

4. Боголюбова, Л.И. Генетические типы клареновых углей среднего карбона Донбасса [Текст] / Л.И. Боголюбова // Тр.лаб.геол.угля / М.-Л.: Изд. АН СССР, 1956. — № 6. — С. 226–240.
5. Iglesias, M.J. Molecular characterisation of vitrinite in relation to natural hydrogen enrichment and depositional environment [Text] / A. Jimenez, J.C. del Rio, I. Suarez-Ruiz, M.J. Iglesias // Organic. Geochemistry. — 2000. — V.31, № 12. — P. 1285–1299.
6. McKinney, D.E. Characterization of peatified and coalified wood by TMAH thermochemolysis. [Text] / McKinney, D.E., Hatcher, P.G. // International journal of Coal Geology. — 1996. — V. 32. — P. 217–228.
7. Hatcher P.G. The organic geochemistry of coal: from plant materials to coal. [Text] / Hatcher, P.G., Clifford D.J. // Organic Geochemistry. — 1995. — V. 27. — P. 251–274.
8. del Rio, J.C. Thermally assisted hydrolysis and alkylation as a novel pyrolytic approach for the structural characterization of natural biopolymers and geomolecules. [Text] / del Rio, J.C., Martin M. Y. // Trends in Analytical Chemistry. — 1996. — V. 15. — P. 70–79.
9. Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР [Текст] / под общ. ред. И.И. Амосова. — М.: Госуд. научно-технич. изд.-во литературы по геологии и охране недр, 1963. — Т. 1. — 1210 с.
10. Гюльмалиев, А.М. Теоретические основы химии угля [Текст] / А.М. Гюльмалиев, Г.С. Головин, Т.Г. Гладун. — М.: Изд.-во МГУ, 2003. — 524 с.
11. Лазаров, Л. Структура и реакции углей [Текст] / Л. Лазаров, Г. Ангелова. — София: Изд.-во БАН, 1990. — 231 с.
12. J. Poerschmann, Non-discriminating flash pyrolysis and thermochemolysis of heavily contaminated sediments from the Hamilton Harbor (Canada). [Text] / J. Poerschmann, Z. Parsi, T. Gorecki. // Journal of Chromatography A. — 2008. — V. 1186. — P. 211–221.
13. Гюльмалиев, А.М. Структура и свойства органической массы горючих ископаемых [Текст] / А.М. Гюльмалиев, С.Г. Гагарин, Г.С. Головин // Химия твердого топлива. — 2004. — № 6. — С. 11–31.
14. Юровский А.З. Сера каменных углей. — М.: Издательство Академии наук СССР, 1960. — 295 с.
15. Маценко, Г.П. Микроструктурные включения пирита как петрографический показатель типов по восстановленности донецких углей [Текст] / Г.П. Маценко // Химия твердого топлива. — 1983. — № 1. — С. 13–19.
16. Баас–Бекинг Л. Г. М., Каплан И. Р., Мур Д. Пределы колебаний рН и окислительно-восстановительного потенциала природных сред // В сб.: «Геохимия литогенеза». — М.: Изд.-во иностр. лит., 1963.

Надійшла до редколегії 30.01.2012

© Сафін В.А., Бутузова Л.Ф., Стефанова М., Коренкова І.Н., 2012

УДК 621.57:614.841.43

К.А. Ржесик*, **В.Г. Матвиенко****, **А.Н. Бирюков*** (Донецкий национальный университет имени Михаила Туган-Барановского*, Донецкий национальный технический университет**)

О ТРОТИЛОВОМ ЭКВИВАLENTE ВЗРЫВА ИЗОБУТАНА ПРИ УТЕЧКЕ ИЗ КОМПРЕССОРНОЙ СИСТЕМЫ

Экспериментально показана возможность образования возле мест утечки изобутана как хладагента из компрессорной системы бытовых холодильников изобутано-воздушной смеси, способной воспламениться от источника зажигания и не только гореть, но и локально взрываться – создаются хлопки. Разработана и обоснована методика расчета теплового эффекта сгорания изобутана, а также тротилового эквивалента взрыва его реальной массы при утечке ее из компрессорной системы современных бытовых холодильников.

Ключевые слова: бытовой холодильник, компрессорная система, изобутан, утечка, горение, тепловой эффект, локальный взрыв, тротиловый эквивалент.

Експериментально показана можливість утворення біля місць витоку ізобутану як хладагента з компресорної системи побутових холодильників ізобутан-повітряної суміші, здатної займатися від джерела запалювання і не тільки горіти, але і локально вибухати -

створюються хлопки. Розроблена і обґрунтована методика розрахунку теплового ефекту згорання ізобутану, а також тротилового еквівалента вибуху його реальної маси при витоку її з компресорної системи сучасних побутових холодильників.

