

УДК 541.49:544.169:539.199

*Д. Г. Трегубов, к.т.н., доцент, доц. каф. (ORCID 0000-0003-1821-822X)**О. В. Тарахно, к.т.н., доцент, нач. каф. (ORCID 0000-0001-9385-9874)**О.О. Кірєєв, д.т.н., доцент, проф. каф. (ORCID 0000-0002-8819-3999)**Національний університет цивільного захисту України, Харків, Україна*

ВПЛИВ КЛАСТЕРНОЇ БУДОВИ ТЕХНІЧНИХ СУМІШЕЙ РІДИН НА ЗНАЧЕННЯ ХАРАКТЕРНИХ ТЕМПЕРАТУР

Розглянуто сучасні підходи до прогнозування температури самоприскорення реакції окиснення горючих сумішей рідин. Особливу увагу приділено існуванню сучасних підходів комп'ютерного прогнозування з використанням штучних нейронних мереж, робота яких, тим не менше, залежить від точності закладеної моделі. Показано, що сучасні підходи до вирішення цієї проблеми не забезпечують достатньої точності прогнозування. Наведено результати розрахунку середніх довжин молекул, що є складовими розчинника, та еквівалентних довжин для розчинників. Запропоновано вдосконалення існуючого методу (метод № 1) з використанням експериментальних значень температури самоспалахування для компонентів розчинника на основі мольних часток (метод № 2). Доведено, що стандартний підхід до розрахунку цього параметра не дозволяє зробити адекватний прогноз небезпеки використання азеотропної суміші рідин. В роботі наведена концепція самовільного запалювання таких сумішей, яка базується на прогнозуванні існування кластеру розчинників у паровій фазі. На підставі цього припущення обґрунтовано принципи зменшення помилки розрахунку з використанням значення температури спалаху. Запропоновано застосування коефіцієнта азеотропності для корекції значень характерних температур рідини. Показана можливість ефективного прогнозування температури самозаймання розчинника шляхом перерахунку результатів, отриманих в рамках методу № 2. Визначено область ефективного прогнозу небезпеки самоспалахування азеотропних та неазеотропних сумішей. У роботі звернуто увагу на домінуючий вплив на величину температури самоспалахування процесу кластероутворення в азеотропних сумішах.

Ключові слова: температура самоспалахування, розчинник, еквівалентна довжина, карбоний ланцюг, кластер, температура спалаху

1. Вступ

Використання технічних сумішей горючих рідин широко розповсюджене в технологічних процесах. Мастила, масла, рідкі палива, нафта, розчинники, розбавлювачі та ін. є найбільш відомими технічними сумішами. Так, наприклад, у лакофарбувальній промисловості як екстрагенти та промивні рідини використовують різноманітні розчинники штучного та природного походження. Штучні розчинники мають у своєму складі рідини різних гомологічних класів (алкани, кетони, спирти, ароматичні сполуки, етери) [1]. Розчинники природного походження отримують шляхом переробки нафти, це такі технічні суміші як сольвент, бензин та уайт-спірит.

За умови випаровування технічних сумішей у відкритий простір, наприклад, внаслідок порушення герметичності технологічного обладнання або аварійного розливу рідини, за певних температур утворюється пароповітряна система, яка характеризується небезпекою контакту з нагрітими поверхнями або джерелом запалювання за достатніх концентрацій пари. За умови контакту з розжареною поверхнею параметрами небезпеки є фактична концентрація пари, яку порівнюють з концентраційними межами поширення полум'я, та температура поверхні, яку порівнюють з характерною температурою самоприскорення реакції окиснення – температурою самоспалахування (t_{cc}). Останній параметр характеризує найменшу температуру нагрітої поверхні, яка викликає ініціювання

використанням нелінійного математичного оптимізаційного методу Feed Forward Artificial Neural Network виходячи з банку даних для 1025 органічних речовин з використанням програмного забезпечення виділено 146 структурних груп і здійснено прогнозування t_{cc} з похибкою до 5,4 % [6]. У комп'ютерній програмі ISIDA реалізований метод Substructural Molecular Fragments розрахунку t_{cc} для 265 органічних сполук за залежністю [7]: $Y = a + \sum a_i N_i + \Gamma$, де Y – пошукова характеристика температура; a_i – параметр структурної групи; N_i – кількість структурних груп i типу; a_0 – параметр незалежних структурних груп; Γ – коефіцієнт як функція поверхневого натягу. Дослідниками [8] застосований гібридний метод, який включає використання штучних нейронних мереж з додатковою оптимізацією вкладів складових молекул для покращення кореляції та прогнозування семи термічних властивостей органічних сполук, у тому числі й для t_{cc} , з використанням 44 структурних елементів молекулярної будови. Тим не менш, точність комп'ютерного прогнозування з застосуванням штучних нейронних мереж теж залежить від адекватності закладеної моделі.

