

А.Я. Васин, доктор естественных наук, профессор кафедры «Безопасность жизнедеятельности»

Л.К. Маринина, кандидат химических наук, профессор, заведующая кафедрой «Безопасность жизнедеятельности»

Г.Г. Гаджиев, аспирант кафедры «Безопасность жизнедеятельности»

В.А. Голубева, студент

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва (Россия)

Ключевые слова: взрывоопасность; галогенсодержащие соединения; область воспламенения; горение; ингибирование.

Аннотация: Изучено влияние различных галогенов (F, Cl, Br), находящихся в структуре органических соединений на процесс горения их горючих смесей. Показано, что в составе твердых органических соединений галогены выступают эффективными ингибиторами процесса горения пылей. Однако эффективность действия галогенов резко снижается, если они находятся в структуре жидких или газообразных углеводородов, что видимо, обусловлено разным механизмом горения газо-, паровоздушных смесей и пылей.

Концентрационные пределы распространения пламени (КПР) являются одними из важнейших характеристик взрывоопасности органических соединений. Известные расчетные методы определения КПР предназначены для органических соединений с общей эмпирической формулой $C_aH_bO_cN_d$ [1].

Однако, на практике, в химической и смежных отраслях промышленности используется большое количество органических соединений с такими функциональными заместителями, как F, Cl, Br, группами $-SO_3Na$, $-SO_3H$, HCl и другими, способными оказывать ингибирующее или флегматизирующее действие на процесс горения вещества [2, 3]. Для таких веществ значения КПР определяются экспериментально.

Данная работа посвящена изучению влияния различных галогенов на величину КПР органических соединений и нахождению предельной концентрации заместителя в структуре вещества, при которой ее смесь с воздухом становится пожаровзрывобезопасной (ПВБ).

Влияние различных галогенов на величину нижнего концентрационного предела распространения пламени (НКПР) органических пылей изучено в работе [4]. С целью более достоверного изучения влияния различных заместителей на взрывоопасность пылей для рассмотрения отбирались вещества, значения НКПР которых определялись на стандартной установке по методике ГОСТ 12.1.044, с дисперсностью частиц менее 100 мкм. (наиболее взрывоопасная фракция частиц), с содержанием основного вещества в образце не менее

95 % масс., влажностью не более 5 % масс. Все вещества, соответствующие этим требованиям отбирались из справочников [5, 6] и отчетов кафедры безопасности жизнедеятельности РХТУ им. Д.И. Менделеева. В работе было показано, что наблюдается общая тенденция увеличения значений НКПР при увеличении массового содержания хлора в структуре вещества, также установлено что Cl и Br заместители являются эффективными ингибиторами процесса горения пылей. Огнетушащее содержание брома в составе вещества составляет 25 %, а для хлора – 30 % массовых.

Однако следует отметить, что эффективность действия галогенов резко снижается, если они находятся в структуре жидких или газообразных углеводородов. Так, например, CH_3Cl , CH_3Br , CH_2Cl_2 , C_2H_5Cl , C_2H_5Br и др. имеют концентрационные пределы распространения пламени, хотя содержание галогенов в структуре вещества составляет более 60 % массовых.

Для изучения влияния фтора, находящегося в структуре вещества, были отобраны соединения из справочника [7] с эмпирической формулой $C_aH_bO_cN_dF_n$. Многие из этих веществ являются газообразными соединениями. Из этой группы веществ удалось выделить ряд фторированных углеводородов на основе этана. Влияние количества атомов фтора на значение КПР представлено на рис. 1, из которого видно, что увеличение количества атомов фтора в веществе приводит к росту значений НКПР, при этом ВКПР также незначительно растет.

