

БЕЗОПАСНОСТЬ В ТЕХНОСФЕРЕ

УДК 54-135; 629.039.58

АРХИТЕКТУРНО-ПЛАНИРОВОЧНЫЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СНИЖЕНИЯ ПОЖАРНОГО РИСКА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ТЕТРАХЛОРМЕТАНА

М. А. Преображенский, О. Б. Рудаков, А. М. Черепашин
Воронежский государственный
архитектурно-строительный университет (Россия)

Проанализированы причины возникновения полей опасных факторов пожара и развития неблагоприятных сценариев аварийных ситуаций при использовании тетрахлорметана и содержащих его растворителей. Проведен анализ сценариев зарождения пожароопасной ситуации и развития пожара. Определены целевые функции, описывающие парциальные риски отдельных механизмов развития пожарной ситуации, и интегральные риски. С учетом неоднородности температурного поля проанализирован механизм локального горения в газовой фазе. Определена зависимость пожарного риска от средней плотности горящих капель. Определены причины увеличения пожарной опасности, при использовании многокомпонентных растворов на основе тетрахлорметана при объемном кипении жидкостей. Сформулированы архитектурно-планировочные и технические меры, позволяющие уменьшить пожарные риски.

Ключевые слова: *пожарный риск, тетрахлорметан, целевая функция, сигмоидная функция, локальное горение, объемное кипение, многокомпонентный растворитель.*

The paper presents analysis of the reasons for origins of dangerous factors causing fire and development of adverse scenarios of emergencies, caused by using tetrachlormethane and solvents containing it. The authors carried out the analysis of scenarios of a fire-dangerous situation and fire development. The criterion functions describing partial risks of separate mechanisms of fire development situation and integral risk are defined. The mechanism of local burning in a gas phase is analyzed taking into account heterogeneity of a temperature profile. The dependence of fire risk on the average density of burning drops is defined. The authors investigate causes of fire danger increase while using multicomponent solutions on the basis of tetrachlormethane at volume boiling of liquids. Architectural planning and technical measures allowing reducing fire risk are formulated.

Key words: *fire risk, tetrachlormethane, criterion function, sigmoid function, local burning, volume boiling, multicomponent solvent.*

Одним из растворителей (индивидуально, так и в смесях с другими компонентами) гидрофобных веществ, наиболее часто применяющихся в химической промышленности и ИК-спектроскопии, является тетрахлорметан – CCl_4 (четырёххлористый углерод, фреон 10, хладон 10). Кроме высокой растворяющей способности, тетрахлорметан (ЧХУ) обладает и другими физико-химическими характеристиками, которые определяют его ши-

рокое практическое применение в различных областях. В частности, он весьма широко используется в системах воздушного кондиционирования, в промышленных и бытовых холодильных процессах, в пожаротушении. ЧХУ химически инертен. Он устойчив к действию воздуха, света, концентрированной серной кислоты и достаточно дешев. Существенная проблема его применения – способен разрушать озоновый слой, как и другие хладоны.

Некоторые химические свойства ЧХУ проявляются при нагревании, они приводят к негативным последствиям, проявляющимся в возникновении полей опасных факторов пожара и развитии неблагоприятных сценариев аварийных ситуаций. Во-первых, ЧХУ достаточно токсичен (второй класс опасности, ПДК – 20 мг/м³,) [1], вызывает тяжелые дистрофические изменения в паренхиматозных органах (печень, селезенка, эндокринные и экзокринные железы, головной мозг и другие), развитие печеночно-почечного синдрома, поражает легкие. В тяжелых случаях развиваются одышка, цианоз, повышается температура тела; возможны сильное возбуждение, расстройства чувствительности, параличи, токсический отек легких, гепатит и даже летальный исход. Зафиксировано тяжелое отравление с поражением печени, почек и кишечным кровотечением при работе 2 смены подряд в обычных условиях промывания приборов [2]. Поскольку плотность паров ЧХУ значительно (более чем в 3 раза) выше плотности воздуха, при его испарении возникает зона загазованности в нижней части помещений, в которых применяется ЧХУ, и путей эвакуации. Вследствие этого, зона загазованности перекрывает наиболее безопасную зону дыхания в нижней части помещения и стандартная стратегия эвакуации в этом случае неприменима. Поэтому даже вне зоны открытого пламени при повышении температуры (в частности, на путях эвакуации) увеличение концентрации ЧХУ, особенно интенсивное при кипении, приводит к образованию поля опасных факторов.