Ключові слова: побутовий холодильник, компресорна система, ізобутан, витік, гріння, тепловий ефект, локальний вибух, тротиловий еквівалент.

Введение

Эффективность работы устройств для получения искусственного холода, в том числе бытовой холодильной техники в значительной мере зависит, при прочих равных условиях, от теплофизических и термодинамических характеристик используемых в них хладагентов. В последние десятилетия, после подписания индустриально развитыми странами Монреальского протокола произошел возврат к использованию в малой холодильной технике углеводородов в качестве хладагентов, на которые был наложен запрет в 40-е годы прошлого столетия из-за их взрывопожароопасности. С тех пор – до настоящего времени, не произошло никаких кардинальных изменений в решении проблемы обеспечения взрывопожаробезопасности при использовании в холодильной технике углеводородов, среди которых пропан и, преимущественно, изобутан. Крайности в оценке углеводородов с позиции обеспечения технической безопасности при их использовании в холодильной технике обусловлены отсутствием объективных данных об условиях, возможной массе утечки изобутана из компрессорной системы, специфике образования его горючей концентрации в воздухе, особенностях ее воспламенения от теплового импульса и горения. Выполненный нами статистический анализ показал, что нередки случаи утечек изобутана из компрессорной системы бытовых холодильников во внешнее пространство и в холодильный шкаф. На экспериментальном стенде с использованием фрагментов реальных повреждений компрессорной системы были смоделированы утечки изобутана из магистралей бы-

тового холодильника, изучены с использованием видеосъемки особенности воспламенения от теплового импульса и горения образующейся изобутано-воздушной смеси. Установлено, что в зависимости от условий скорость распространения пламени горящий изобутано-воздушной смеси может находиться в пределах 2...68 м/с. Нами получено рабочее уравнение для расчета теплового эффекта химической реакции окисления изобутана $i - C_4H_{10} + 6,5O_2 = 4CO_2 + 5H_2O(n)$ при различных значениях температуры T :

$$\Delta H_T^o = -2648570 + 112,46(T - 298) - \frac{277,115 \cdot 10^{-3}}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{128,83 \cdot 10^{-6}}{3} \cdot (T^3 - 298^3) - 8,005 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right), \text{ Дж/моль. (1)}$$

Первое слагаемое в приведенном выражении (1) – тепловой эффект реакции окисления 1 моль (58,12 г) изобутана при нормальных условиях ($T = 298 \text{ K}$, давление 101325 Па), то есть $\Delta H_{298}^o = -2648570 \text{ Дж/моль}$. В расчетах принимается абсолютная величина $|\Delta H_T^o|$.

При температуре воспламенения изобутана в воздушной среде 462°C (735 K) удельное тепловыделение при его сгорании составляет 45,56 МДж/кг. Согласно расчетам, повышение температуры с 462 до 700°C приводит к увеличению удельного тепловыделения при сгорании изобутана на величину немногим больше 0,5%. Следовательно, с достаточной для практики точностью можно принимать при тепловых расчетах процесса горения изобутана удельное тепловыделение, рассчитанное для температуры 462°C , то есть 45,56 МДж/кг. В компрессорной системе со-

временных бытовых холодильников содержится от 40 до 75 г изобутана. При полном сгорании указанной массы изобутана в случае разгерметизации холодильной машины и наличия источника зажигания общее тепловыделение может составить от 1,82 до 3,42 МДж. По нашим данным, из поврежденной компрессорной системы, заправленной 67 г изобутана, может выделиться в холодильный шкаф при работе компрессора и при длительной стоянке его предельная масса хладагента, соответственно, 4,5 и 22 г. При полном сгорании массы изобутана от 4,5 до 22 г общее тепловыделение составит от 0,21 до 1,0 МДж. По данным выполненного нами термографирования, температура в открытом проеме морозильной камеры при сгорании в ней 10 г изобутана превышает 600°C.

При проведении нами экспериментальных исследований, касающихся утечек изобутана из компрессорной системы бытовых холодильников, формирования при этом изобутано-воздушных смесей, их воспламенения от источника зажигания и горения (с использованием видеосъемки и термографирования) были зарегистрированы локальные взрывы – хлопки.

Происходили термодинамические процессы в холодильном шкафу, где находился изобутан с горючей (по расчетам) концентрацией его в воздухе и создавалась электрическая искра (минимальная энергия зажигания изобутана 0,376 мДж), при работающем в нем вентиляторе (в некоторых моделях бытовых холодильников предусматривается принудительная циркуляция воздуха в холодильном шкафу).

Таким образом, при утечках изобутана из компрессорной системы и наличии источника зажигания могут происходить не только процессы его горения, но и локальные взрывы – хлопки.

