57	—	—
69	Диметилформамид	+59	50	85
70	Клей ФР-12	+59	50	71
71	Бутоксил	+60	—	—
72	Кислота муравьиная	+60	—	—
73	Фурфурол	+61	60	72
74	Циклогексанола	+61	58	99
75	Эфир масляноамиловый (амилбутират)	+62	52	78
76	Масло смоляное	+62	—	—
77	Диметиланилин	+63	—	—
78	Спирт гексиловый-н	+63	55	84
79	Метилциклогексанола - формиат	+64	—	—
80	Топливо дизельное ДА (аркти- ческое)	+64	57	105
81	Альдегид бензойной кислоты	+64	—	—
82	Масло зеленое	+65	50	100
83	Рыбий жир	+65	—	—
84	Бромбензол	+65	—	—
85	Смола каменноугольная	+65	—	—
86	Эфир уксусно-бензиловый	102	65	127
87	Эфир янтарно-диэтиловый (диэтилсукцинат)	67	54	90
88	Эфир щавелево-диэтиловый (диэтилоксалат)	75	58	96
89	Масло ГМЦ-2	83	64	106
90	Топливо дизельное Л	71	62	100

№ п/п.	Наименование	Темпе- ратура вспышки по ГОСТ	Температурные пределы взрываемости	
			нижний	верхний
91	Спирт фурфуроловый	74	61	117
92	Дихлорбензол	66	—	—
93	Эфир энантово-этиловый (эти- лэнантат)	+70	45	95

Примечание. В таблицу включены также жидкости (№№ 86—93) с табличными значениями температур вспышки выше 65° С, но фактически имеющие нижний температурный предел взрываемости ниже 65°.

Таблица 18

Опасные в отношении взрыва паров горючие жидкости
при температурах окружающей среды или нагрева до +65°

№ п/п.	Наименование	Температурные пре- делы взрывоопасности насыщенных паров в воздухе в °С [9]		Концентрационные пределы взрывоопас- ности паров в воздухе (исчисленные из тем- пературных) в % по объему [9]	
		нижний (истинная темпера- тура вспышки паров)	верхний	нижний	верхний
1	Ангидрид уксусный	+34	+75	1,21	9,9
2	Бензол	—14	+12	1,1	6,8
3	Диоксан	+ 4	+58	1,87	23,4
4	Изопропилбензол	+27	+60	0,68	4,2
5	Ксилол (смесь изомеров)	+24	+50	0,93	3,5
6	Спирт амиловый-изо	+37	+62	1,07	5,0
7	Спирт бутиловый-н	+31	+60	1,52	7,9
8	Спирт бутиловый-изо	+26	+50	1,89	7,3
9	Спирт фурфуроловый	+61	+117	0,95	14,2
10	Толуол	± 0	+30	0,92	5,0
11	Триэтиламин	—12	+14	1,5	6,1
12	Фурфурол	+60	+72	1,84	3,4
13	Хлорбензол	+25	+58	1,6	7,83
14	Циклогексанол	+58	+99	1,52	11,1
15	Циклогексанон	+31	+57	0,92	3,46
16	Этилбензол	+18	45	0,9	3,9
17	Эфир ацето-уксусный	+40	+65	0,37	1,22
18	Эфир винил-бутиловый	— 5	+22	0,49	3,8
19	Эфир диэтиловый (серный)	—45	+13	1,74	44,3
20	Эфир уксусно-бензиловый	+65	+127	0,6	7,3
21	Эфир янтарно-диэтиловый	+54	+90	0,34	1,01
22	Эфир щавелево-диэтиловый	+58	+96	0,42	2,67
23	Эфир масляно-этиловый	+16	+52	1,4	8,9

№ п/п.	Наименование	Температурные пределы взрывоопасности насыщенных паров в воздухе в °С [9]		Концентрационные пределы взрывоопасности паров в воздухе (исчисленные из температурных) в % по объему [9]	
		нижний (истинная температура вспышки паров)	верхний	нижний	верхний
Технические смеси и нефтепродукты					
1	Бензин А-66	—39	+8	1,0*	Около 7,0* (примерно)
2	Бензин А-74	—36	—7		
3	Бензин Б-70	—34	—4		
4	Бензин «Калоша»	—17	+10		
5	Газойль тяжелый	+39	+80	0,8*	1,3*
6	Керосин осветительный	+45	+86		
7	Керосин сульфированный	+43	+75		
8	Керосин тракторный	+15	+44*		
9	Керосин тракторный	+27	+69		
10	Клей «АГО»	—4	+23		
11	Клей «ПХВ»	—6	+22		
12	Лак нитроглифталевый	—9	+26		
13	Масло «ГМЦ-2»	+64	+106		
14	Масло зеленое	+50	+100		
15	Мототопливо	—38	—7	1,3*	8,0*
16	Нефть сырая балаханская	+23	+50		
17	Нефть сырая биби-эйбатская, легкая	+2	+26		
18	Нефть сырая бинагадинская	+12	+39		
19	Нефть сырая зольненская	—35	—14		
20	Пресс-дистиллат	+27	+61		
21	Скипидар	+32	+53		
22	Смазка 58М	+45	+83		
23	Сольвент каменноугольный	+29	+61		
24	Сольвент-нафта	+27	+56		
25	Топливо дизельное «Л»	+62	+116	1,3*	8,0*
26	Топливо Т-1	+24	+59		
27	Уайтспирит	+35	+68		
28	Ускоритель вулканизации каучука — «Ацет»	+7	+41		
29	Эмаль-лак К-1	+52	+81		