Еще большую опасность представляет ЧХУ в зонах повышения температуры до значений $\sim 10^2$ °С. Наличие в его химическом составе сравнительно слабых связей С–Сl (энергия связи 284,5 кДж/моль) приводит к реализации еще двух особо опасных сценариев развития пожарной ситуации. При нагревании с водой до 250 °С происходит гидролиз ЧХУ с образованием боевого отравляющего вещества фосгена (гихлорангидрида угольной кислоты – СОСl₂). При дальнейшем повышении температуры до 500 °С ЧХУ превращается в смесь тетрахлорэтилена и гексахлорэтана с выделением свободного хлора [3]. Все эти продукты имеют плотность превышающую плотность воздуха и, как и ЧХУ, образуют зоны заражения в нижней части помещений.

Учет возможных фаз сценария развития пожароопасной ситуации и пожара, связанных с испарением, разбрызгиванием и разложением ЧХУ, должен включать локализацию мест их возникновения на объекте оценки риска, уровень потенциальной опасности каждой стадии и возможности ее

локализации и ликвидации. Архитектурно-планировочные решения, наряду с техническими мерами, способны уменьшать вероятность возникновения и степень опасности последствий пожарных ситуаций.

Аналізу сценариев зарождения пожароопасной ситуации и развития пожара на объектах использования ЧХУ и растворов на его основе и формулировке архитектурно-планировочных и технических мер, позволяющих уменьшить пожарные риски, и посвящена данная работа.

Количественной мерой опасности фазы развития пожароопасной ситуации и пожара может быть целевая функция (ЦФ), аргументом которой является температура зоны оценки риска. Она определяется резкой температурной зависимостью всех механизмов образования полей опасных факторов пожара. ЦФ пожарного риска должна удовлетворять следующим требованиям:

1. ЦФ должна принимать малые, практически постоянные значения, в области температур, меньших критических значений для описываемого явления.

2. ЦФ должна быстро возрастать в окрестности критических температур.

3. Скорость роста ЦФ должна расти с увеличением степени опасности описываемого механизма.

4. ЦФ должна оставаться практически неизменной при повышении температуры выше предела, обеспечивающего полное развитие механизмов образования полей опасных факторов.

Как показано в работе [4], всеми этими свойствами обладает сигмоидная функция вида

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

Здесь R_i – оценка парциального риска; T – локальная температура в окрестности точки определения пожарного риска; T_i – критическая температура реализации процесса образования полей фактора опасности; a_i – коэффициент эластичности, описывающий скорость роста целевой функции.

В первом приближении, не учитывающем синергетический или антагонистический характер взаимодействия механизмов возникновения полей опасных факторов суммарный локальный риск можно получить, суммируя парциальные риски отдельных механизмов:

$$R = \sum_{i=1}^N C_i \left[\frac{\arctan [a_i \cdot (T - T_i)]}{\pi} + \frac{1}{2} \right]. \quad (2)$$

Здесь N – количество механизмов образования полей опасных факторов (в рассматриваемой задаче $N = 3$, что позволяет учесть механизмы кипения тетрахлорметана и растворов на его основе, образования фосгена, образования свободного хлора); C_i – коэффициент тяжести последствий

реализации соответствующего механизма, который должен расти с уменьшением ПДК продукта реакции p и уменьшаться с падением ее эффективности e . Таким образом, коэффициент C_i можно представить в виде

$$C_i = e_i / p_i. \quad (3)$$

Зависимость суммарного пожарного риска от температуры при использовании ЧХУ приведена на рис. 1.

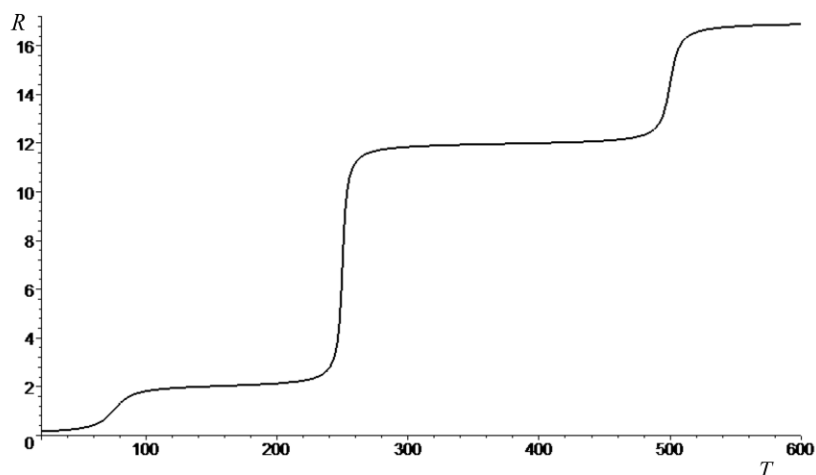


Рис. 1. Зависимость суммарного пожарного риска от температуры для чистого тетрахлорметана при недостатке воды