Основная часть

В связи с вышеизложенным была поставлена цель разработать методику расчета и выполнить расчет тротилового эквивалента взрыва реальной массы изобутана при утечке его из компрессорной системы бытовых холодильников.

Тротиловый эквивалент взрыва парогазовой среды W_T (кг), определяемый по условиям адекватности характера и степени разрушения при взрывах паровых облаков и конденсированных ВВ, рассчитывается по формуле [1]

$$W_T = \frac{0,4 q'}{0,9 q_T} z m_o, \quad (2)$$

где W_T – тротиловый эквивалент (кг), 0,4 – доля энергии взрыва парогазовой среды, затрачиваемая непосредственно на формирование ударной волны, 0,9 – доля энергии взрыва тринитротолуола (ТНТ), затрачиваемая непосредственно на формирование ударной волны, q_T – удельная теплота сгорания парогазовой среды (кДж/кг), q_T° – удельная энергия взрыва тротила ($q_T^\circ = 4200$ кДж/кг [2]), z – доля приведенной массы паров, участвующей во взрыве ($z = 0,5$ [1]), m_o – общая масса смеси газа с воздухом (кг).

Определяем количество моль изобутана, участвующих в локальном взрыве – хлопке:

$$n = \frac{m_i}{\mu_i}, \quad (3)$$

где n – количество моль изобутана (моль), m_i – масса изобутана (г), μ_i – молярная масса изобутана (58,12 г/моль).

Расчеты (в качестве примера) выполним для 10г изобутана: объемный взрыв – «хлопок» этой массы изобутана зарегистрирован нами видеосъемкой.

Для этого случая

$$n = \frac{10}{58,12} = 0,1721 \text{ моль.}$$

Далее рассчитаем объем, который занимают 10 г изобутана при стандартных условиях (температура 25°C, или 298 К, давление 101325 Па). При расчетах рассматриваем изобутан как идеальный газ.

В этом случае

$$V_i = \frac{nRT}{P}, \quad (4)$$

где V_i – объем принятой массы изобутана (м^3), P – нормальное атмосферное давление (Па), R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(мольК)), T – температура (К).

Для 10 г изобутана.

$$V_i = \frac{0,1721 \cdot 8,314 \cdot 298}{101325} = 4,20 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$$

то есть $V_i = 4,20$ л.

Определяем концентрацию изобутана в стехиометрической смеси его с воздухом, для чего рассмотрим приведенное выше уравнение реакции полного сгорания изобутана в воздухе.

При этом на один моль изобутана расходуется 6,5 моль O_2 . Если принять содержание кислорода в воздухе 21% об. (состав воздуха в % об.: O_2 – 21,0 %, N_2 – 78,0%, Ar – 1,0%), то для сгорания 1 моль изобутана требуется (с округлением) 31,0 моль воздуха (6,5 моль O_2 , 24,1 моль N_2 , и 0,3 моль Ar .) Таким образом, концентрация изобутана в стехиометрической смеси с воздухом

$$X_i = \frac{1}{31 + 1} \cdot 100 = 3,12 \% \text{ об.} \quad (5)$$

Определяем объем газовой смеси стехиометрического состава, в которой сгорают 10 г изобутана – 3,12% об. :

$$V_{\text{см}} = V_i / X_i, \quad (6)$$

$$V_{\text{см}} = \frac{4,20}{0,0312} = 134,6 \text{ л.}$$

Далее определяем массу воздуха m_B в 134,6 л стехиометрической изобутано-воздушной смеси, используя известное уравнение

$$PV_B = \frac{m_B}{\mu_B} RT, \quad (7)$$

где V_B , m_B и μ_B – соответственно, объем, масса и молярная масса воздуха ($\mu_B = 29$ г / моль [3]).

Откуда находим массу воздуха, образующую с изобутаном рассматриваемую смесь

$$m_B = \frac{PV_B \mu_B}{RT}, \quad (8)$$

где

$$V_B = V_{\text{см}} - V_i, \quad (9)$$

расчетом получаем

$$V_B = 134,6 - 4,20 = 130,4 \text{ л,}$$

то есть $V_B = 0,1304 \text{ м}^3$.

При подстановке в уравнение (8) известных значений входящих параметров получаем

$$m_B = \frac{101325 \cdot 0,1304 \cdot 29,0}{8,314 \cdot 298} = 154,65 \text{ г.}$$

Определяем общую массу стехиометрической смеси 10 г изобутана и воздуха:

$$m_o = m_B + m_i. \quad (10)$$

Следовательно, в рассматриваемом случае

$$m_o = 154,65 + 10 = 164,65 \text{ г.}$$

Плотность изобутано-воздушной смеси (при стандартных условиях)

$$\rho_{\text{см}} = m_o / V_{\text{см}}. \quad (11)$$

Следовательно,

$$\rho_{\text{см}} = \frac{164,65}{134,6} = 1,223 \text{ г/л,}$$

или $\rho_{\text{см}} = 1,223 \text{ кг/м}^3$.

