

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ БЕЗОПАСНОСТИ

УДК 542.61

### ВЛИЯНИЕ СОСТАВА БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАХЛОРМЕТАНА НА ИХ ПОЖАРНУЮ БЕЗОПАСНОСТЬ

**М.А. Преображенский, А.М. Черепяхин, О.Б. Рудаков**

*Сформулированы виды пожарных рисков, возникающих при использовании тетра-хлорметана и растворов на его основе, и определены относительные их веса в целевой функции. Определены физико-химические процессы, приводящие к реализации пожарных рисков и особая роль кипения в динамике развития пожарной ситуации. Построены двухпараметрические сигмоидные функции пожарного риска и определены границы отрезков, на которые разбиваются области допустимых значений этой функции. Определена зависимость пожарного риска от молярных концентраций компонентов раствора тетрахлорметан – органический растворитель.*

**Ключевые слова:** пожарный риск, тетрахлорметан, кипение, целевая функция.

**Введение.** Практическое применение ФЗ от 22 июля 2008 г. № 123-ФЗ [1], устанавливающего нормативные значения пожарных рисков, в соответствии с методикой [2] требует определения расчетных величин пожарного риска и ее последствий для людей, и сопоставления их с нормативными значениями. В соответствии с п. 3.3.2. методических указаний [2] для определения возможных сценариев возникновения и развития пожаров необходимо использовать метод логических деревьев событий, являющегося практическим применением теории ациклических неориентированных графов [3]. Исходными вершинами логических деревьев являются пожароопасные ситуации для каждого технологического процесса, которые могут вызвать возникновение аварии с пожаром с дальнейшим его развитием.

Определение набора пожароопасных ситуаций требует формулирования полного перечня причин, возникновение которых позволяет характеризовать ситуацию как пожароопасную.

**Михаил Артемьевич Преображенский**, кандидат физ.-мат. наук, ВГАСУ, Россия, г. Воронеж; pre4067@yandex.ru, (473)222-70-17;

**Александр Михайлович Черепяхин**, ВГАСУ, Россия, г. Воронеж

**Олег Борисович Рудаков**, доктор химических наук, профессор, ВГАСУ, Россия, г. Воронеж; rudakov@vgsu.vrn.ru, (473)271-50-24

В качестве наиболее вероятных причин возникновения таких ситуаций в нормативных документах [2, 4] рекомендуется принимать следующие события:

1. выход параметров технологических процессов за критические значения;
2. разгерметизация технологического оборудования;
3. механическое повреждение оборудования.

В соответствии с методикой [2] оценка величин пожарных рисков проводится на основе анализа физических явлений, протекающих при пожароопасных ситуациях, пожарах, взрывах. При этом должны быть учтены следующие процессы, возникающие при реализации пожароопасных ситуаций и пожаров или являющиеся их последствиями:

1. истечение газа из отверстия;
2. двухфазное истечение из отверстия;
3. растекание жидкости при разрушении оборудования;
4. выброс газа при разрушении оборудования;
5. формирование зон загазованности;
6. сгорание газопаровоздушной смеси в открытом пространстве;
7. сгорание газопаровоздушной смеси в технологическом оборудовании или помещении;
8. вскипание и выброс горячей жидкости при пожаре в резервуаре.

Развитие пожароопасной ситуации и пожара должно рассматриваться постадийно с учетом места возникновения на объекте оценки риска, уровня потенциальной опасности каждой стадии и возможности локализации и ликвидации. В случае применения на оцениваемом объекте растворителей одним из основных факторов пожарного риска, определяющим явления 1-8, является кипение жидкостей, находящихся в зоне горения, сопровождающееся интенсивным выделением паров и, следовательно, повышением концентраций компонентов растворителей в зоне дыхания людей, находящихся на объекте в момент пожара. Кроме того, кипение растворителей при температурах более низких, чем температура горения, повышает и риск возникновения открытого пламени на объекте. Поэтому локализация полей опасных факторов пожара в значительной мере определяется расположением емкостей, содержащих растворители.