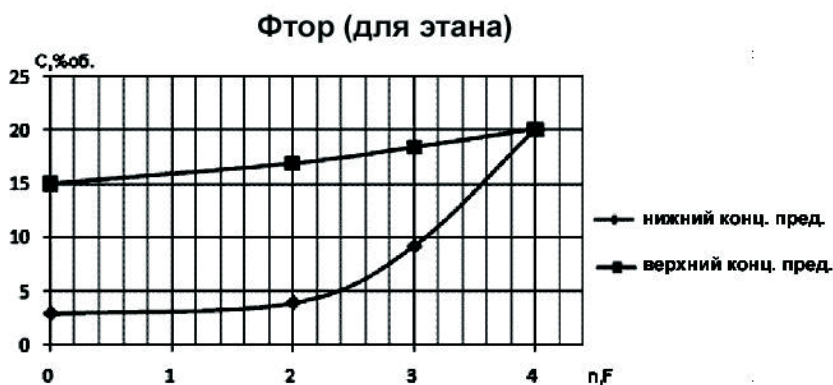


Рис. 1. Влияние количества атомов F (n) на область воспламенения фторированных соединений на основе этана

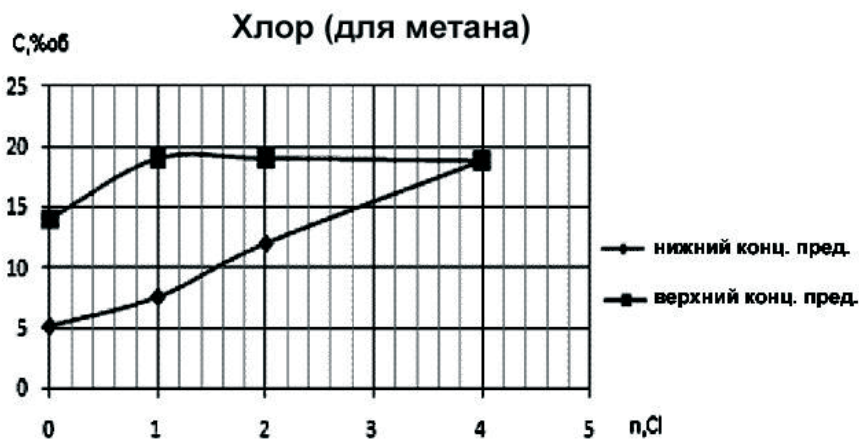


Рис. 2. Влияние количества атомов Cl (n) на область воспламенения хлорированных соединений на основе метана

Следует отметить, что два атома F практически не влияют на область воспламенения, три атома F значительно сужают область воспламенения, а четыре атома фтора (что соответствует содержанию 74 % масс. в составе вещества) делают газозооопасную смесь взрывобезопасной.

Таблица 1. Пожаровзрывоопасные свойства бромсодержащих веществ и галогенированных соединений на основе этана

Вещество	Концентрационные пределы распространения пламени, % об.	
	Нижний	Верхний
CH ₄	5,3	14,1
CH ₃ Br	10,0	15,0
C ₂ H ₆	2,8	15,0
C ₂ H ₅ Br	6,0	10,0
C ₂ H ₄ F ₂	3,9	16,9
C ₂ H ₅ Cl	3,8	15,4

Для изучения влияния хлора, находящегося в структуре вещества, были отобраны соединения из справочника [7] с эмпирической формулой C_aH_bO_cN_dCl_n. Все выбранные вещества являются жидкими или газообразными соединениями. Из этой группы веществ удалось выделить ряд хлорированных углеводородов на основе метана. Влияние количества атомов хлора на значение КПП представлено на рис. 2, из которого видно, что увеличение количества атомов хлора в веществе приводит к росту значений НКПП, при этом ВКПП сначала растет а затем остается постоянным. Более детальный анализ рис. 2 показал, что один атом Cl даже незначительно увеличивает область воспламенения, два атома Cl значительно сужают область воспламенения, а четыре атома хлора (что соответствует содержанию 92 % масс. в составе вещества) делают паровоздушную смесь взрывобезопасной.