В роботі [9] проаналізовано вклади функціональних груп з вмістом атомів нітрогену на адекватність розрахунку t_{cc} молекул складної будови на основі бази даних з 54 сполук (для 9 сполук за даною методикою додатково застосовано індивідуальні коефіцієнти). Використовують моделі з аналізом внесків функціональних груп за методом Марреро-Гані для прогнозу параметрів небезпеки речовин, у тому числі й для t_{cc} [10]. Метод Марреро-Гані є загальним підходом з використанням адитивно-кореляційної схеми врахування адитивних вкладів, які визначаються будовою речовини, з метою визначення фізико-хімічних властивостей в гомологічних рядах, який має три рівня деталізації: базовий рівень – набір простих груп для характеристики органічних сполук нормальної будови; другий рівень враховує ізомеризацію молекул з кількістю атомів карбону 3-6; третій рівень враховує будову більш складних сполук з кількістю атомів карбону 7-60, гетероциклів та ациклічних речовин.

У стендових умовах досліджувались кореляції значень t_{cc} для різних рідин та технічних сумішей на крупномасштабних експериментах, за якими відбувався контакт пари з нагрітими поверхнями [11].

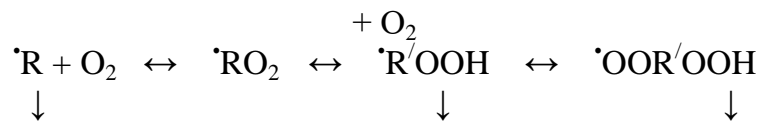
Для підвищення точності та спрощення розрахункового прогнозу t_{cc} кисневмісних індивідуальних органічних сполук нами була запропонована узагальнена методика розрахунку еквівалентної довжини молекули та температури самоспалахування [12, 13]. Дана методика дозволяє отримати розрахункові значення t_{cc} для складних і простих етерів, кетонів, альдегідів та спиртів нормальної та ізомерної будови з коефіцієнтом кореляції $R = 0,95$.

Розрахунок t_{cc} сумішей горючих рідин проводиться у два етапи: на першому визначається середня (або еквівалентна) довжина умовної молекули суміші $l_{сер}$ ($l_{екв}$) з урахуванням мольних часток компонентів, на другому – розраховується залежність $t_{cc}(l_{сер})$ за відомими методиками, наприклад [3]:

$$\begin{aligned} t_{cc} &= 300 + 116\sqrt{5 - l_{с\grave{a}p}}, \text{ якщо } l_{сер} (l_{екв}) \leq 5; \\ t_{cc} &= 300 + 38\sqrt{l_{с\grave{a}p} - 5}, \text{ якщо } l_{сер} (l_{екв}) \geq 5. \end{aligned} \quad (1)$$

Однак такий розрахунок дає низький коефіцієнт кореляції та значні похибки, наприклад ізомери 2,3-диметиллоктан та 4,5-диметиллоктан мають однакову $l_{сер} = 3,67$, але різну t_{cc} , 225 °C та 290 °C відповідно.

У роботі [14] враховуються процеси низькотемпературного окиснення для розрахунку t_{cc} сумішей на основі моделі окиснення алканів. Окиснення вуглеводнів за низької температури описується системою радикальних перетворень



ненасичена молекула + HO_2 розкладання на циклічні етери активні центри полум'я.

За результатами досліджень в даній роботі визначені параметри самовільного прискорення окиснення окремих газів ряду алканів в індивідуальному вигляді та у сумішах, у тому числі технічних, на підставі чого отримана залежність для характерної температури ініціювання самоспалахування від тиску та мольних часток компонентів: $AIT = a_0 + a_1 \varphi^{-0.6}$, де AIT – температура самоспалахування, a_0 та a_1 – функції, що залежать від тиску та мольної частки φ .

Для бінарних систем бутанол–ксілол та пропанол–октан визначені апроксимаційні розрахункові залежності, за якими результати розрахунку добре співвідносяться з дослідними даними за t_{cc} [15, 16]. Наприклад, для системи бутанол–ксілол автором запропонована апроксимація поліномом третього ступеню з врахуванням мольних часток компонентів у суміші: $T_{AITmix} = 400,58 + 151,89X_1 - 374,56X_1^2 + 372,06X_1^3$.

Аналіз літературних даних не виявив принципів прямого врахування різної природи розчинів, які можуть бути як азеотропними (нероздільнокиплячими), так і неазеотропними. Винятком є робота, де враховується функція Γ , яка залежить від поверхневого натягу, тобто від сили міжмолекулярних зв'язків [7]. Але принцип розрахунку цього параметру не наведений. Нами зроблене припущення, що на характерні температури технічних сумішей рідин впливає хімічна природа розчину, а саме наявність та сила міжмолекулярних зв'язків тому необхідний пошук напрямків врахування впливу міжмолекулярних зв'язків на фізико-хімічні параметри речовини.

3. Мета та завдання дослідження

Метою даної роботи є пошук причин похибок у розрахунках характерних температур технічних сумішей рідин та впровадження принципів корекції для досягнення результатів, адекватних експериментальним величинам.

Для досягнення поставленої мети передбачено вирішення наступних задач:

встановити вплив природи розчину на похибку розрахункових величин характерних температур штучних розчинників;

врахувати природу розчину в методиці розрахунку t_{cc} , виходячи з припущення, що деякі рідини випаровуються у вигляді кластерів, а отже, величина t_{cc} визначається будовою не молекули, а кластеру.