При использовании в технологических процессах (жидкостно-жидкостная экстракция, дистилляция, перегонка, ректификация и др.) или для тушения возгорания с применением тетрахлометана (фреон 10, хладон 10, ЧХУ) и бинарных растворителей на его основе особую опасность представляет истечение и растекание газа и жидкости, приводящее к формированию зон загазованности. Определяется это физико-химическими свойствами ЧХУ. Во-первых, поскольку ЧХУ имеет молярную массу ( $M=153.82$  дальтон) и плотность газовой фазы, значительно превышающие соответствующие характеристики кислорода, зона загазованности ЧХУ совпадает с зоной дыхания людей. При этом он ядовит и при вдыхании паров, попадании внутрь через желудочно-кишечный тракт или всасывании через кожные покровы и слизистые оболочки. При ингаляционном отравлении вызывает токсический отек легких и острую эмфизему. Даже кратковременное воздействие ЧХУ в высоких концентрациях способно вызвать нарушения центральной нервной системы. При этом наблюдаются все признаки интоксикации: головная боль, головокружение, сонливость, часто сопровождаемые тошнотой и рвотой. В тяжелых случаях могут развиваться ступор, кома и даже наступить летальный исход [5]. Поэтому даже вне зоны пламени при повышении температуры (в частности, на путях эвакуации) увеличение концентрации ЧХУ связанное с интенсивным парообразованием при кипении приводит к образованию поля опасных факторов. Именно поэтому ЧХУ не используется как средство тушения в гражданской технике и авиации. Еще большую опасность представляет ЧХУ при повышении температуры: при нагревании с водой до  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  происходит гидролиз с образованием боевого отравляющего вещества фосгена. При повышении температуры до  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  ЧХУ превращается в смесь тетрахлоэтилена и гексахлорэтана с выделением свободного хлора [5].

Все эти свойства ЧХУ и бинарных растворителей на его основе должны быть описаны в функции пожарного риска для каждой вершины графа развития пожара. При этом должен быть определен уровень опасности, количественной мерой которого является целевая функция риска. Поскольку механизмом, запускающим цепь развития негативных воздействий, является повышение концентрации ЧХУ в газовой фазе, особенно интенсивное при кипении, целевая функция риска должна описывать этот эффект. При использовании на объекте сложных жидких систем необходим также расчет зависимости температуры кипения от относительной концентрации компонентов растворителя. Решению этих задач и посвящена данная работа.

**Целевая функция пожарного риска бинарных растворов на основе ЧХУ.** Наиболее часто используемыми на практике, линейные [6] и кусочно линейные по оцениваемым параметрам (в частности – по температуре) функции пожарного риска [7] имеют ограниченную область практического применения. Как показано в работах [8,9] адекватными реальной ситуации являются двухпараметрические сигмоидные функции  $i$ -го риска вида:

$$R_i = \frac{\arctan [a_i \cdot (T - T_i)]}{\pi} + \frac{1}{2} \quad (1)$$

Область допустимых значений  $[0;1]$  функции (1) разбивается на две подобласти насыщения  $[0; T_i - \sqrt{3}/a_i]$  и  $[T_i + \sqrt{3}/a_i; 0]$ , область максимальной скорости изменения оценки –  $[T_i - \sqrt{3}/a_i; T_i + \sqrt{3}/a_i]$ . Параметр  $T_i$  определяет положение этих подобластей, а параметр эластичности оценки риска  $a_i$  – их ширины. При этом в середине отрезка  $[T_i - \sqrt{3}/a_i; T_i + \sqrt{3}/a_i]$  зависимость оценки риска от температуры является линейной. Таким образом, сигмоидная функция (1) описывает все характерные особенности поведения техногенных рисков [7]. График зависимости оценки риска  $R_i$  от аргумента  $T$  и параметра эластичности  $a$  при фиксированном значении температуры реализации  $T_i$  приведен на рис. 1. Уровни постоянного значения функции расположены на расстоянии  $\Delta \ln R_i = 0.07$ . На графике наглядно виден переход от гладкого (при малых значениях коэффициента эластичности) до резкого, практически ступенчатого (при  $a_i \geq 0.3$ ) поведения оценки пожарного риска.

