

*Н.М.Годованець, О.Ф.Бабаджанова, к.т.н., доцент, О.В.Меньшикова, к.т.н., доцент
(Львівський державний університет безпеки життєдіяльності МНС України)*

ОЦІНКА ПОЖЕЖНОЇ НЕБЕЗПЕКИ ЗВ'ЯЗНИХ СУМІШЕЙ ДЛЯ ФАРБОВИХ КОМПОЗИЦІЙ

Проведена оцінка пожежної небезпеки зв'язних сумішей для фарбових композицій. Використано розрахункові методи для визначення пожежонебезпечних властивостей індивідуальних розчинників та зв'язних сумішей та проведено порівняльний аналіз.

Одним із завдань, що ставляться сьогодні в Україні, є забезпечення захисту населення і територій від надзвичайних ситуацій природного та техногенного характеру [1]. Актуальність проблеми забезпечення природно-техногенної безпеки спричинена збільшенням кількості небезпечних природних явищ (стихій), промислових аварій і катастроф.

В Законі України "Про пожежну безпеку" [2] визначено, що забезпечення пожежної безпеки є невід'ємною частиною державної діяльності щодо охорони життя та здоров'я людей, національного багатства і навколишнього середовища.

Підприємства, які займаються виготовленням лакофарбової продукції є вибухопожежонебезпечними виробництвами, і часто пожежі, що на них виникають, приймають великі масштаби і наносять значні збитки.

Пожежна безпека лакофарбових підприємств визначається перед усім обертянням у виробництві великої кількості легкозаймистих речовин та розчинників. Такі виробництва відносяться до вибухопожежонебезпечних і вони потребують особливої уваги.

Для традиційних фарбових композицій як плівкоутворювачі застосовують рослинні масла, природні і синтетичні смоли; як розчинники - скипидар, уайт-спірит, тетралін, бензен тощо; як пластифікатори - дибутилфталат, трикрезилфосфат, поліхлордифеніл. Більшість з них є токсичними легкозаймистими рідинами, пара яких з повітрям здатна утворювати вибухонебезпечні суміші та забруднювати навколишнє середовище.

Згідно ГОСТ 12.1.004-91 «Пожарная безопасность» [3], запобігання утворенню горючого середовища повинне забезпечуватися максимально можливим застосуванням негорючих і важкогорючих речовин і матеріалів, заміною легкозаймистих (ЛЗР) і горючих рідин (ГР) на пожежобезпечні.

Метою роботи є оцінка пожежної небезпеки зв'язних сумішей для фарбових композицій шляхом статистично-математичного моделювання.

Для оцінювання пожежної небезпеки розчинників була використана інформація з літературних джерел, розрахункові методи та експериментальні дослідження властивостей речовин.

Температуру спалаху органічних розчинників в закритому тиглі визначали згідно ГОСТ 12.1.044-89 [4].

Метод експериментального визначення температури спалаху рідин в закритому тиглі реалізується в діапазоні температур від мінус 15 до плюс 360°C. Досліджувану рідину наливають в чистий сухий тигель до мітки, тигель закривають кришкою і вставляють в нагрівальну баню, встановлюють термометр і запалюють пальник. За температуру спалаху приймають показники термометра в момент виникнення першого полум'я над поверхнею рідини.

Температуру спалаху досліджуваної рідини розраховували як середнє арифметичне значення температур спалаху, отриманих на трьох зразках з поправкою на атмосферний тиск.

Зв'язні суміші, які містять значну кількість органічних розчинників, вогнебезпечні. Пери розчинників, змішуючись з повітрям у певних концентраціях, можуть утворювати вибухові суміші. Крім цього, розчинники шкідливо діють на організм людини при вдиханні їх парів.

Для визначення небезпеки зв'язних сумішей для фарбових композицій необхідно знати фізико-хімічні властивості окремих розчинників і розріджувачів. Пожежонебезпека багатокомпонентних зв'язних сумішей визначається небезпекою їх складових. Навіть невелика кількість більш небезпечного компонента може впливати на підвищення небезпеки всієї суміші.