4. Матеріали та методи дослідження в області прогнозу характерних температур азеотропних та не азеотропних сумішей

Стандартна методика (у подальшому – методика 1) розрахункового визначення t_{cc} сумішей горючих рідин передбачає попередній розрахунок середньої довжини умовної молекули розчинника з урахуванням мольних часток вмісту кожного компоненту. Тому спочатку визначається середня довжина молекули кожного компоненту. Для цього користуються різними методиками,

оскільки загального підходу для вирішення даного питання на даний момент не існує. Довжину алканів та спиртів нормальної будови визначають за довжиною карбоново-гидроксильного ланцюга [3]. Для спиртів ізомерної будови та гліколей не діє стандартна методика розрахунку середньої довжини молекули, яку застосовують для алканів, тому застосовується більш складний розрахунок [17]: запропоновано визначення середньої довжини молекули між найдовшим ланцюгом молекули та її середньою довжиною зі зменшенням отриманої еквівалентної довжини на 0,25 для кожної ізомерної групи в положеннях “1” та “2”. Для складних етерів різних гомологічних рядів враховується різна довжина “етерної” групи “ $\begin{array}{c} \text{— O — C —} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ ” та після цього приймається еквівалентна довжина

молекули, так само, як і для кетонів – у два рази коротша ніж визначена середня довжина [12, 13]. В ланцюгах, які містять ароматичне кільце, внесок фенілу враховують як “-1” (крім сполук з орта- розташуванням функціональних груп).

Після розрахунку еквівалентної середньої умовної довжини молекули розчинника $l_{\text{екв}}$ з урахуванням вкладів компонентів суміші відповідно до їх мольних часток, подальший розрахунок t_{cc} проводиться за формулами (1). Перерахунок масових концентрацій компонентів у мольні частки проводили за формулою [3]

$$r_{\mu_i} = \frac{\frac{c_i}{\mu_i}}{\sum_{i=1}^k \frac{c_i}{\mu_i}} \quad (2)$$

де r_{μ_i} – мольна частка компонента розчину; c_i – масова концентрація i -го компонента у складі горючої суміші, %; μ_i – молярна маса i -го компонента горючої суміші, г·моль⁻¹; k – число компонентів горючої суміші.

В нашій роботі передбачено обґрунтування методики розрахунку та принципів застосування поправочних коефіцієнтів за стандартною методикою. Такий напрямок роботи визначається тим, що характерні температури азеотропних технічних сумішей можуть бути як менше, ніж у компонентів, так і більше, причому розрахунковому прогнозуванню таке відхилення від закону Рауля не підлягає, а визначається за експериментом або маркерною залежністю [3]. У якості маркерної залежності використовується, наприклад, наступний принцип: якщо температура кипіння азеотропної суміші менша ніж у компонентів, то і температура спалаху суміші буде меншою.

5. Результати досліджень в області прогнозу характерних температур азеотропних та неазеотропних сумішей

За методикою 1 був проведений розрахунок t_{cc} деяких відомих розчинників, склад яких наведено у таблиці 1. На першому етапі за методиками [3, 12, 13 17] був проведений розрахунок еквівалентних довжин молекул складових компонентів розчинників, обраних для дослідження, табл. 1.

За стандартною методикою довжина ланцюга етанолу та бутанолу визначається за кількістю атомів карбону у молекулі з урахуванням групи “ОН” [3], тобто отримуємо 3 та 5 відповідно. Бутилацетат та етилацетат відносяться до

складних етерів гомологічного ряду ацетатів, але за методикою [13] “етерна” група “ $\begin{array}{c} \text{—O—C—} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ ” для “бутилу” має довжину “4”, а для “ацетату” – “2”, тому з

урахуванням кількості атомів карбону у молекулі, приймається еквівалентна довжина як половинна від середньої, відповідно, для бутилацетату – 5, етилацетату – 2,5, ацетону – 1,5 [12, 13]. Ізобутиловий спирт (2-метилпропанол-1) має найдовший ланцюг молекули 4 та середню довжину 3,67, тому середнє значення між ними зменшується на 0,25, оскільки молекула містить метильну групу у положенні “2” [17]. Тому для ізобутилового спирту еквівалентна довжина молекули становить 3,585. Ароматичний цикл молекул ксилолу та толуолу у довжині ланцюга враховується як “-1”, тому $l_{\text{сер}}$ толуолу – 0, ксилолу (для мета- та пара- конфігурації) – 1,33 [3]).

Табл. 1. Склад й властивості досліджених розчинників та їх компонентів

Розчинник	Вміст компонента у розчиннику, масові % [2]								Параметри		
	етилацетат, C ₄ H ₈ O ₂	етанол, C ₄ H ₈ O	бутанол, C ₄ H ₁₀ O	ізобутанол, C ₄ H ₁₀ O	ксилол, C ₈ H ₁₀	толуол, C ₇ H ₈	ацетон, C ₃ H ₆ O	бутилацетат, C ₆ H ₁₂ O ₂	$t_{\text{сп}}$, °C [2]	$t_{\text{сс}}$, °C [2]	$l_{\text{екв}}$ суміші розр. за [3]
645	-	10	-	10	-	50	6	24	13	425	1,95
647	21,2	-	7,7	-	-	41,3	-	29,8	5	425	2,0
648	-	-	20	10	-	20	-	50	13	390	3,66
AMP3	-	23	22	-	-	30	-	25	5	414	3,04
P-4	-	-	-	-	-	62	26	12	-7	550	0,97
PC1	-	-	-	-	10	60	-	30	9	490	1,41
РДВ	9	10	10	-	-	50	3	18	2	420	1,83
Параметри компонентів розчинника	$t_{\text{сп}}$, °C [2]	-3	13	35	28	29	7	-18	29	Параметри рідин, прийняті до розрахунків	
	$t_{\text{сс}}$, °C [2]	446	400	349	390	490	535	535	330		
	розрахунок $l_{\text{сер}}$ [12]	2,5	3	5	3,59	1,33	0	1,5	5		

