

РАСЧЕТ НИЖНЕГО КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ПРЕДЕЛА ВОСПЛАМЕНЕНИЯ НА ОСНОВЕ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ГОРЕНИЯ

В. М. Зацепин, Ю. М. Сорокин, О. А. Степачев

(Москва)

Нижний концентрационный предел воспламенения φ_n — одна из важнейших характеристик пожаро- и взрывоопасности веществ, наряду с другими регламентирующая аппаратурное и технологическое оформление процессов химической технологии. Невозможность расчета φ_n из первых принципов, связанная с незнанием детального механизма процесса горения, обусловила использование различных эмпирических и полуэмпирических уравнений для его оценки [1—7].

Наилучшей точностью, характеризуемой относительным среднеквадратичным отклонением σ , обладают метод адиабатической температуры $T_{ад}$ горения [2] и близкий к нему метод Розловского и Брандта [3, 4]. Эти методы основаны на экспериментальном факте близости $T_{ад}$ на нижнем пределе к средней для горючих состава $C_cH_nO_oN_n$ величине 1550 К. Относительная погрешность метода [2] для таких горючих $\sigma = 9\%$, для соединений других классов $\sigma = 12 \div 25\%$ [2]. Точность экспериментального определения φ_n равна 3—5%, т. е. значительно выше точности расчета.

Вариантом метода адиабатической температуры горения является расчет φ_n по потенциалу горючести [2]. В этом расчете исходят из энергетического баланса системы в виде равенства энергии, поставляемой горючим, и энергии, которую система затрачивает на необходимый нагрев до $T_{ад}$ (принимаемой равной 1550 К) флегматизатора, присутствующего в предельной смеси. Точность расчета φ_n по потенциалу горючести определяется степенью близости $T_{ад}$ к 1550 К и равна точности метода адиабатической температуры горения.

Очень важен для приложений вопрос о надежности расчетов, определяемой максимальной ошибкой δ_{max} расчетов, которая для метода [1—7] достигает 30—50%, на порядок превышая точность эксперимента.

В данной работе предлагается метод расчета φ_n парогазовоздушных смесей, для которого σ и δ_{max} близки к точности экспериментального определения φ_n . Расчет производится в два этапа. Сначала по структурной формуле горючего приближенно оценивается $T_{ад}$ на нижнем пределе (T_r). Затем найденная величина T_r используется для вычисления φ_n из термодинамического условия равенства абсолютных энтальпий смеси до и после сгорания. Таким образом, предлагаемый подход обобщает методы [2—4], в которых не учитывается в явном виде зависимость T_r от структуры молекулы горючего.

Из баланса абсолютных энтальпий [2] следует

$$\nu_B = \left\{ H_r(T_0) - \sum_k m_k H_k(T_r) + \beta H_{O_2}(T_r) \right\} / [H_B(T_r) - H_B(T_0)], \quad (1)$$

где ν_B — число молей воздуха, приходящихся на один моль горючего в его бедной предельной смеси с воздухом; H_r , H_B , H_k и H_{O_2} — соответственно абсолютные энтальпии одного моля горючего, воздуха, k -го продукта горения и кислорода; m_k — число молей k -го продукта горения, образующегося при сгорании одного моля горючего; β — число молей кислорода, необходимого для полного сгорания горючего. Аргумент при энтальпиях обозначает исходную T_0 и конечную T_r температуры смеси горючего с воздухом. Величина ν_B связана с φ_n соотношением

$$\varphi_n = 100 / (1 + \nu_B). \quad (2)$$

Центральный момент при нахождении зависимости T_r от структуры горючего — решение вопроса о том, от каких структурных элементов молекулы зависит процесс горения на нижнем пределе. Различные выборы структурных элементов при расчетах физико-химических свойств органических соединений обсуждены в работе [8]. Прост и удобен для использования выбор в качестве структурного элемента пары непосредственно связанных атомов (т. е. связей) с учетом того, каким химическим элементам принадлежат эти связи. Нами принята за основу классификация связей, данная в работе [2], которая обеспечивает хорошую точность при расчете стандартных теплот образования соединений из простых веществ.

Физически очевидно, что наиболее существенными факторами, определяющими величину T_r , являются относительные характеристики молекулы горючего, т. е. при данном выборе структурных элементов — доли связей

$$x_i = n_i / \sum_i n_i, \quad (3)$$

где n_i — число связей i -го сорта в молекуле горючего. Для обоснования этого предположения введем понятие адиабатической температуры горения a_i гипотетического горючего, имеющего связи только i -го сорта. Рассмотрим молекулы реального горючего как комплексы, образованные из молекул гипотетических горючих, и предположим аддитивность вкладов этих гипотетических горючих в адиабатическую температуру горения на нижнем пределе реального горючего. Это приводит к модели

$$T_r = \sum_i a_i x_i. \quad (4)$$

Отметим, что, в соответствии с принципами математического моделирования [9], можно было бы сначала выдвинуть гипотезу о том, что переменные x_i являются основными факторами, подтвердить это предположение проверкой содержательности и адекватности модели (т. е. зависимости $T_r = f(x_1, x_2, \dots, x_s)$) и лишь затем дать физическое истолкование модели.