Физико-химические свойства ЧХУ определяют наличие трех видов пожарных рисков, каждый из которых характеризуется собственно температурой реализации:

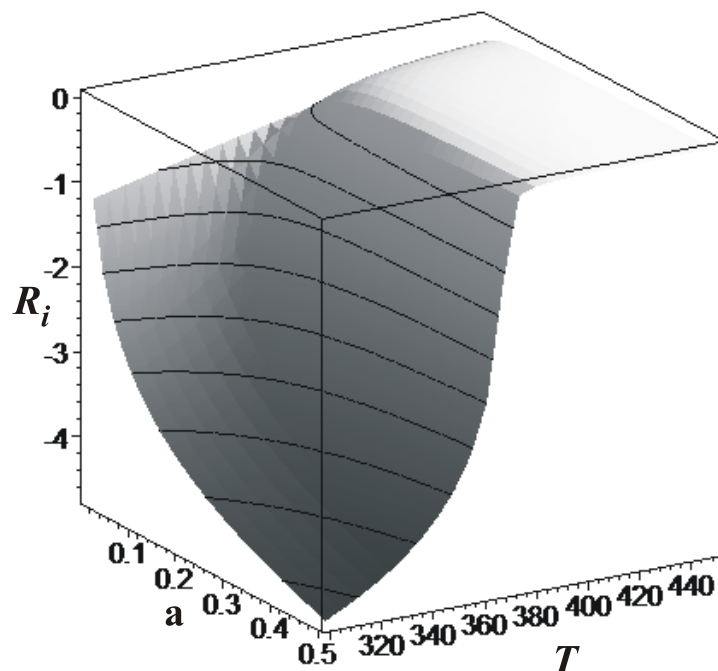
1. Кипение, сопровождающееся интенсивным переходом ЧХУ в газовую фазу, область локализации которой совпадает с зоной дыхания людей.
2. Гидролиз ЧХУ с образованием фосгена.

3. Образование смеси тетрахлорэтилена и гексахлорэтана с выделением свободного хлора.

Описывая каждый из этих рисков сигмоидной функцией (1) и суммируя полученные выражения с весами  $C_i$ , определяющими их относительный

вклад, получим интегральный пожарный риск использования ЧХУ и растворов на его основе в виде:

$$R = \sum_{i=1}^3 C_i R_i \quad (2)$$



**Рис. 1.** Зависимость логарифма сигмоидного представления пожарного риска  $R_i$  (ось аппликата) от абсолютной температуры помещения  $T$  (ось абсцисс) и коэффициента эластичности  $a$  (ось ординат) при характерной температуре реализации пожароопасной ситуации  $T_i = 300$  К.

В выражении (2) вес пожарного риска кипения принимает максимальное значение, поскольку это явление, помимо того что представляет самостоятельную значительную опасность, является исходным пунктом дальнейшего развития пожарной ситуации. Особую опасность представляет кипение бинарных растворов на основе ЧХУ, что определяется нелинейными отклонениями от закона Рауля [10]. Этот эффект приводит к понижению температуры кипения гомогенных растворителей в область температур, характерных не только для зон открытого пламени, но и для смежных помещений, в частности – для путей эвакуации [9].

Вес парциального риска 2. сравним с риском кипения, что определяется соотношением зон реализации этих явлений и степеней тяжести их последствий. С одной стороны, образование фосгена, происходящее при  $250$  С<sup>0</sup>, в зонах нахождения людей возможно только локально на нагретых поверхностях. Однако, с другой стороны возможен перенос образовавшегося боевого отравляющего вещества за счет конвекции и диффузии в зоны эвакуации людей, приводящий к тяжелым токсическим поражениям.