На рис. 1 видны области реализации механизмов кипения тетрахлорметана ($T = 76 \text{ }^\circ\text{C}$), образования фосгена ($T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$), образования свободного хлора ($T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$). Максимальное значение коэффициента эластичности для образования фосгена (на графике – наибольшая скорость изменения оценки риска в окрестности температуры $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$) и наибольшее значение коэффициента C отражает максимальный пожарный риск этого процесса.

Технические меры, состоящие в увеличении влажности при использовании ЧХУ, позволяют значительно снизить риск образования фосгена, поскольку при избытке воды значительная часть ЧХУ разлагается с образованием углекислого газа [3]. График оценки пожарного риска в этом случае приведен на рис. 2. В этом случае пожарный риск меньше, чем при недостатке воды и наибольшую опасность представляет механизм образования свободного хлора при $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$.

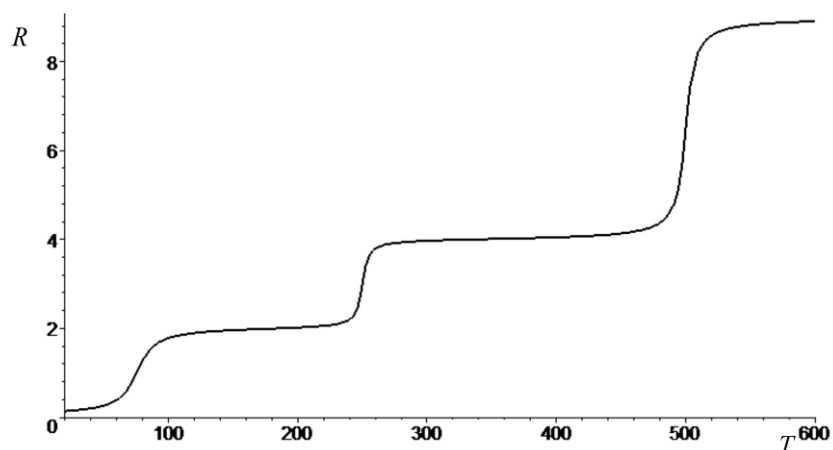


Рис. 2. Зависимость суммарного пожарного риска от температуры для ЧХУ при избытке воды

Оптимизация архитектурно-планировочных решений, позволяющих снизить пожарные риски, требует учета пространственного распределения полей опасных факторов. В тривиальном случае постоянной по всему объему температуры, интегральный риск одинаков во всех точках и определяется уравнением (2). При неоднородном распределении температуры необходимо проинтегрировать функцию локального риска (2) по объему V реализации соответствующего механизма и результат разделить на V . Вынося константы за знак интегрирования, в результате получим

$$\tilde{R} = \sum_{i=1}^N C_i \left[\frac{\int \arctan [a_i \cdot (T - T_i)] dV}{\pi V} + \frac{1}{2} \right], \quad (4)$$

где температура $T(\mathbf{r})$ является функцией положения, задаваемого радиус-вектором \mathbf{r} .

Рассмотрим локальное горение в газовой фазе. Физически эта модель описывает капельное разбрызгивание горючей жидкости. В этой модели поле температуры изотропно относительно центра горения и быстро спадает с увеличением расстояния от него. В сферической системе координат, начало которой совпадает с центром горения, функция $T(\mathbf{r})$ имеет вид

$$T(\mathbf{r}) = T_0 + (T_{\max} - T_0) \exp(-\alpha \cdot r). \quad (5)$$

Здесь T_{\max}, T_0 – температуры в центре горения и в окружающем пространстве соответственно; параметр α описывает скорость уменьшения температуры с удалением от центра. График зависимости температуры от расстояния приведен на рис. 3, а пространственное распределение областей токсического заражения – на рис. 4.