Були проаналізовані пожежонебезпечні властивості найбільш вживаних органічних розчинників. Властивості розчинників приведено в таблиці 1.

Як видно, найнебезпечнішими розчинниками слід вважати ацетон ($t_{\text{сп}} = -20^{\circ}\text{C}$), бензен ($t_{\text{сп}} = -11^{\circ}\text{C}$), метилетилкетон ($t_{\text{сп}} = -6^{\circ}\text{C}$), толуен ($t_{\text{сп}} = +7^{\circ}\text{C}$), адже чим нижча температура спалаху та високі концентраційні межі поширення полум'я, тим небезпечніша речовина.

Відповідно бутилметакрилат і тетралін – менш небезпечні, тому що в них значно вища температура спалаху ($t_{\text{сп}} = +50^{\circ}\text{C}$ та $t_{\text{сп}} = +71^{\circ}\text{C}$ відповідно) та відносно низькі концентраційні межі поширення полум'я (1,0...6,8% та 0,8...5,6% відповідно). Для бензилового спирту температура спалаху висока (90°C), але і значно вищі концентраційні межі поширення полум'я (1,3...13%), тобто він є небезпечніший.

Лаки і фарби, приготовані на розчинниках з низькою температурою спалаху і мають у своєму складі більш горючі плівкоутворювачі, відносяться до матеріалів підвищеного ступеня пожежонебезпеки.

Таблиця 1

Властивості розчинників [5, 6, 7, 8]

Речовина	Формула	М	$t_{\text{квп}}, ^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{сп}}, ^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{сз}}, ^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{н}} \dots t_{\text{в}}, ^{\circ}\text{C}$	$\varphi_{\text{н}} \dots \varphi_{\text{в}}(\%)$
Ацетон	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	58,079	57	-20	500	-20...6	2,7-13
Бензиловий спирт	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	108	205,35	90	415	-	1,3...13,0
Бензен	C_6H_6	78,11	80	-11	560	-15...3	1,43...8,0
Бутанол	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	74,12	117	35	340	34...67	1,8...10,9
Бутилметакрилат	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$	142	163	50	61	47...93	1,0...6,8
Дибутилфталат	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$	278,35	340	164	400	157	0,5
Каніфоль	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$	312	250	-	390	-	5
Ксилен	C_8H_{10}	106,17	139	28	530	26...60	1,1...6,4
Метилетилкетон	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	42	79,6	-6	514	11...20	1,9...9,9
Тетралін	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$	132,2	208	71	385	62...86	0,8...5,6
Уайт – спирт	$\text{C}_{10,5}\text{H}_{21,0}$	147	145	33	250	33...68	0,7...5,6
н- Бутилацетат	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	116,16	126,5	29	330	22...61	2,2...14,7
Толуен	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	92,14	110,6	7	535	6...37	1,27...6,8

Розрахункові методи дають змогу розрахувати пожежонебезпечні властивості як індивідуальних речовин, так і суміші в цілому. Для розрахунку використовували формули, наведені в [4].

Розрахунок температури спалаху індивідуальних рідин можна проводити за видом зв'язків та за класами речовин.

Температуру спалаху рідин ($t_{сп}$) в $^{\circ}\text{C}$, які мають певні види зв'язків обчислюють за формулою:

$$t_{сп} = a_0 + a_1 \cdot t_{кн} + \sum_{j=2}^n a_j I_j, \quad (1)$$

де a_0 – розмірний коефіцієнт, рівний мінус 73,14 $^{\circ}\text{C}$;

a_1 – безрозмірний коефіцієнт, рівний 0,659;

$t_{кн}$ – температура кипіння досліджуваної рідини, $^{\circ}\text{C}$;

a_j – емпіричні коефіцієнти, приведені в [4];

I_j – кількість зв'язків певного виду в молекулі досліджуваної рідини.