Вклад парциального риска 3. минимален, поскольку для его реализации необходима высокая

температура, характерная для зон горения, где нахождение людей невозможно. Перенос свободного хлора в зону дыхания людей увеличивает степень токсического поражения. Однако на более ранней стадии развития пожарной ситуации уже возникла зона локализации боевого отравляющего вещества, вследствие чего включение нового локального механизма выделения отравляющего газа незначительно меняет суммарный токсический риск.

Параметры эластичности для рисков токсического 2, 3 загрязнения принимает значения, обеспечивающие ступенчатое поведение целевой функции, что определяется малой допустимой концентрацией фосгена и свободного хлора [10]. С другой стороны оценка риска повышения концентрации ЧХУ в газовой фазе характеризуется высокой эластичностью вследствие сравнительно высоких значений допустимой концентрации ЧХУ в газовой фазе.

График зависимости оценки интегрального риска  $R$  от аргумента  $T$  и параметра эластичности  $a$  риска повышения концентрации ЧХУ в газовой фазе при фиксированных значениях температур реализации парциальных рисков  $T_i$  приведен на рис. 2. На графике наглядно виден переход от гладкого (при малых значениях коэффициента эластич-

ности) до резкого, практически ступенчатого (при увеличении значений  $a$ ), поведения оценки пожарного риска. Положение скачков оценки рисков определяется температурами реализации процессов

кипения, гидролиза и выделения свободного хлора соответственно. Соотношение весов парциальных рисков равно 5:4:1.

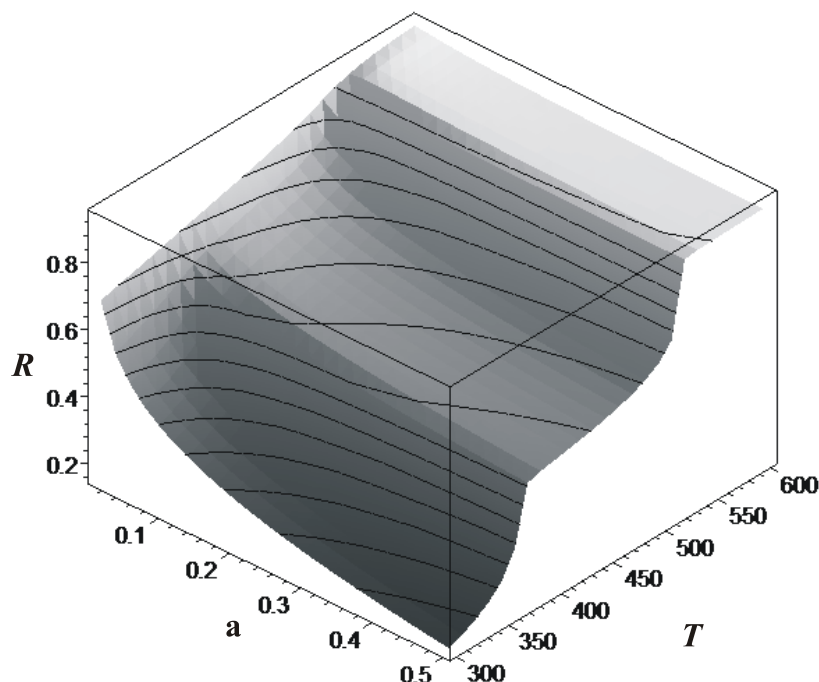


Рис. 2. Зависимость нормированного на единицу логарифма сигмоидного представления интегрального пожарного риска  $R$  (ось аппликата) от абсолютной температуры  $T$  (ось абсцисс) и коэффициента эластичности  $a$  (ось ординат)