Розрахунок $l_{\text{екв}}$ умовної молекули розчинника проводився за методикою 1, як середнє значення $l_{\text{сер}}$ окремих молекул у складі суміші за результатами перерахунку масових часток у мольні за формулою (1). Результати розрахунку наведені у табл. 1.

За результатами розрахунку відповідно до стандартної методики (методика 1) отримано залежність (рис. 1), яка має слабку кореляцію з експериментальними даними [2], коефіцієнт кореляції становить лише $R = 0,78$.

Враховуючи низький коефіцієнт кореляції, запропоновано проводити прогноз $t_{\text{сс}}$ сумішей за принципом перерахунку відомих значень $t_{\text{сс}_i}$ компонентів розчинників з урахуванням їх мольних часток у суміші без розрахунку $l_{\text{екв}}$ (методика 2)

$$t_{\text{нєкв}} = \sum r_{\mu_i} t_{\text{нєкв}_i} \quad (3)$$

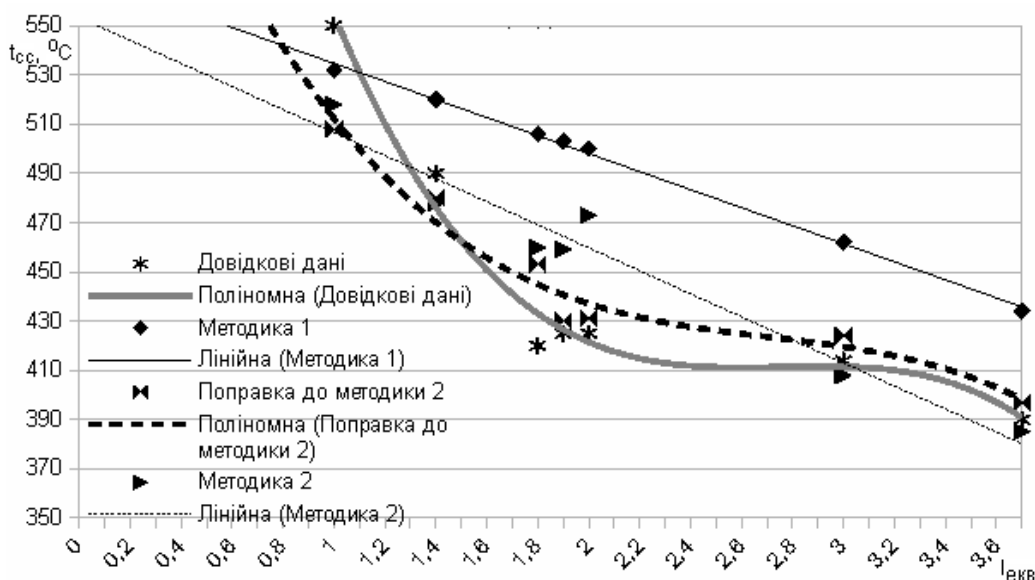


Рис. 1. Порівняння методик розрахунку t_{cc} розчинників з довідковими даними

Такий підхід дозволив підвищити коефіцієнт кореляції до $R = 0,83$ та знизити середню похибку розрахунку з $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (див. рисунок 1). Похибка розрахунку за запропонованими методиками визначається похибкою формули (1), яка погано працює для речовин деяких гомологічних рядів. При цьому коефіцієнт кореляції розрахунку між методиками «1» та «2» склав $R = 0,97$. Це свідчить про неадекватність принципу розрахунку t_{cc} розчинників за мольними частками компонентів. Спроба користуватись у розрахунку масовими частками не призвела до суттєвої зміни коефіцієнтів кореляції.

Для корекції результатів наведеного розрахунку пропонується враховувати коефіцієнт азеотропності суміші рідин k_a в методиці розрахунку t_{cc} розчинника. Висунуто припущення, що всі характерні температури азеотропної суміші рідин мають загальний характер. Це підтверджується порівнянням залежності різних характерних температур від вмісту компонентів для бінарної системи бутанол–ксилол на прикладі температур самоспалахування та спалаху (див. рисунок 2).