Середня квадратична похибка розрахунку становить 13 $^{\circ}\text{C}$.

Для класів речовин температуру спалаху в $^{\circ}\text{C}$ обчислюють за формулою :

$$t_{сп} = a + b t_{кн}, \quad (2)$$

де a , b - емпіричні коефіцієнти, приведені в [4] разом із середньою квадратичною похибкою розрахунку δ .

Розраховані за обома методами температури спалаху індивідуальних розчинників є співрозмірні і близькі до приведених в табл.1 [5, 6, 7, 8].

Методи розрахунку концентраційних меж розповсюдження полум'я індивідуальних речовин для початкової температури 25 $^{\circ}\text{C}$ застосовуються для індивідуальних речовин, які складаються із атомів С, Н, О, N, Cl (не більше одного атома хлору в молекулі) і їх сумішей. В склад сумішей можуть входити водень, карбон (IV) оксид (діоксид вуглецю), азот, водяна пара. Відносна середньо квадратична похибка розрахункових значень концентраційних меж розповсюдження полум'я не перевищує 20 % [4].

Нижня межа розповсюдження полум'я (φ_H) в % об. обчислюється за формулами:

$$\varphi_H = \frac{100}{(1 + h_f \cdot \Delta H^{\circ}_f + \sum_{j=1}^l h_j m_j + \sum_{r=1}^p h_r m_r)}; \quad (3)$$

або

$$\varphi_H = \frac{100}{\sum_{s=1}^q h_s m_s}, \quad (4)$$

де h_f – емпіричний параметр теплоти утворення речовини, моль·кДж $^{-1}$;

ΔH°_f - стандартна теплота утворення речовини в газоподібному стані при 25 $^{\circ}\text{C}$, кДж·моль $^{-1}$;

h_j , h_r , h_s - коефіцієнти, які характеризують вклад j -х атомів (С, Н, О, N, Cl), r і s -х структурних груп, які впливають на нижню межу;

m_j , m_r , m_s - число атомів j -го елемента, r і s -х структурних груп в молекулі речовини;

l , p , q - число хімічних елементів і типів структурних груп в молекулі речовини.

Значення коефіцієнтів h_j , h_r , h_f та h_s приведені в [4].

Верхня межа розповсюдження полум'я (φ_B) в об. % обчислюється в залежності від величини стехіометричного коефіцієнта кисню (β) за формулами:

$$\varphi_B = \frac{100}{\left(\sum_{j=1}^l h_j m_j + \sum_{s=1}^q q_s \right)} \quad \text{при } \beta \leq 8 \quad (5)$$

$$\varphi_B = \frac{100}{(0,768 \cdot \beta + 6,554)} \quad \text{при } \beta > 8 \quad (6)$$

де h_j , q_s - коефіцієнти, які враховують хімічну будову речовини;

m_j - число зв'язків j -го елемента;

m_C, m_H, m_O, m_{Cl} - число атомів відповідно вуглецю, водню, хлору і кисню в молекулі речовини.

Значення коефіцієнтів h_j і q_s приведені в [4].

Результати розрахунку властивостей окремих органічних розчинників приведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Пожежонебезпечні властивості органічних розчинників

Речовина	Формула	$t_{сн}, ^\circ\text{C}$	φ_H (%)	φ_B (%)
Ацетон	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	-21	2,67	12,50
Бензен	C_6H_6	-14	1,40	15,29
Бутанол	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	34	1,90	10,16
Ксилен	C_8H_{10}	24	0,99	6,80
Тетралін	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$	66	0,80	6,04
Бензиловий спирт	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	93,3	1,23	14,40
Метилетилкетон	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	-6,3	1,99	10,10
Бутилметакрилат	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$	58,8	1,05	6,17

Порівнюючи одержані (табл. 2.) розрахункові значення властивостей з приведеними в [5,6,7,8], бачимо, що різниця між довідковими даними та результатами розрахунку незначна. Розбіжність значень температури спалаху коливається в межах від $0,27^\circ\text{C}$ (метилетилкетон) до $8,8^\circ\text{C}$ (бутилметакрилат).