Помимо непосредственного использования растворов, содержащих ЧХУ в технологических процессах, возможно их образование и в результате применения фреона для пожаротушения на особо опасных объектах (кораблях, электростанциях и т.д.) [12] при его взаимодействии с органическими растворителями. Как показано в работе [13] для таких растворов отклонение от закона Рауля приводит к понижению температуры кипения, что увеличивает оценку пожарного риска по сравнению с чистыми растворителями. Метод учета этого эффекта основывается на выделении аддитивной по компонентам части зависимости температуры кипения от концентрации компонентов

$$T = T_1 n_1 + T_2 n_2 + \Delta T \quad (3)$$

Здесь  $T, T_1, T_2$  – температуры кипения раствора, первого и второго компонента соответственно;  $n_1, n_2$  – молярные концентрации компонентов;  $\Delta T$  – неаддитивная поправка, описываемая гармоническом трехпараметрическом представлении вида [13]

$$\Delta T = \Delta T_e \cdot \sin \left[ \frac{\pi}{2} \frac{1 - \exp(-\alpha n)}{1 - \exp(-\alpha)} + \sigma(n - n_e) \frac{\pi}{2} \frac{N}{N_1} \right] \quad (4)$$

где  $\Delta T_e$  – величина экстремума функции  $\Delta T(n)$ . Здесь (4) введены обозначения  $N = n - n_e$  и  $N_1 = 1 - n_e$  и  $\sigma(n_e)$  – ступенчатая сигмоидная функция концентраций (1). Коэффициенты регрессии для гомогенных растворов «ЧХУ – органический растворитель» приведены в табл. 1. В последней колонке таблицы приведено значение относительной ошибки регрессии (3).

Подставляя выражения (3) и (4) в интегральный пожарный риск использования растворов на основе ЧХУ (2) получим зависимость оценки пожарного риска от абсолютной температуры помещения и состава бинарной гомогенной смеси «ЧХУ – органический растворитель». Пример результатов расчета риска кипения для раствора «ЧХУ – метанол» приведен на рис. 3. На рис. 3 наглядно виден сдвиг области увеличения пожарного риска в область меньших температур с ростом концентрации метанола в растворе.

Таблица 1.

Результаты расчетов параметров гармонической трехпараметрической аппроксимации неаддитивной поправки для гомогенных растворов ЧХУ – органический растворитель

Растворитель	$-\Delta T_e$	$\alpha$	$n_e$	$\sigma_n$
Ацетон	9.37	7.93	0.16	0.011
Метанол	18.26	33.85	0.11	0.019
Аллиловый спирт	15.15	4.77	0.20	0.027
Метиленхлорид	9.88	4.47	0.06	0.044
Хлороформ	1.90	1.10	0.5	0.011
Бензол	0.76	3.99	0.22	0.029
1,1-Дихлорэтан	4.37	2.31	0.10	0.011
1-Бутанол	10.62	3.16	0.07	0.022
Этанол	12.92	1.31	0.31	0.021
Этилацетат	2.69	1.77	0.47	0.085
Трихлорэтилен	0.64	3.47	0.31	0.29
Тетрахлорэтилен	14.63	4.95	0.10	0.18
1-Пропанол	12.76	6.67	0.19	0.063
Циклогексан	0.089	2.85	0.31	0.41
Трихлорэтан	9.61	6.36	0.11	0.011
Изопропанол	12.25	7.71	0.85	0.082