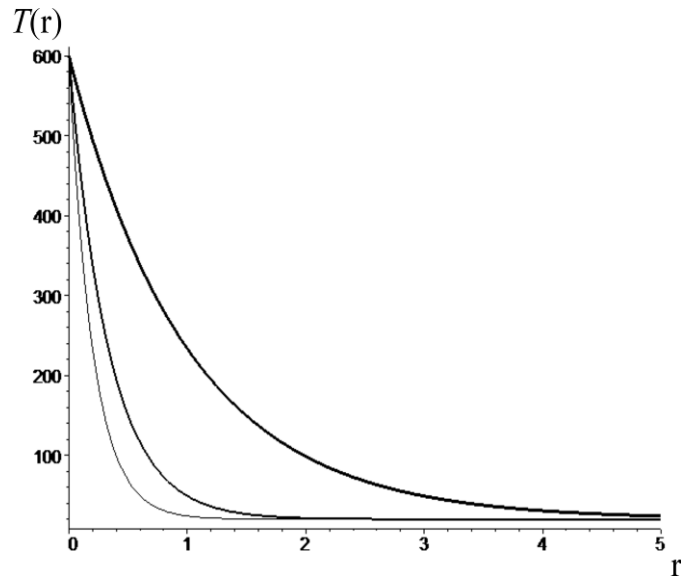


Рис. 3. Зависимость температуры от расстояния при точечном горении для температуры помещения $T_0 = 20\text{ }^\circ\text{C}$ и температуры горения $T_{max} = 580\text{ }^\circ\text{C}$. Кривые сверху вниз соответствуют параметрам скорости уменьшения температуры $\alpha = 1, 3, 5$ соответственно

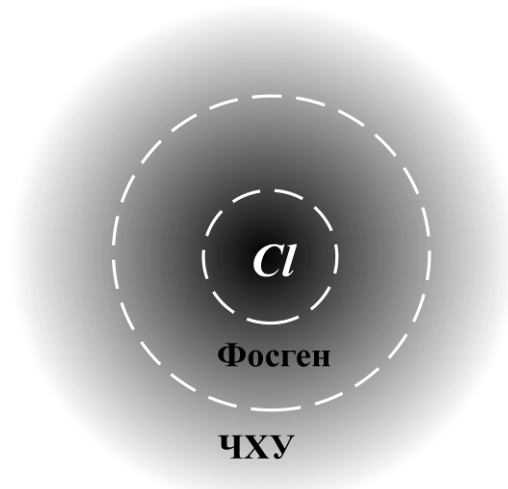


Рис. 4. Пространственное распределение областей токсического заражения для локального горения в газовой фазе при недостатке воды. Температуры помещения $T_0 = 20\text{ }^\circ\text{C}$, температура горения $T_{max} = 580\text{ }^\circ\text{C}$. Плотность градиентной заливки пропорциональна температуре

Подставляя функцию (5) в формулу (4), получим

$$\tilde{R} = \sum_{i=1}^N C_i \left[\frac{\int \arctan [A + B \exp(-\alpha \cdot r)] dV}{\pi V} + \frac{1}{2} \right], \quad (6)$$

где введены обозначения

$$A = a_i(T_0 - T_i); \quad B = a_i(T_{max} - T_0). \quad (7)$$

Вследствие изотропности распределения температур интегрирование по угловым переменным в выражении (6) выполняется элементарно и оценка интегрального пожарного риска выражается через функцию

$$G_i = \int_0^{r_{\max}} \arctan[A + B \exp(-\alpha \cdot r)] \cdot r^2 dr, \quad (8)$$

где значение верхнего предела интегрирования определяется средним расстоянием между локальными областями повышения температуры (физически – горящими каплями). Первообразная (7) выражается через мнимую часть полилогарифмической функции $L(n, z)$ [5] в виде

$$G_i(r) = a_i^2 \cdot G_i^2(r) + 2a_i \cdot G_i^3(r) + 2G_i^4(r) + \frac{Ar^3}{3}. \quad (9)$$

Здесь введено обозначение

$$G_i^n(r) = -\frac{B}{a_i^3} \operatorname{Im}\{L[n, I \cdot \exp(-a_i \cdot r)]\}. \quad (10)$$

Разлагая функцию $L(n, z)$ в ряд Тейлора до кубических членов

$$\operatorname{Im}\{L[n, I \cdot \exp(-a_i \cdot r)]\} \approx z - \frac{z^3}{3^{n+1}} \quad (11)$$