Для нижньої концентраційної межі розбіжність найнижча для тетраліну (0%), а найвища для ксилену (0,11%). Розбіжність верхніх концентраційних меж коливається від 0,2% (метилетилкетон) до 7,29% (бензен). Всі розбіжності між значеннями властивостей, розрахованими за вище приведеними формулами, та приведеними в [5,6,7,8] не перевищують середньо квадратичні похибки розрахунку [4].

Зв'язні суміші, приготовані на розчинниках з низькою температурою спалаху будуть відноситися до матеріалів підвищеного ступеня пожежонебезпеки.

Це доводять проведені розрахунки пожежонебезпечних властивостей органічних зв'язних сумішей.

Температуру спалаху сумішей горючих рідин ($t_{сн\ сум}$) в $^\circ\text{C}$ обчислювали за формулою [4]:

$$\sum x_i \exp \left[\frac{\Delta H_{сн,i}}{R(t_{сн,i} + 273)} - \frac{\Delta H_{сн,i}}{R(t_{сн\ сум} + 273)} \right] = 1, \quad (7)$$

де x_i – мольна частка i -го компонента в рідкій фазі;

$\Delta H_{сн,i}$ – мольна теплота випаровування i -го компонента, кДж·моль⁻¹;

$t_{сн,i}$ – температура спалаху i -го компонента, $^\circ\text{C}$;

R – універсальна газова стала.

Значення $\Delta H_{сн}/R$ може бути обчислено за інтерполяційною формулою:

$$\Delta H_{сн}/R = -2918,6 + 19,6 \cdot (t_{кип,i} + 273),$$

де $t_{кип,i}$ – температура кипіння i -го компонента, $^\circ\text{C}$.

Середня квадратична похибка розрахунків за формулою (7) становить 9°C .

Для визначення температури спалаху суміші згідно наведеного рівняння (7) використовуємо програмний пакет Maple V Release 4 [9].

Maple V Release 4 – це програмний пакет для автоматизації символічних та числових обчислень. Здатність даного пакету вирішувати як прості, так і достатньо складні задачі надзвичайно висока. Його функціональні можливості охоплюють основні розділи математики. По кожному розділу написана велика кількість процедур та функцій на вбудованій мові Maple.

Обчислення в даному пакеті можна проводити двома способами: в символічному (аналітичному) вигляді і числовими методами. У першому випадку досягається найбільша точність. Але, як показує практика, велику кількість задач просто неможливо розв'язати таким способом, тому використовують числові методи.

Для написання програми на мові Maple достатньо лише скласти та ввести „глобальний” алгоритм дій:

$$r1:=\text{sum}(x[i]*\exp(A[i]/(t[i]+273))*\exp(-A[i]/(t+273)), i=1..5)=1;$$

Результати розрахунку температури спалаху зв'язних органічних сумішей для фарбових композицій, проведені за допомогою даної програми, вказані в таблиці 3.