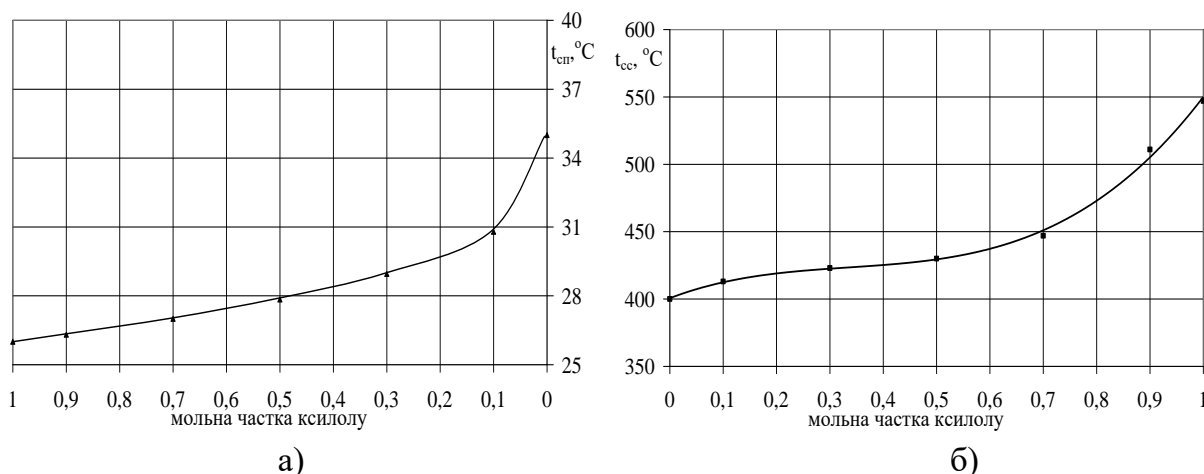


Рис. 2. Порівняння зміни залежностей характерних температур бінарної системи бутанол–ксилол від мольних часток компонентів у суміші

На рисунку наведені графічні залежності для $t_{сп}$ суміші, яка розрахована за методикою [3] (рис. 2, а), та $t_{сс}$ суміші за експериментальними даними [16] (рис. 2, б), які показують, що зміна характерних температур від мольних часток має близький характер (оберненопропорційний). Відповідно, у якості маркерної

Chemical Technology and Engineering. DOI: 10.5281/zenodo.2598054

залежності для корекції розрахованих значень t_{cc} технічних сумішей рідин, обрана залежність для температури спалаху. В основу корекції покладено принцип, за яким коефіцієнт азеотропності враховує відхилення розрахункової температури спалаху від експериментального значення. Таким чином, пропонується визначати t_{cc} азеотропних технічних сумішей за формулою

$$t_{cc_{\text{н\ddot{o}i}}} = t_{cc_{\text{н\ddot{a}\ddot{o}}}} k_a = t_{cc_{\text{н\ddot{a}\ddot{o}}}} \sqrt[3]{\frac{t_{\text{н\ddot{i}}_{\delta}} - t_{\text{н\ddot{i}}_{\text{min}}}}{t_{\text{н\ddot{i}}_{\text{а\ddot{e}\text{н\ddot{i}}}}} - t_{\text{н\ddot{i}}_{\text{min}}}}, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (4)$$

де $t_{cc_{\text{н\ddot{o}i}}}$ – температура самоспалахування суміші з урахуванням коефіцієнту азеотропності, $^\circ\text{C}$; $t_{cc_{\text{н\ddot{a}\ddot{o}}}}$ – температура самоспалахування суміші за стандартною методикою «1» або «2», $^\circ\text{C}$; k_a – коефіцієнт азеотропності; $t_{\text{н\ddot{i}}_{\text{а\ddot{e}\text{н\ddot{i}}}}}$ – температура спалаху розчину, визначена за експериментом, $^\circ\text{C}$ [2]; $t_{\text{н\ddot{i}}_{\delta}}$ – температура спалаху розчину, розрахована за методикою [13], $^\circ\text{C}$; $t_{\text{н\ddot{i}}_{\text{min}}}$ – температура спалаху бутану у рідкому стані, яка є гарантовано меншою, ніж у відомих рідин (за даними [2] найменшу серед рідин температуру спалаху має 1,3-пентадїєн має $t_{\text{н\ddot{i}}_{\text{min}}} = -60$ $^\circ\text{C}$), відповідно $t_{\text{н\ddot{i}}_{\text{min}}} = -69$ $^\circ\text{C}$ [2].

Принцип, який реалізовано у формулі (4) передбачає, що якщо розрахункова та експериментально визначена температури спалаху однакові, то коефіцієнт азеотропності дорівнює «1», тобто суміш неазеотропна і розрахункова t_{cc} при перерахунку не змінюється. Значення експериментальної температури спалаху у формулі враховано у вигляді оберненопропорційної залежності.

Розрахунок t_{cc} розчинників на підставі вихідних даних за методикою «2» та з врахуванням поправки за формулою (4) дозволив підвищити коефіцієнт кореляції з дослідними даними $R = 0,95$, а відносно похибку знизити до 16 $^\circ\text{C}$. Перерахунок результатів розрахунку за методикою «1» дав гірший результат, що можна пояснити додатковим накладанням похибки на стадії розрахунку еквівалентної середньої довжини $l_{\text{сер}}$ умовної молекули розчинника.

6. Обговорення результатів дослідження в області прогнозу температури самоспалахування азеотропних та неазеотропних сумішей

Порівняльна характеристика результатів розрахунків за стандартною методикою (методика 1) та за запропонованим модифікованим варіантом (методика 2) показали, хибність підходу прямого врахування вмісту компонентів у досліджених розчинниках.