с относительной погрешностью на интервале $[0;1]$ не превышающей 1 %, получим выражение оценки риска через элементарные функции в виде

$$\tilde{R} = \frac{3(T_{\max} - T_0)}{\pi r^2} \sum_{i=1}^N \frac{C_i}{a_i^2} \left[a_i^2 + 2a_i + 2 + r^2 \left(\frac{A}{3} + \frac{\pi}{2} - \frac{13}{81} \right) \right] \quad (12)$$

График зависимости интегрального пожарного риска от среднего расстояния между горящими каплями приведен на рис. 5.

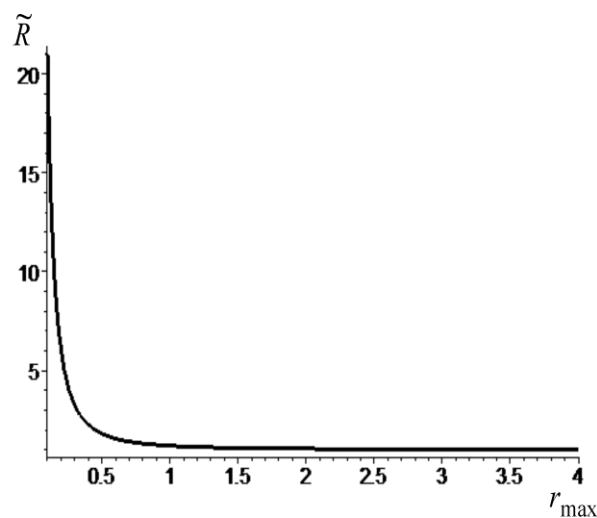


Рис. 5. Зависимость интегрального пожарного риска от среднего расстояния между точками локального повышения температуры

На графике (рис. 5) наглядно видны области быстрого роста риска при увеличении плотности горящих капель и перекрывании областей токсического заражения (в пределе $r_{\max} \rightarrow 0$) и область малых плотностей, в которой большая часть объема помещения имеет фиксированную температуру T_0 , вследствие чего и оценка риска принимает постоянное значение.

Альтернативный механизм гомогенного горения в газовой фазе реализуется при объемном кипении жидкостей. Этот механизм реализуется в зоне открытого пламени. Кроме того, даже и в отсутствие открытого пламени, возможно локальное повышение температуры за счет теплопередачи по строительным конструкциям (в первую очередь металлическим) до величин, приводящих к разложению ЧХУ до фосгена (последний образуется даже при курении папиросы в воздухе, где имеется четыреххлористый углерод [7]). Из зон разложения ЧХУ за счет конвекционного или диффузионного переноса отравляющие вещества транспортируются в зону нахождения людей или на пути их эвакуации.

Эффективность действия механизма увеличения пожарной опасности, связанного с кипением, значительно возрастает при использовании многокомпонентных растворов по сравнению с чистыми жидкостями. Этот эффект определяется отклонением температуры кипения сложной системы от аддитивного значения для идеального бесконечно разбавленного раствора. Величина этого отклонения определяется относительной концентрацией компонентов n , что приводит и к концентрационной зависимости пожарного риска. Проанализируем зависимость риска R_i^S от концентрации компонентов для часто применяемых в практике бинарных водно-органических смесей. Как показано в работе [6], зависимость температуры кипения жидкого гомогенного растворителя от молярных концентраций компонентов определяется суммой линейного аддитивного и неаддитивного по составу слагаемых вида

$$T_i = T_1 n_1 + T_2 n_2 + \Delta T_e \cdot \sin \left[\frac{\pi}{2} \frac{1 - \exp(-\alpha n)}{1 - \exp(-\alpha)} + \sigma(n - n_e) \frac{\pi}{2} \frac{n - n_e}{1 - n_e} \right] \quad (13)$$

В уравнении (13) введены обозначения ΔT_e и n_e величина и положение максимуму поправки к закону Рауля соответственно, и $\sigma(n_e)$ – ступенчатая функция; константа α определяется из условия наилучшего совпадения аппроксимации (13) с экспериментальными результатами. Подставляя выражение (13) в оценку пожарного риска (2) получим зависимость риска от концентрации компонентов.