Таблиця 3

Пожежонебезпечні властивості органічних зв'язних сумішей

Суміші	Речовини	М	Мас. (%)	Об'ємні частки	$\Delta H_{\text{ср}}/R$	Температура спалаху суміші (°C)	Концентраційні межі поширення полум'я суміші (%)	
							нижня	верхня
Низько-температурна	Ксилен	106,17	42,3	0,368	5156,60	7,1	1,50	8,90
	Бутанол	74,12	31,0	0,386	4725,40			
	Ацетон	58,079	23,5	0,200	3549,40			
	Бензиловий спирт	108	1,8	0,028	6457,06			
	Метилетил кетон	72	1,4	0,018	3992,36			
Високо-температурна	Тетралін	132,2	76,7	0,78	6509	64,4	0,88	8,65
	Бутилмет-акрилат	142	23,3	0,22	5627			
Розчинник «Р-4»	Ксилен	106,17	15	0,12	5156,6	-1,2	1,38	8,04
	Толуен	92,140	70	0,66	4599,9			
	Ацетон	58,079	15	0,22	3549,4			
Розчинник «Р-5»	н-бутил-ацетат	116,16	30	0,22	4911,6	-6,0	1,70	11,75
	Ксилен	106,17	40	0,33	5156,6			
	Ацетон	58,079	30	0,45	3549,4			
Розчинник «Р-12»	н-бутил-ацетат	116,16	30	0,26	4911,6	12	1,39	8,30
	Ксилен	106,17	10	0,09	5156,6			
	Толуен	92,140	60	0,65	4599,9			
Розчинник «Р-04»	н-бутил-ацетат	116,16	12	0,08	4911,6	-6,5	1,64	8,81
	Толуен	92,140	62	0,55	4599,9			
	Ацетон	58,079	26	0,37	3549,4			
Розчинник «Р»	Дибутіл-фталат	278,35	3	0,01	9096,5	29,7	1,16	-
	Ксилен	106,17	77	0,72	5156,6			
	Бутанол	74,12	20	0,27	4725,4			

Концентраційні межі розповсюдження полум'я для суміші горючих речовин (нижня та верхня) обчислювали за формулою:

$$\varphi_{н, \varphi_{в}} = \sum_{k=1}^n \varphi_k \sum_{k=1}^n (\varphi_k / \varphi_{nk}), \quad (8)$$

де φ_k – концентрація k-го компонента суміші, % об.;
 φ_{nk} – нижня або верхня межа для бінарної суміші k-го компонента з повітрям, % об.;
 n – число горючих компонентів суміші.

Результати розрахунків представлено в таблиці 3

Аналіз одержаних результатів (табл. 3) підтверджує те, що найнебезпечнішою є суміш, до складу якої входить великий відсоток речовин з низькою температурою спалаху і широким діапазоном концентраційних меж розповсюдження полум'я.

Наприклад, всі суміші, де розчинником є ацетон мають низьку температуру спалаху. Для розчинника «Р-4» з вмістом 0,22 об. частки ацетону температура спалаху становить -1,20С, а для розчинника «Р-5» з вмістом 0,45 об. частки – знижується до -6,00С. Якщо в складі суміші розчинника «Р-04» з близьким вмістом ацетону (0,37 об. частки) замінено ксилен (tсп=280С) на толуен (tсп=70С), температура спалаху суміші також знижується до -6,50С.

Температура спалаху низькотемпературного розчинника при малому вмісті найнебезпечніших речовин (ацетон 0,20 об. частки, метилетилкетон 0,018 об. частки) досить низька (7,10С). Температура спалаху високотемпературного розчинника також залежить від вмісту в суміші ацетону.

Температура спалаху розчинників «Р-12» та «Р» вища, оскільки до їх складу не входить ацетон, а розчинники з вищою температурою спалаху (ксилен tсп =280С, толуен tсп =70С, бутанол tсп =350С).

Більшість розчинників леткі і при незначних кількостях у повітрі можуть утворювати вибухонебезпечні суміші; разом з тим відзначається широкий температурний діапазон їхньої займистості (від -58 до +68°С) [8].

При аналізі пожежної небезпеки процесу одержання зв'язних сумішей та нанесення фарбових композицій найбільш важливе питання – встановлення можливості утворення вибухонебезпечних сумішей пари розчинників або розріджувачів з повітрям. Для цієї мети насамперед необхідно порівняти концентраційні або температурні межі займання застосовуваних розчинників зв'язних сумішей з температурою навколишнього середовища або робочою температурою при фарбуванні. Якщо виконується співвідношення $\varphi_{н} \leq \varphi_{р} \leq \varphi_{в}$, то створюються умови для утворення вибухонебезпечної концентрації.