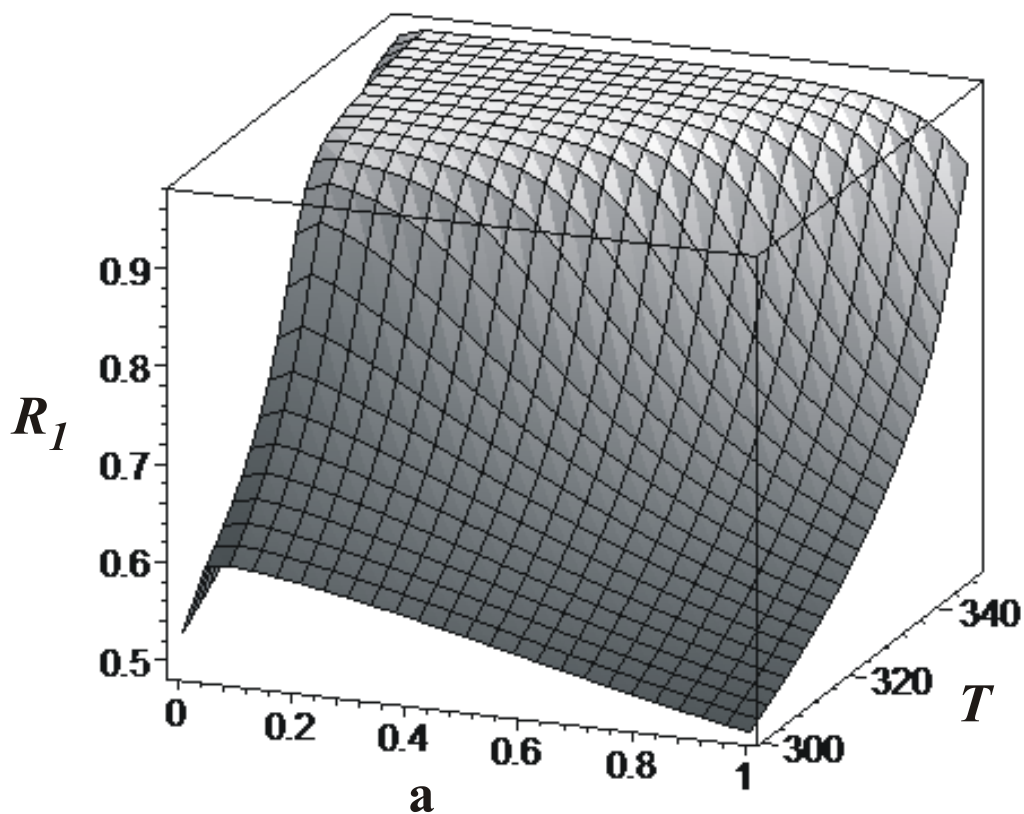


Рис. 3. Зависимость нормированного на единицу логарифма сигмоидного представления пожарного риска кипения раствора «ЧХУ – метанол»  $R_1$  (ось аппликат) от абсолютной температуры  $T$  (ось абсцисс) и концентрации разбавителя  $f$  (ось ординат) при значении коэффициента эластичности  $\alpha=0.25$ .

**Выводы и рекомендации.** Физико-химические свойства ЧХУ приводят к наличию трех интервалов критических температур быстрого роста пожарного риска. Первый интервал определяется интенсивным переходом ЧХУ в газовую фазу при его кипении, область локализации которой совпадает с зоной дыхания людей как в зонах его технологического использования, так и на путях эвакуации. Особенно сильно этот механизм формирования полей опасных факторов пожара действует при взаимодействии ЧХУ с органическими растворителями. Этот эффект обусловлен понижением температуры кипения бинарного растворителя на основе ЧХУ по сравнению с величиной, определяемой законом Рауля. Вследствие это-

го зоны совместного использования ЧХУ и органических растворителей представляют особую пожарную опасность. Также нежелательно и тушение пожара в местах использования или хранения органических растворителей средствами, в состав которых входит фреон. Кроме кипения ЧХУ и растворов на его основе, область которого может охватывать все помещения, в которых произошло возгорание, возможно и локальное выделение фосгена и свободного хлора в зонах повышения температуры выше критических для соответствующих химических реакций. Вследствие этого пути эвакуации не должны проходить через зоны возможной диффузии фреона.