Аналіз причин неадекватного прогнозування t_{cc} технічних сумішей рідин дозволив виявити логічні відхилення значень t_{cc} від очікуваних. Наприклад, $t_{cc} = 550$ $^\circ\text{C}$ розчинника Р-4 перевищує t_{cc} його компонентів – ацетону та толуолу, які мають $t_{cc} = 535$ $^\circ\text{C}$, на 15 $^\circ\text{C}$. Така розбіжність має пояснення з точки зору можливості утворення розчинником азеотропної суміші, яка характеризується збільшенням або зменшенням значень температур, що визначають процес випаровування. Азеотропи мають також назву “нероздільнокиплячих сумішей”. Тобто, незалежно від температур кипіння складових, вміст компонентів у рідкій та паровій фазах залишається незмінним. Таке становище набуває розуміння з погляду кластерної теорії речовини. Властивості багатьох класів речовин на даний момент пояснюють утворенням певних кластерних мікробудов – асоціатів молекул.

Тобто, за рахунок водневих зв'язків або інших типів міжмолекулярних зв'язків деякі компоненти розчину об'єднуються в асоціати. Якщо асоціат-кластер не має міжмолекулярних зв'язків з іншими аналогічними утвореннями («закритий» кластер), то характерні температури рідини (температура спалаху, температурні межі поширення полум'я, температура початку кипіння $t_{\text{кип}}$) зменшуються. Якщо кластер має зв'язки з іншими, то характерні температури рідини збільшуються («відкритий» кластер). Теорія впливу міжмолекулярних зв'язків на властивості речовин широко застосовується, наприклад для пояснення початку та кінетики розкладання конденсованих вибухових речовин; в роботі за найпростішу вибухову речовину прийнятий нітрометан [18].

Найпростіша модель кластеризації – групування навколо молекули (молекул) з найменшою мольною часткою. Мінімальна пропорція кластеризації (для утворення «закритого кластеру») відповідно до стехіометричного співвідношення за мольними частками компонентів у розчині для розчинників, яку можна очікувати наступна: «645» - 35, «648» - 37, «647» - 23, «АМР3» - 37, «Р4» - 23, «РС1» - 47, «РДВ» - 46. Відхилення від цілих часток при застосуванні даного коефіцієнту пропорційності можуть свідчити про відмінність складу розчинника від складу кластеру.

Тобто можна стверджувати, що кластери переходять у парову фазу цілком, як окрема макромолекула. Тому для визначення t_{cc} азеотропних сумішей слід говорити про еквівалентну довжину кластеру, яка залежить головним чином від будови кластеру, а не середньої довжини молекули за мольними частками. Серед перших членів кожного гомологічного ряду речовини з меншим значенням $t_{\text{кип}}$ мають більшу t_{cc} . З цього випливає, що у разі зменшення характерної температури суміші, t_{cc} повинна збільшуватись і навпаки. Оскільки кластерна будова технічних сумішей рідин невідома, необхідний пошук маркерної залежності, яка би свідчила і про зміну t_{cc} . Виходячи з даного аналізу, формула (4) опосередковано враховує кластерну будову наведених розчинників. Тим не менш, слід зазначити, що даний розрахунок дав точний прогноз для 5 із 7 досліджених розчинників з абсолютною похибкою 10 °С або менше, для інших – розчинника АМР3 та розбавлювача РДВ абсолютна похибка склала 42 °С та 39 °С, відповідно. Без врахування у аналізі розбавлювача РДВ розрахунок t_{cc} дає $R = 0,99$. Виключення даного розбавлювача має певний сенс, оскільки РДВ характеризується найбільшою кількістю компонентів серед розглянутих розчинників, а температура спалаху суміші визначалась шляхом послідовних розрахунків температур спалаху компонентів, що мають менші значення температур кипіння. Кожна ітерація має свою похибку, що збільшує загальну похибку розрахунку.

Таким чином, формула (4) є прийнятною для прогнозування t_{cc} азеотропних розчинів. Дану формулу можна запропонувати і для неазеотропних розчинів у разі швидкого повного випаровування (вважається, що деякі неазеотропні суміші мають у своєму складі азеотропну складову, тобто частина молекул розчину утворює кластер певної будови, хоча інша частина розчину у кластерних утвореннях участі не приймає). Але, у разі неповного випаровування, склад парової фази буде відрізнятися від складу рідини; такий стан може призвести до того, що існуючі методи експериментального визначення t_{cc} будуть давати завищене значення. Це пояснюється тим, що на першому етапі відбувається більш інтенсивне випаровування компонентів суміші, які мають меншу температуру кипіння та водночас більше значення t_{cc} . Але з часом у суміші збільшується вміст важкокиплячих складових з меншою t_{cc} . Виходячи з проведеного аналізу, t_{cc} пароповітряної хмари над рідиною на відкритому просторі з часом може значно

зменшитись. Межею зменшення t_{cc} неазеотропних розчинів є найменша t_{cc} його компонентів. Тоді таке значення буде характеризувати найменшу температуру гарячої поверхні, яка за стандартних умов безумовно викличе ризьке збільшення швидкості екзотермічної реакції (залишкових компонентів не азеотропного розчину за умови тривалого випаровування) з появою полум'яного горіння.