Для деяких видів органічних сумішей розчинників проводили визначення температури спалаху в закритому тиглі. Для цього використовували стандартну методику, наведену в [4].

За температуру спалаху досліджуваної рідинної суміші приймаємо середнє арифметичне значення температур спалаху, отриманих на трьох зразках. Крім того, враховується похибка на атмосферний тиск.

Таблиця 4

Результати визначення температури спалаху зв'язних сумішей

Властивості	Зв'язні суміші			
	Високотемпературні	Низькотемпературні	«Р-04»	«Р-12»
Температура спалаху, °С (в закритому тиглі)	6,9 ± 0,04	7 ± 0,04	-3 ± 0,02	15 ± 0,04

Експериментально визначена температура спалаху (табл.4) зв'язних сумішей з врахованим відхиленням ($\pm 0,04$) цілком підтверджує розрахункові результати, адже в розрахунку можливе середнє квадратичне відхилення до 9°C .

Таким чином, на основі розрахункового та експериментального методів визначення пожежонебезпечних властивостей зв'язних сумішей для фарбових композицій проведено оцінку їх небезпеки. Зв'язні суміші, приготовані на розчинниках з низькою температурою спалаху будуть відноситися до матеріалів підвищеного ступеня пожежонебезпечки.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ:

1. Закон України „Про правові засади цивільного захисту”, 2006.
2. Закон України “Про пожежну безпеку”, 2003.
3. ГОСТ 12.1.004-91 Пожарная безопасность. Общие требования.
4. ГОСТ 12.1.044-89 «Пожаровзрывоопасность веществ и материалов» Номенклатура показателей и методы их определения.
5. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: Справ. изд.: В 2-х кн./А.Н. Баратов, А.Я. Корольченко, Г.Н. Кравчук и др.- М.: “Химия”, 1990. Кн. 1- 496 с. Кн. 2 - 384 с.
6. www.ximuk.ru/encyclopedia.
7. www.inchem.org.
8. Демидов П.Г., Шандиба В.А., Щеглов П.П. Горение и свойства горючих веществ. - М. «Химия», 1973. – 248 с.
9. Прохоров Г.В., Колбеев В.В., Желнов К.И., Леднев М.А. Математический пакет Maple V Release 4: Руководство пользователя.- Калуга: Облиздат, 1998.- 200 с.

УДК 667.613.3

*Павлюк Ю.Е., к.т.н., (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності),
Бачинський В.В., к.т.н., (Одеський інститут сухопутних військ)*

МЕТОДОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ОПТИМІЗАЦІЇ СКЛАДІВ ЗАХИСНО-АКУМУЛЮЮЧИХ ПОКРИТТІВ, ПРИЗНАЧЕНИХ ДЛЯ ЗАХИСТУ БЕТОННИХ І ЗАЛІЗОБЕТОННИХ КОНСТРУКЦІЙ

Стаття присвячена методологічним засадам оптимізації складів захисно-акумулюючих покриттів (ЗАП), призначених для захисту будівельних конструкцій, у тому числі бетонних і залізобетонних.

Запропоновано новий підхід до вирішення завдання щодо захисту будівельних конструкцій від дії отруйних речовин. Він полягає у превентивному нанесенні на їхню поверхню ЗАП, плівка яких здатна незворотно поглинати сильнодіючі отруйні речовини (СДОР).

Актуальність задачі і концепції розрахунку параметрів розчинності токсичних речовин. Сучасний розвиток техніки і технологій сприяють появі нових агресивних речовин і їх різних сполук, які діють на декоративно-захисні покриття будівельних конструкцій. Щорічно їх кількість збільшується на 200-1000 нових речовин.

Аналіз причин крупних аварій, супроводжуваних викидом (витоком) сильнодіючих отруйних речовин (СДОР), показує, що на сьогодні не можна виключити можливість виникнення аварій, що призводять до ураження виробничого персоналу, населення, а також сил і засобів, що знаходяться в районі функціонування хімічно небезпечних об'єктів. Так, в