Для нахождения коэффициентов a_i методом наименьших квадратов взяты значения T_r , рассчитанные по уравнениям (1) и (2) относительно T_r с использованием наиболее достоверных экспериментальных значений φ_v , приведенных в [10]. Небольшое количество соединений состава $C_c H_n O_o N_n$ потребовало привлечения дополнительных данных, которые взяты из [11, 12]. Меньшая точность этих данных привела, естественно, к некоторому увеличению погрешности расчетов. Всего использованы данные для 99 соединений. Полученные коэффициенты a_i и типы соот-

Коэффициенты модели и типы связей для соединений состава $C_c H_n O_o N_n$

i	a_i	Тип связи	i	a_i	Тип связи
1	1540	C—H	10	1151	C=O·
2	1866	C—C	11	128	C·=O
3	1641	C···C	12	1758	C—N ³
4	1696	C=C	13	1741	N ³ —H
5	392	C=C	14	1850	C···N ³
6	1501	C—C	15	1556	C—N ⁵
7	1245	C=C	16	1486	C≡N ³
8	1503	O—H	17	1828	N ⁵ =O
9	1738	C—O			

Примечание. Знаком ··· обозначены связи между атомами, образующими ароматический цикл; C[·] — углеродный атом, не соединенный непосредственной связью с другими углеродными атомами; O[·] — атом кислорода в карбонильной группе альдегидов. В конденсированных ароматических группах связь C—C, общую для двух циклов, следует рассматривать как одинарную.

ветствующих связей приведены в таблице. Среднеквадратичная относительная ошибка расчетов (корень квадратный из дисперсии) равна 5,5%. Максимальная относительная ошибка расчетов для горючих из [10] составляет 10,5%.

Сравнение отношения дисперсий φ_n , рассчитанных по уравнениям (1)–(4) и по методу адиабатической температуры горения [2], с F -распределением Фишера [13] показало, что предложенный метод расчета предпочтительней метода [2] даже при малом уровне значимости $\alpha=0,01$.

Таким образом, в работе предложен метод расчета нижнего концентрационного предела воспламенения, точность которого равна точности эксперимента (около 5%), а надежность характеризуется максимальным отклонением 10%. Метод основан на математическом моделировании адиабатической температуры горения с использованием имеющихся экспериментальных данных для соединений состава $C_xH_yO_zN_n$. Распространение подхода на другие классы соединений требует получения экспериментальных данных по нижним пределам для этих классов, которые должны образовывать статистику, достаточную для расчета параметров модели адиабатической температуры горения с требуемой точностью.

Поступила в редакцию 23/II 1982

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Т. Монахов и др. Сравнительный расчет пределов воспламенения паров и газов различными методами. Информационное письмо ВНИИПО. М., 1974.
2. В. Т. Монахов. Методы исследования пожарной опасности веществ. М.: Химия, 1979.
3. А. И. Розловский, Б. Б. Брандт. Докл. АН СССР, 1962, 145, 6, 1331.
4. А. И. Розловский. Основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами. М.: Химия, 1980.
5. М. А. Гликин. Тез. докл. Всесоюз. научн.-техн. конф. Черкассы, 1980, с. 77.
6. Л. И. Нужда, М. А. Гликин. Тез. докл. Всесоюз. научн.-техн. конф. Черкассы, 1980, с. 15.
7. Методы расчета концентрационных пределов воспламенения бинарных и многокомпонентных смесей органических веществ при повышенных давлениях и температурах. Северодонецк, 1978.
8. С. С. Яровой. Методы расчета физико-химических свойств углеводородов. М.: Химия, 1975.
9. Математическое моделирование/Под ред. Дж. Эндрюса и Р. Мак-Лоуна. М.: Мир, 1979.
10. Перечень стандартных значений классификационных показателей пожарной опасности веществ. М.: ВНИИПО, 1975.
11. Пожарная опасность веществ и материалов, применяемых в химической промышленности/Под ред. И. В. Рябова. М.: Химия, 1970.
12. Пожарная опасность веществ и материалов/Под ред. И. В. Рябова. Ч. 2. М.: Стройиздат, 1970.
13. Г. Корн, Т. Корн. Справочник по математике. М.: Наука, 1973.

ПОПРАВКА

В № 3 1982 г. на стр. 70 в таблице в графе „3% Ni“ в знаменателе следует читать $1,08 \pm 0,01$, в графе „1,5% высокодисперсного Fe_3O_4 “ в знаменателе следует читать $1,48 \pm 0,05$.