* По литературным данным.

Сохранившийся исторический документ [49], из которого дают-ся выдержки**, подтверждает это.

** В 1866 г. в России были утверждены правила о наименьшей температуре вспышки керосина, которая назначена была на первое время в 28°С по прибору Абеля-Пенского. «Профессор Менделеев находит, что керосин, имеющий температуру вспышки менее 40°С по Абель-Пенскому, опасен». Исследование этих вопросов проводилось Алибековым и Долининым в Петербургском технологическом институте при консультации Д. И. Менделеева (Записки Императорско-

Таким образом, этот существующий и сейчас критерий оценки пожарной опасности жидкостей по сути дела утратил свое значение и даже может создавать некоторые затруднения при категорировании жидких грузов, имеющих температуры вспышки в пределах 25—30°С.

В качестве примера можно привести ряд жидкостей (см. табл. 17), температура вспышки которых находится на грани этого рубежа (+28°С), и вместе с тем нет оснований приписывать им повышенную опасность, выделяя в категорию А. К ним можно отнести: газойль каталитический, ксилолы, спирт бутиловый, хлорбензол, топлива типа Т-1, тракторные керосины и др.

Исходя из этих соображений, можно рекомендовать критерий взрывоопасности паров для жидкостей несколько снизить — до температуры +20°С и, таким образом, к I классу (разряду) легко воспламеняющихся жидкостей относить жидкости с температурой вспышки паров ниже +20°, а имеющие температуру вспышки выше 20 до 65°С относить к горючим жидкостям.

Следует, однако, учитывать, что это относится к жидким грузам, а пожарная опасность жидкостей на производстве связана преимущественно с технологическими условиями. Любая жидкость, нагреваемая выше температуры ее вспышки, представляет в пожарном отношении опасность не меньшую, чем легко воспламеняющаяся.

Таким образом, анализируя действующие в СССР правила перевозки опасных грузов, следует признать, что наиболее обоснованными являются правила Министерства морского флота. Здесь же уместно напомнить, что решением совещания экспертов по опасным веществам, состоявшегося в Женеве в 1956 г., международная классификация в наибольшей мере согласуется с классификацией, принятой ММФ.

го Русско-технического общества 1887 г., вып. 4 и 5, стр. 35). Это положение было отражено также в Правилах по испытанию, проверке, хранению и продаже минеральных масел, где записано: «Упомянутая в сей статье температура вспышки паров, определяется впредь до повышения оной в 28°С (22,4° R) по аппарату Абель Пенского, при давлении воздуха 760 мм; с целью вящего обеспечения общественной безопасности указанная норма может быть повышена с высшего соизволения».