### Библиографический список

1. **Федеральный закон** от 22 июля 2008 г. N 123-ФЗ "Технический регламент о требованиях пожарной безопасности" [Электронный ресурс] – URL: <http://www.rg.ru/2008/08/01/pojar-reglament-dok.html> (дата обращения: 10.07.2014).
2. **Методика определения расчетных величин пожарного риска на производственных объектах** (в ред. Приказа МЧС РФ от 14.12.2010 N 649) [Электронный ресурс] – URL: <http://base.garant.ru/55170421> (дата обращения 10.07.2014).
3. **Белов, Н.В.** Теория графов / Н.В. Белов. - М.: «Наука», 1968. - 377 с.
4. **Приказ МЧС России** от 30 июня 2009 г. № 382 «Об утверждении методики определения расчетных величин пожарного риска в зданиях, сооружениях и строениях различных классов функциональной пожарной опасности» [Электронный ресурс] – URL: <http://base.garant.ru/12169057> (дата обращения 10.07.2014).
5. **Куценко, С.А.** Военная токсикология, радиобиология и медицинская защита: Учебник для слушателей и курсантов военно-медицинских вузов / С.А. Куценко [и др.] – СПб.: Изд-во Военно-медицинской академии, 2003. – 524 с.
6. **Вишняков, Я.Д., Радаев, Н.Н.** Общая теория рисков: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / Я.Д. Вишняков, Н.Н. Радаев - М.: Издательский центр «Академия», 2008. - 368 с.
7. **Кошмаров, Ю.А.** Прогнозирование опасных факторов пожара в помещении: Учеб. пособие / Ю.А. Кошмаров. - М.: Академия ГПС МВД РФ, 2000. - 118 с.
8. **Рудаков, О.Б.** Информационно-аналитическая система в оценке технико-эксплуатационных свойств жидких сред / О.Б. Рудаков, М.А. Преображенский, А.В. Калач, Ю.В. Спичкин // Пожаровзрывобезопасность. - 2013. - №4. - С.22-27.
9. **Преображенский, М.А., Рудаков, О.Б., Черепанин, А.М.** Применение сигмоидных функций для оценки пожарной опасности водно-органических смесей / М.А. Преображенский, О.Б. Рудаков, А.М. Черепанин // Научный вестник ВГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. - №8. - 2014. - С. 135-141.
10. **Даниэльс Ф., Олберти Р.** Физическая химия. - М.: Мир, 1978. - 648 с.

### References

1. **Federalnyy zakon** ot 22 iyulya 2008 g. N 123-FZ "Tehnicheskij reglament o trebovaniyah pozharной bezopasnosti" [Elektronnyy resurs] – URL: <http://www.rg.ru/2008/08/01/pojar-reglament-dok.html> (data obrascheniya: 10.07.2014).
2. **Metodika opredeleniya raschetnykh velichin pozharного riska na proizvodstvennykh ob'ektah** (v red. Prikaza MChS RF ot 14.12.2010 N 649) [Elektronnyy resurs] – URL: <http://base.garant.ru/55170421> (data obrascheniya 10.07.2014).
3. **Belov, N.V.** Teoriya grafov / N.V. Belov. - M.: «Nauka», 1968. - 377 s.
4. **Prikaz MChS RF** ot 30 iyunya 2009 g. # 382 «Ob utverzhdenii metodiki opredeleniya raschetnykh velichin pozharного riska v zdaniyakh, sooruzheniyah i stroeniyyakh razlichnykh klassov funktsionalnoy pozharной opasnosti» [Elektronnyy resurs] – URL: <http://base.garant.ru/12169057> (data obrascheniya 10.07.2014).
5. **Kucenko, S.A.** Voennaya toksikologiya, radiobiologiya i medicinskaya zashhita: Uchebnik dlja slushatelej i kursantov voenno-medicinskih vuzov / S.A. Kucenko i dr. – SPb.: Izd-vo Voenno-medicinskoj akademii, 2003. – 524 s.
6. **Vishnjakov, Ja.D., Radaev, N.N.** Obshhaja teoriya riskov: ucheb. posobie dlja stud. vyssh. ucheb. zavedenij / Ja.D. Vishnjakov, N.N. Radaev - M.: Izdatel'skij centr «Akademija», 2008. - 368 s.
7. **Koshmarov, Ju.A.** Prognozirovanie opasnyh faktorov pozhara v pomeshhenii: Ucheb. posobie / Ju.A. Koshmarov. - M.: Akademija GPS MVD RF, 2000. - 118 s.
8. **Rudakov, O.B.** Informacionno-analiticheskaja sistema v ocenke tehniko-jeksploatacionnyh svojstv zhidkikh sred / O.B. Rudakov, M.A. Preobrazhenskij, A.V. Kalach, Ju.V. Spichkin // Pozharovzryvobezopasnost'. - 2013. - №4. - S.22-27.
9. **Preobrazhenskij, M.A., Rudakov, O.B., Cherepahin, A.M.** Primenenie sigmoidnykh funkcij dlja ocenki pozharной opasnosti vodno-organicheskikh smesey / M.A. Preobrazhenskij, O.B. Rudakov, A.M. Cherepahin // Nauchnyj vestnik VGASU. Serija: Fiziko-himicheskie problemy i vysokie tehnologii stroitel'nogo materialovedenija. - №8. - 2014. - S. 135-141.
10. **Danijel's F., Olberti R.** Fizicheskaja himija. - M.: Mir, 1978. - 648 s.
11. **Zakon RSFSR** «O sanitarno-