Для підвищення кореляції за наведеними розрахунками необхідно змінювати методику визначення середньої довжини молекули з урахуванням кластерної будови продукту випаровування, що може позбавити від необхідності проводити перерахунок за формулою (3).

7. Висновки

1. Встановлено наявність впливу азеотропності розчину на значення характерних температур.

2. Встановлено, що відхилення у значеннях розрахункової температури самоспалахування від експериментальних даних визначаються кластерною будовою продуктів випаровування деяких розчинів, у першу чергу – азеотропних.

3. Показано, що розрахунок температури самоспалахування азеотропних розчинів за мольними частками вмісту компонентів рекомендовано проводити за відомими значеннями даного параметру для компонентів з урахуванням поправки на зміну ефективної молекулярної будови за рахунок кластеризації відповідно до формули, яка враховує коефіцієнт азеотропності на підставі зміни температури спалаху від очікуваної для даного складу за умови неазеотропності.

4. Розрахунок температури самоспалахування неазеотропних розчинів можна за методикою як і для азеотропних сумішей, але краще – приймати рівній найменшій температурі самоспалахування серед компонентів розчину. За першим варіантом ми отримаємо значення температури самоспалахування для одночасного випаровування розчину, за другим варіантом ми отримаємо найменшу температуру гарячої поверхні, яка за стандартних умов безумовно викличе ризьке збільшення швидкості екзотермічної реакції з появою полум'яного горіння.

Література

1. Andronov V., Pospelov B., Rybka E. Increase of accuracy of definition of temperature by sensors of fire alarms in real conditions of fire on objects // Eastern European Journal of Enterprise Technologies. 2016. 4(5-82). P. 38–44.

2. Корольченко А. Я., Корольченко Д. А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: в 2 кн. М., 2004. 1448 с.

3. Тарахно О. В., Жернокльов К. В., Трегубов Д. Г. та ін. Теорія розвитку та припинення горіння. Практикум. Частина 1. Харків, 2010. 309 с.

4. Алексеев С. Г. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. I. Алканолаы // Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Т. 19. № 5. 2010. С. 23–30.

5. Keshavarz M. H., Gharagheizi F., Ghanbarzadeh M., Iran. J. A simple correlation for prediction of autoignition temperature of various classes of hydrocarbons // Chem. Soc. 2013. V. 10. № 3. P. 545–557.

6. Gharagheizi F. An accurate model for prediction of autoignition temperature of pure compounds // J. Hazard. Mater. 2011. Vol. 189. № 1–2. P. 211–221.

7. Jingjie S., Liping C., Wanghua C. Prediction on the auto-ignition temperature using substructural molecular fragments // Procedia Eng. 2014. V. 84. P. 879–886.

8. Lazzús J. A. Neural network-particle swarm modeling to predict thermal properties // Math. Comp. Model. 2013. V. 57. № 9–10. P. 2408–2418.

9. Keshavarz H., Jafari M., Esmailpour K., Samiee M. New and reliable model for prediction of autoignition temperature of organic compounds containing energetic groups // *Process Safety and Environmental Protection*. 2017. P. 1118–1130.
10. Marcarie C., Abildskov J. Group-contribution based property estimation and uncertainty analysis for flammability-related properties // *Sin Journal of Hazardous Materials*. 2016. P. 781–795.
11. Davis S. G., Pagliaro J. L. at all. Flammability and explosion characteristics of mildly // *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. 2017. P. 245–259.
12. Трегубов Д.Г. Узагальнений розрахунок температури самоспалахування деяких класів органічних сполук // *Проблеми пожежної безпеки*. № 35. 2014. С. 201–204.
13. Трегубов Д. Г., Тарахно О. В., Коврегін В. В. Спрощення та підвищення точності розрахунку температури самоспалахування складних ефірів // *Проблеми пожежної безпеки*. № 36. 2014. С. 266–271.
14. Bounaceur R., Alexandre G. at all. Prediction of Auto-Ignition Temperatures and Delays for Gas Turbine Applications // *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*. 2015. P. 121–141.
15. Ha D. M. Prediction of Autoignition Temperature of n-Propanol and n-Octane Mixture // *Journal of the Korean Institute of Gas*. 2013. V. 17. № 2. P. 21–27.
16. Ha D. M. Prediction and Measurement of Autoignition Temperature of Toluene and 2-Butanol System // *Journal of the Korean Society of Safety*. 2016. № 30. P. 99–110.
17. Трегубов Д. Г., Гонар С. Ю. Спрощення та підвищення точності розрахунку температури самоспалахування спиртів // *Науковий вісник будівництва*. 2015. Вип. 80. С. 278–281.
18. Литинский Г.Б. Влияние межмолекулярных взаимодействий на кинетику распада жидкого нитрометана // III Международная научно-практическая конференция «Пожежна безпека: проблеми и перспективи». 2012. Ч.1. С. 299.