ЛИТЕРАТУРА

1. Противопожарные нормы строительного проектирования промышленных предприятий и населенных мест (Н 102—54). Гос. изд. литературы по строительству, 1954 (переиздание 1959 г.).
2. Нормы и технические условия проектирования складских предприятий и хозяйств для хранения легковоспламеняющихся и горючих жидкостей (Н 108—56). Госстрой, 1956.
3. Правила устройства электротехнических установок. Госэнергоиздат, 1957.
4. В. Е. Ульященко. Пожарно-технические требования к электрооборудованию пожаро-взрывоопасных помещений и наружных установок. Изд. МКХ РСФСР, 1957.
5. В. С. Николаев. Определение степени пожаро- и взрывоопасности химических производств и нормы проектирования взрывоопасных цехов. «Химическая промышленность» № 5, 1957, 46—50.
6. М. Г. Годжелло. Классификацию жидкостей по пожарной опасности следует изменить. Журнал «Пожарное дело», № 5, 1958, 28.
7. Журнал «Пожарное дело» № 2, 1958, 31 (об оценке пожарной опасности жидкостей — информация о совещании в Женеве).
8. В. Иост. Взрывы и горение в газах (перев. с немец.). Изд. иностр. литер., 1952.
9. М. Г. Годжелло, П. Г. Демидов, Е. М. Джалалов, З. В. Коршак, И. В. Рябов. Легковоспламеняющиеся и горючие жидкости. Справочник, изд. МКХ РСФСР, 1956.
10. Л. Н. Хитрин. Физика горения и взрыва. Изд. МГУ, 1957.
11. Д. Р. Стэлл. Таблицы давления паров индивидуальных веществ. Изд. иностр. литер., 1948.
12. T. Jordan. Vapor pressure of organic compounds, N-I, 1954.
13. В. А. Киреев. Курс физической химии. Госхимиздат, 1951.
14. М. К. Карапетьянц. Примеры и задачи по химической термодинамике. Госхимиздат, 1953.
15. М. П. Вуколович. Термодинамические свойства водяного пара. Госэнергоиздат, 1946.
16. П. Г. Демидов. Основы горения веществ. Изд. МКХ РСФСР, 1951.
17. Б. Г. Тидеман и Д. Б. Сциборский. Химия горения. Изд. Наркомхоза РСФСР, 1940.
18. А. Н. Баратов. Влияние молекулярной структуры горючего компонента на нижние концентрационные пределы воспламенения газозвдушенных смесей. Информ. сб. ЦНИИПО, «Вопросы горения и пожарной профилактики». Изд. МКХ РСФСР, 1957, 40—50.
19. М. Н. Соколов. Индикатор взрывоопасных концентраций метана и водорода в воздухе. Сборник «Микрометоды анализа воздуха и приборы». Медиздат, ЛИОТ, 1951.
20. Б. Г. Еремина. Газовый анализ. Госхимиздат, 1955.

21. А. Н. Баратов. О возможности применения газоанализатора ПГФ-2 в качестве универсального прибора для экспресс-оценки взрывоопасности различных паро-газовоздушных сред. Журн. прикладн. химии, 1959, т. XXXII, 1157—1159.

22. E. H. Coleman. Brit Chem Engineering, 1957, 2, № 3, 143—145; № 4, 202—207.

23. W. A. Bussard. Petrol, Process, 1957, 12, 228.

24. Mesures et controle industrie, 1953, mars, № 190, 154.

25. G. Schitt, Brenst. Chemie, 1929, 10, 462—464.

26. A. Sander. Chemikerztg. 1932, 52, 390—391.

27. O. Dommer. Chemikerztg. 1927, 51 (43), 413—414.

28. I. Fagelston. British Patent № 330799, 19, 06, 1930.

29. D. W. Woodhead. Res. Rep. № 4, Ministry of Fuel and Power Safety in Mines Research and Testing bransh, Buxton, 1950, april.

30. G. A. Shakespear. Tech. Rep. adv. Comm. Aero. Lond. 1916/1917, 2, 479—483.

31. F. Loewe. Colliery Guard. 1932, 144 (3722), 833—835.

32. А. Б. Млодзеевский. Молекулярная физика. Гостехтеориздат, 1941.

33. Л. З. Соборовский, Г. Ю. Эпштейн. Химия и технология боевых химических веществ. Гос. изд. оборонной промышленности, 1938.

34. E. R. Gilliland. Diffusion Coefficients in Gaseous systems, Ind and Eng. Chem., т. 26, № 6, 1934, 681—685.

35. В. И. Перельман. Краткий справочник химика. Изд. 3-е, Гос. научно-техн. изд-во химич. литературы, 1954.

36. С. И. Скляренко и М. К. Баранов. К вопросу скорости испарения жидкостей. Ж. Ф. Х., т. VI, вып. 9, 1935, 1180, 1192 и 1207.

37. В. М. Смирнов, М. В. Алексеев, П. Г. Демидов. Пожарная профилактика при получении и переработке горючих газов и твердых веществ. Изд. МКХ РСФСР, 1955.

38. Меры безопасности при распаде ацетилен. Г. Шмидт и К. Х. Хаберл. Technische Überwachung, № 12,7 (L) дек. 1955. (Перевод с нем. Всесоюзной торговой палаты, 1956 г.).

39. Хютте. Справочник, т. I, ОНТИ, 1936, 628.

40. Справочник машиностроителя, ч. I. Гос. изд-во машиностроения, М. 1950, 451.

41. П. М. Тарасенков. К вопросу определения категории взрывоопасности производственных помещений. Энергетический бюллетень № 10, 1956 г., 17—19. Гостоптехиздат.