Броморганические соединения в [7] представлены в ограниченном количестве, некоторые из них приведе-

ны в таблице 1, из которой видно, что бром в структуре вещества оказывает аналогичное влияние на взрывоопасность азрозолей, но является более эффективным по сравнению с F и Cl, так как один атом Br в структуре вещества приводит уже к значительному сужению области воспламенения.

В таблице также приведены сведения о пожаровзрывоопасности различных галогенированных соединений на основе этана. Сравнительная характеристика КПП этих соединений говорит о том, что введение одного, двух атомов фтора в структуру вещества приводит к незначительному увеличению области воспламенения, введение одного атома хлора приводит к небольшому уменьшению области воспламенения, а введение одного атома брома дает значительное уменьшение области воспламенения. На основании этих данных можно говорить о том, что эффективность изученных заместителей – галогенов на процесс горения газов и паров жидкостей повышается в следующей последовательности: F < Cl < Br.

ВЫВОДЫ

Установлено, что галогены, содержащиеся в структуре органических соединений, по разному влияют на процесс горения горючих смесей. В составе твердых органических соединений галогены выступают эффективными ингибиторами процесса горения пылей. Огнетушащее содержание брома в составе вещества составляет 25 %, а для хлора – 30 % масс.

Выявлено, что эффективность действия галогенов резко снижается, если они находятся в структуре жидких или газообразных углеводородов, что видимо обусловлено разным механизмом горения газо-, паровоздушных смесей и пылей. Определено, что огнетушащая концентрация галогенов в структуре жидких и газообразных углеводородов составляет около 70–80 % масс.

Полученные результаты можно использовать с целью предварительной оценки пожаровзрывоопасности органических соединений, а также для снижения пожаровзрывоопасности производств еще на стадии синтеза, путем получения трудногорючих и пожаровзрывобезопасных веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шебеко Ю.Н., Навценя В.Ю., Копылов С.Н. и др. Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов. / Руководство – М: ВНИИПО, 2002 г. – 77 с.
2. Глазкова А.П. Катализ горения взрывчатости веществ. / М.: Наука, 1976. – 208 с.
3. Баратов А.Н. Горение-пожар-взрыв-безопасность. / М.: ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2003. – 364 с.
4. Васин А.Я. Изучение влияния различных функциональных заместителей и групп на взрывоопасность органических пылей. / Химическая промышленность сегодня, М., 2007, N 1, с. 35–39.
5. Баратов А.Н., Корольченко А.Я. и др. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. / Справочник, М., Химия, 1990, т. 1. –490 с.
6. Баратов А.Н., Корольченко А.Я. и др. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. / Справочник, М., Химия, 1990, т. 2. –378 с.
7. Земский Г.Т. Физ.-хим. и огнеопасные свойства органических соединений. / Справочник, М. ВНИИПО, кн. 2, 2009, раздел 9.3 «Галогенсодержащие соединения», с. 87–301.

STUDYING OF INFLUENCE OF HALOGENS ON EXPLOSIVE RISK OF ORGANIC COMPOUNDS

© 2013

A.J. Vasin, doctor of engineering sciences, professor of the chair «Safety of Ability to Live»

L.K. Marinina, candidate of chemical sciences, professor, head of the chair « Safety of Ability to Live»

G.G. Gadzhiev, postgraduate of the second year of studying of the chair « Safety of Ability to Live»

V.A. Golubeva, student

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow (Russia)

Keywords: explosive risk; connections containing halogens; area of ignition; combustion; inhibition.

Annotation: Was studied influence of various halogens (F, Cl, Br), which were in structure of organic compounds, on burning process of their flammable mixture. It is shown that in composition of solid organic compounds halogens is jutting out as an effective inhibitor of combustion process of dusts. But effectiveness of action of halogens is sharply lowering, if they are in structure of liquid or gaseous hydrocarbons that seemingly is leading to the different mechanism of combustion gas-, steam-air mixtures and dusts.