Согласно предыдущим расчетам, 10 г изобутана содержатся в 134,6 л изобутано-воздушной смеси стехиометрического состава, следовательно, в 1000 л этой смеси масса изобутана составит

$$m_{i,1000} = \frac{m_i \cdot 1000}{V_{\text{см}}}, \quad (12)$$

$$m_{i,1000} = \frac{10 \cdot 1000}{134,6} = 74,29 \text{ г/м}^3, \text{ то}$$

есть $74,29/58,12 = 1,278$ моль/ м^3 .

Теплота сгорания Q (кДж/ м^3) этого количества изобутана

$$Q = m_{i,1000} \cdot |\Delta H_{298}^0|,$$

где $|\Delta H_{298}^0|$ — тепловой эффект реакции окисления 1 моль изобутана ($|\Delta H_{298}^0| = 2648,57$ кДж/моль)

Расчетом получаем

$$Q = 1,278 \cdot 2648,57 = 3384,87 \text{ кДж/м}^3.$$

Определяем теплоту сгорания 1 кг изобутано-воздушной смеси стехиометрического состава

$$q' = Q / \rho_{см}.$$

Следовательно, согласно расчетам,

$$q' = \frac{3384,87}{1,223} = 2767,67 \text{ кДж/кг}.$$

При подстановке в формулу (2) известных значений входящих в нее параметров получаем тротильный эквивалент взрыва 10 г изобутана в его стехиометрической смеси с воздухом

$$W_T = \frac{0,4}{0,9} \frac{2767,67}{4200} 0,5 \cdot 164,65 = 24,1 \text{ г}.$$

Аналогичный результат получим, если в уравнение (2) вместо теплоты сгорания стехиометрической изобутано-воздушной смеси q' , содержащей 10 г изобутана, подставить теплоту сгорания 1 кг изобутана $Q_{уд,i}$, а вместо массы этой смеси m_o — массу изобутана m_i (10г). При этом расчетное уравнение будет иметь вид

$$W_T = \frac{0,4}{0,9} \frac{Q_{уд,i}}{q_T} z m_i,$$

где $Q_{уд,i} = |\Delta H_{298}^0| / \mu_i$,

$$Q_{уд,i} = \frac{2648,57}{58,12} = 45570 \text{ кДж/кг},$$

или 45,57 МДж/кг.

Следовательно, согласно расчетам,

$$W_T = \frac{0,4}{0,9} \frac{45570}{4200} 0,5 \cdot 10 = 24,1 \text{ г}.$$

Итак, взрыв стехиометрической изобутано-воздушной смеси, содержащей 10 г изобутана, по своим разрушительным последствиям соответствует взрыву 24 г тротила. Следовательно, W_T взрыва стехиометрической изобутано-воздушной смеси, содержащей 1 г изобутана, составит 2,41 г.

Как известно, в компрессорной системе современных бытовых холодильников содержится масса изобутана от 40 до 75 г. Тротильный эквивалент при взрыве указанной массы изобутана составит от 96,4 до 180,5 г.

Выводы

Таким образом, при утечках изобутана из компрессорной системы современных бытовых холодильников (масса заправки от 40 до 75 г) может формироваться в местах ее сквозных повреждений изобутано-воздушная смесь, способная при наличии источника зажигания не только воспламеняться и гореть, но и взрываться со значительным термодинамическим эффектом. Полученные впервые сведения расширяют представления о степени опасности использования углеводородов, в том числе изобутана, в малой холодильной технике в качестве хладагентов, являющихся основой для совершенствования концепции обеспечения ее технической безопасности (при этом следует иметь в виду, что стандарты Евросоюза допускают дозу заправки компрессорных систем изобутаном до 150г).

Список использованной литературы

1. ПБ 09-540-03. Общие правила взрывобезопасности для взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств: российская газета № 120/1 2003 / разработчик служба пожарно-спасательной и местной обороны ВС РФ. — М., 2003.
2. Форум [Электронный ресурс] : <http://www.steelrats.net/exploders/8433.html>.
3. Некрасов Б.В. Основы общей химии : моногр. : В 2 т. / Б. В. Некрасов. — 4-е изд., стер. — СПб. : Лань, 2003 (Учебники для вузов. Специальная литература). — Т. 1. — 656 с.

Надійшла до редколегії 06.03.2012

© Ржесик К.А., Матвиенко В.Г., Бирюков А.Н., 2012