Наиболее эффективно происходит испарение раствора для концентрации, при которой наблюдается максимальное отклонение от закона Рауля и, следовательно, при выполнении условия

$$F(n) = \frac{1 - \exp(-\alpha n)}{1 - \exp(-\alpha)} + \sigma(n - n_e) \frac{n - n_e}{1 - n_e} = 1 \quad (14)$$

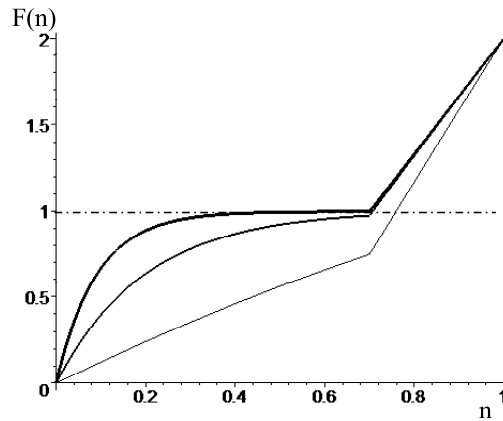


Рис. 6. Зависимость функции $F(n)$ от концентрации модификатора для значений параметра $\alpha = 10, 5, 0,5$ (кривые сверху вниз соответственно) при фиксированном положении максимума отклонения от линейного по концентрациям закона Рауля $n_e = 0,7$

Графики зависимости функции (14) от концентрации приведены на рис. 6, из которого видно, что ширина области максимального значения отклонения от линейного закона (штрих-пунктирная линия) быстро растет с увеличением параметра α .

Выводы и рекомендации. Таким образом, характеристики физико-химических процессов, происходящих при кипении ЧХУ и растворов на его основе, определяют следующие архитектурно-планировочные и технические методы снижения пожарного риска. Во-первых, расположение всех помещений постоянного нахождения людей и путей их эвакуации должно быть выше емкостей хранения и использования тетрахлорметана. Пути эвакуации и помещения должны иметь вентиляционные отверстия в нижней своей части. Для предотвращения образования зон локального повышения температуры до значений, обеспечивающих разложение тетрахлорметана с образованием высокотоксичных компонентов, пути эвакуации и зоны горения должны быть разделены перегородками с малой теплопроводностью и, в частности, недопустимы нетеплоизолированные металлические детали. При возможности капельного горения объем помещения должен обеспечивать достаточно большое среднее расстояние между областями локального повышения температуры, определяемое областью быстрого роста целевой функции. При использовании бинарных или многокомпонентных смесей «тетрахлорметан – горючий органический растворитель» необходимо предусмотреть меры по понижению температуры до минимальных значений температуры кипения, определяемого отклонениями от закона Рауля. Эта мера особенно важна для растворов, содержащих органические растворители, для которых параметры ΔT_e и α поправки к закону Рауля принимают большие значения, поскольку в этом случае значительное снижение температуры кипения смеси реализуется в широком интервале концентраций.

Список литературы

1. О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения : закон РСФСР № 52-ФЗ от 30.03.1999. Приложение «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». – URL: <http://base.garant.ru/12115118>
2. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. В 3 т. Т. I. Органические вещества / под ред. Н. В. Лазарева и Э. Н. Левиной. – Изд. 7-е, пер. и доп. – Л. : Химия, 1976. – 624 с.
3. Куценко С. А., Бутомо Н. В., Гребенюк А. Н. [и др.]. Военная токсикология, радиобиология и медицинская защита : учебник для слушателей и курсантов военно-медицинских вузов. – СПб. : Изд-во Военно-медицинской академии, 2003. – 524 с.
4. Рудаков О. Б., Преображенский М. А., Калач А. В., Спичкин Ю. В. Информационно-аналитическая система в оценке технико-эксплуатационных свойств жидких сред // Пожаровзрывобезопасность. – 2013. – № 4. – С. 22–27.
5. Бейтмен Г., Эрдейи А. Высшие трансцендентные функции. Т. 1. Гипергеометрическая функция, функции Лежандра. – М. : Наука, 1973. – 411 с.
6. Преображенский М. А., Рудаков О. Б., Черепяхин А. М. Применение сигмоидных функций для оценки пожарной опасности водно-органических смесей // Научный вестник ВГАСУ. Сер.: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. – 2014. – № 8. – С. 135–141.
7. Токсикологическая химия. Метаболизм и анализ токсикантов : учеб. пособие для вузов / под ред. проф. Н. И. Калетиной. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2007. – 1008 с.