D. Tregubov, PhD, Associate Professor, Associate Professor of the Department

O. Tarahno, PhD, Associate Professor, Head of Department

O. Kireev, DSc, Associate Professor, Professor of the Department

National University of Civil Defence of Ukraine, Kharkiv, Ukraine

INFLUENCE OF CLUSTER STRUCTURE OF LIQUIDS TECHNICAL MIXTURES ON THE VALUE OF CHARACTERISTIC TEMPERATURES

The article considers some modern approaches to the prediction of the auto-ignition (AI) temperature of the combustible liquid mixtures. The attention was paid to the existence of modern computer forecasting approaches with the use of artificial neural networks; nevertheless, the performance of these networks depends on the accuracy of the initial model. It is shown that modern approaches to solving this issue do not provide sufficient prediction accuracy. The results of calculation of the average molecules lengths of solvent components and equivalent lengths for solvents are given. The improvement of the existing method (method number 1) with using experimental values of the AI temperature for solvent components based on the values of mole fractions (method number 2) is proposed. It is proved that the standard approach to the calculation this parameter does not allow making an adequate prediction of danger about the use of liquids azeotropic mixture. The concept of AI of such mixtures, which is based on the prediction about the existence of a solvent cluster in a vapor phase, is presented in the paper. On the basis of that assumption, the principles of the calculation error reduction using the value of flash temperature are substantiated. The application of azeotropic coefficient for the correction of the values of typical liquid temperatures is proposed. It is shown that it is possible to predict the AI temperature effectively with the obtained results from the framework of the 2nd method. The range of effective predicting the danger of AI for azeotropic and non-azotropic mixtures is determined. In this paper attention was paid to the dominant influence of the process of cluster formation in azeotropic mixtures on the value of the AI temperature.

Keywords: auto-ignition temperature, solvent, equivalent length, carbon chain, cluster, flash temperature

References

1. Andronov, V., Pospelov, B., Rybka, E. (2016). Increase of accuracy of definition of temperature by sensors of fire alarms in real conditions of fire on objects EasternEuropean Journal of Enterprise Technologies, 4 (5-82), 38–44.
2. Korol'chenko, A. Ya., Korolchenko, D. A. (2004). Pozharovzvyvoopasnost veshchestv i materialov i sredstva ikh tusheniya. Pozhnauka, 1448.
3. Tarakhno, O. V., Tregubov, D. G., Zhernoklov, K. V. (2010). Teoriya rozvitku ta pripinennya gorinnya. Praktikum, ch.I. Miska drukarnya, 309.
4. Alekseyev, S. G. (2010). Svyaz pokazateley pozharnoy opasnosti s khimicheskim stroyeniyem. Í. Alkanoly. Pozharovzryvoopasnost' veshchestv i materialov, 19, 5, 23–30.
5. Keshavarz, M. H., Gharagheizi, F., Ghanbarzadeh, M. (2013). A simple correlation for prediction of autoignition temperature of various classes of hydrocarbons. J. Iran.Chem. Soc, 10, 3, 545–557.
6. Gharagheizi, F. (2011). An accurate model for prediction of autoignition temperature of pure compounds. J. Hazard.Mater, 189, 2, 211–221.
7. Jingjie, S., Liping, C., Wanghua, C. (2014). Prediction on the auto-ignition temperature using substructural molecular fragments. Procedia Eng., 84, 879–886.
8. Lazzús, J. A. (2013). Neural network-particle swarm modeling to predict thermal properties. Math. Comp. Model, 57, 10, 2408–2418.
9. Keshavarz, N., Jafari, M., Esmailpour, K., Samiee, M. (2018). New and reliable model for prediction of autoignition temperature of organic compounds containing energetic groups. Process Safety and Environmental Prot., 113, 491–497.
10. Marcarie, C., & Abildskov, J. (2016). Group-contribution based property estimation and uncertainty analysis for flammability-related properties. Sin Journal of Hazardous Materials, 318, 783–793.
11. Davis, S. G., & Pagliaro, J. L. (2017). Flammability and explosion characteristics of mildly. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 49, 662–674.
12. Tregubov, D. G. (2014) Uzagal'neniy rozrakhunok temperaturi samospalakhuvannya deyakikh klasiv organichnikh spoluk. Problemy pozharnoy bezopasnosti, 35, 201–204.
13. Tregubov, D. G., Tarakhno, O. V., & Kovregin V. V. (2014). Sproshchennya ta pidvishchennya tochnosti rozrakhunku temperaturi samospalakhuvannya skladnikh yefiriv. Problemy pozharnoy bezopasnosti, 36, 266–271.
14. Bounaceur, R., Alexandre, G. (2015). Prediction of Auto-Ignition Temperatures and Delays for Gas Turbine Applications. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 138(2), 121–141.
15. Ha, D. M. (2013). Prediction of Autoignition Temperature of n-Propanol and n-Octane Mixture. Journal of the Korean Institute of Gas, 17, № 2, 21–27.
16. Ha, D. M. (2015). Prediction and Measurement of Autoignition Temperature of Toluene and 2-Butanol System. Journal of the Korean Society of Safety, 30, 99–110.
17. Tregubov, D. G., Gonar, S. Yu. (2015). Sproshchennya ta pidvishchennya tochnosti rozrakhunku temperaturi samospalakhuvannya spirtiv. Naukoviy visnik budivnitstva, 80, 278–281.
18. Litinskiy, G. B. (2012). Vliyaniye mezhmolekulyarnykh vzaimodeystviy na kinetiku raspada zhidkogo nitrometana. III Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya «Pozharnaya bezopasnost: problemy i perspektivy, 1, 299.

Надійшла до редколегії: 07.09.2018

Прийнята до друку: 06.11.2018