11. **Закон РСФСР** «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения» № 52-ФЗ от 30 марта 1999 г. Приложение «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны» [Электронный ресурс] – URL: <http://base.garant.ru/12115118> (дата обращения 10.07.2014).

12. **ГОСТ 28130-89** Пожарная техника. Огнетушители. Установки пожаротушения и пожарной сигнализации [Электронный ресурс] – URL: [http://snipov.net/c\\_4702\\_snip\\_98127.html](http://snipov.net/c_4702_snip_98127.html) (дата обращения 10.07.2014).

jeptidemiologicheskom blagopoluchii naselenija» № 52-FZ ot 30 marta 1999 g. Prilozhenie «Predel'no dopustimye koncentracii (PDK) vrednyh veshhestv v vozduhe rabochej zony» [Jelektronnyj resurs] – URL: <http://base.garant.ru/12115118> (data obrashhenija 10.07.2014).

12. **GOST 28130-89** Pozharnaja tehnika. Ognetchite-li. Ustanovki pozharotushenija i pozharnoj signalizacii [Jelektronnyj resurs] – URL: [http://snipov.net/c\\_4702\\_snip\\_98127.html](http://snipov.net/c_4702_snip_98127.html) (data obrashhenija 10.07.2014).

## THE INFLUENCE OF THE COMPOSITION OF BINARY SOLUTIONS ON THE BASIS OF CARBON TETRACHLORIDE ON THEIR FIRE SAFETY

**Preobrazhensky M. A.**, candidate of physical - mathematical sciences, associate professor of department of physics, [pre4067@yandex.ru](mailto:pre4067@yandex.ru), (473)2227017

**Cherepakhin A.M.**, researcher of chair of chemistry [ussian\\_86@bk.ru](mailto:ussian_86@bk.ru) (473)2715024

**Rudakov O.B.**, Doctor of Chemistry, professor, [rudakov@vgasu.vrn.ru](mailto:rudakov@vgasu.vrn.ru), (473)2715024

Russia, Voronezh, Federal public budgetary educational institution of higher education "Voronezh state university of architecture and construction

*Formulated types of fire risks arising from the use of carbon tetrachloride and solutions based on it, and determined their relative weight in the objective function. Defined physico-chemical processes leading to the implementation of fire risks and special role in the dynamics of boiling fire situation. Built two-parameter sigmoid function of fire risk and identify the segments into which the tolerance range of this function. The dependence of the fire risk of the molar concentration of the solution components "carbon tetrachloride - organic solvent."*

**Keywords:** fire risk, carbon tetrachloride, boiling, the objective function.