42. А. Г. Касаткин. Основные процессы и аппараты химической технологии. Госхимиздат, 1955.

43. Противопожарные технические условия проектирования производств синтетического аммиака, сырья метанола, азотной кислоты и аммиачной селитры (ТУ № 01—56), Госхимиздат, 1957.

44. Génie chim. 1956, 75, № 5, 122—123 (франц.).

45. М. В. Алексеев, В. М. Смирнов. Пожарная профилактика в технологических процессах, связанных с обращением горючих и легковоспламеняющихся жидкостей. Изд. МКХ РСФСР, 1955.

46. И. Г. Пономарев. Пожарная опасность производств нанесения лакокрасочных покрытий. Отчет пожарно-испытательной станции УПО Москвы, 1956.

47. А. Н. Баратов. К вопросу о влиянии начальной температуры на концентрационные пределы воспламенения горючих газовых смесей. Журн. физ. химии. т. XXIII, № 6, 1959, 1184—1188.

48. М. Г. Годжелло, Н. И. Мантуров. Применение паров и газов для защиты закрытых емкостей от пожаров и взрывов. Изд. МКХ РСФСР, 1955.

49. А. А. Прейс. Общедоступное руководство для борьбы с огнем. С. Петербург, типография Балашова, 1893.

50. Д. С. Коновалов. Журнал прикл. химии, т. XXI, № 12, 1293, (1948).

51. Doi, Japan. Patent № 73953.

52. Electronics, 1955, 28 (6), 200—208.
53. C. W. Grove-White. Royal Aircraft Establishment Chemistry Note, № 862, 1945.
54. W. C. White, Electr. Engng., № I, 1954, 73, 806—808.
55. Chem. Engng. News, 1955, 33(29), 3024.
56. Р. Н. Рубинштейн, Р. И. Бородулина. Заводская лаборатория, 1947, 13, № 8, 976—982.
57. A. F. Orlicek, Mitt. Chem. Forschungsinst. Wirtsch. Osterr., 1954, 8, № 4, 92—93 (нем.).
58. А. Л. Литвин. Техническая термодинамика. Госэнергоиздат, 1947.
-

О Г Л А В Л Е Н И Е

Введение	3
Глава I. Оценка пожарной опасности горючих газов и жидкостей	11
1. Показатели пожарной опасности газовоздушных смесей	11
2. Показатели пожарной опасности легковоспламеняющихся и горючих жидкостей	15
Температура вспышки паров	15
Пределы взрываемости паров в воздухе	16
Температура самовоспламенения паров в воздухе	18
Скорость распространения горения (взрыва)	20
3. Расчетные определения концентраций газов и паров и показателей пожарной опасности	20
Расчетные определения концентрации насыщенных паров в воздухе	20
Расчетные определения температур вспышки горючих жидкостей	24
Расчетные определения пределов взрываемости	25
Расчетные определения пределов взрываемости для сложных (многокомпонентных) газовых и паровоздушных смесей	27
Глава II. Определение содержания в воздухе производственных помещений горючих газов и паров жидкостей	30
1. Экспериментальное определение концентраций горючих газов и паров (обзор существующих методов газоопределения)	30
2. К вопросу о распределении газов и паров по объему в помещении	39
Глава III. Оценка пожарной опасности различных производств	46
1. Пожарная опасность производств, связанных с получением, применением или хранением горючих газов	46
2. Оценка пожарной опасности производств в условиях аварийного истечения горючих газов под давлением (методические указания)	51
Необходимые исходные данные для оценки	52
Методика расчетов	52
3. Оценка пожарной опасности производств, связанных с возможным аварийным разливом горючих жидкостей	61



4. Оценка пожарной опасности процессов окраски различных изделий и деталей	64
5. Оценка пожарной опасности производств с применением горючих газов и жидкостей в условиях повышенных температур	68
6. Определение степени пожарной опасности горючих жидкостей при транспортировке	71
Литература	79

*Баратов Анатолий Николаевич
и Годжелло Михаил Георгиевич*

**Оценка пожарной опасности производств,
связанных с применением горючих
газов и жидкостей**

Редактор *И. В. Рябов*

Редактор издательства *Т. А. Николаева*

Техн. редактор *А. С. Назарова*

Корректор *Л. Н. Устинкина*

Сдано в набор 25/VII 1960 г.

Подписано к печати 7/I 1961 г.

Формат бум. 60 × 92¹/₁₆.

Печ. л. 5,25. Уч.-изд. л. 5,3.

Л 36047. Изд. № 944.

Тираж 12 500. Цена 27 к. Заказ 3046.

Городская типография полиграфиздата
Псковского областного управления
культуры, г. Великие Луки, Половская, 13

