

УДК 662.2:614.84

DOI: <https://doi.org/10.37657/vniipo.avpb.2026.56.57.001>

EDN: <https://elibrary.ru/dlesbs>

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ВСПЫШКИ ПРОСТЫХ СМЕСЕВЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ ПРИ ПОВЫШЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ

Леонид Петрович Вогман, Александр Валерьевич Ильичев, Дмитрий Вадимович Долгих, Александр Владимирович Зуйков

Всероссийский ордена “Знак Почета” научно-исследовательский институт противопожарной обороны Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий (ФГБУ ВНИИПО МЧС России), г. Балашиха, Московская область, Россия.

Аннотация. В работе экспериментально показано, что по мере повышения температуры смесевых взаимнорастворимых углеводородных топлив (нераагирующих между собой) благодаря изменению парциальных давлений насыщенных паров компонентов при интенсификации испарения и в условиях одновременного повышения плотности жидкой фазы, дифференциации парциальных давлений насыщенных паров компонентов топлив изменяется состав смесевого топлива, а, следовательно, происходит рост значений температуры кипения и температуры вспышки соответственно. Полученные в работе зависимости состава паров смесевых топлив от температуры вспышки могут учитываться при разработке планов предотвращения и ликвидации аварий в случае их проливов и (или) пожаров.

Ключевые слова: смесевые (многокомпонентные) горючие жидкости, давление насыщенных паров, температура кипения, температура вспышки, зависимость

Для цитирования: Экспериментальные исследования изменения температуры вспышки простых смесевых углеводородных топлив при повышении температуры / Л.П. Вогман, А.В. Ильичев, Д.В. Долгих, А.В. Зуйков // Актуальные вопросы пожарной безопасности. 2026. № 3 (29). С. 7–13. DOI 10.37657/vniipo.avpb.2026.56.57.001. EDN DLESBS.

EXPERIMENTAL AND ANALYTICAL STUDIES OF CHANGES IN THE FLASH POINT OF SIMPLE BLENDED HYDROCARBON FUELS WITH INCREASING TEMPERATURE

Leonid P. Vogman, Alexandr V. Ilyichev, Dmitry V. Dolgikh, Alexandr V. Zuykov

All-Russian Research Institute for Fire Protection (VNIIPO), the Ministry of the Russian Federation for Civil Defence, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters (EMERCOM of Russia), Balashikha, Moscow region, Russia.

Abstract. The work experimentally shows that as the temperature of mixed mutually soluble hydrocarbon fuels (which do not react with each other) increases the composition of the mixed fuel changes due to the variation of the partial pressures of the saturated vapors of the components during the intensification of evaporation and the simultaneous increase in the density of the liquid phase. As a result, the boiling point and flash point increase. The dependence of the composition of blended

fuel vapors on the flash point can be taken into account when developing plans for preventing and eliminating accidents in the event of spills and (or) fires.

Keywords: mixed (multi-component) combustible liquids, saturated vapor pressure, boiling point, flash point, dependence

For citation: Vogman L.P., Ilyichev A.V., Dolgikh D.V., Zuykov A.V. Experimental and analytical studies of changes in the flash point of simple blended hydrocarbon fuels with increasing temperature. Aktual'nye voprosy pozharnoi bezopasnosti – Current Fire Safety Issues, 2026, no. 3, pp. 7-13. (InRuss.). DOI 10.37657/vniipo.avpb.2026.56.57.001. EDN DLESBS.

1. Введение

1.1. Общие положения

В технологических процессах промышленных предприятий используется большое количество легковоспламеняющихся жидкостей (ЛВЖ) и горючих жидкостей (ГЖ), в том числе их растворы (смеси), пары которых способны образовывать взрывоопасную среду (в работах Д.И. Менделеева и его современников растворы из углеводородов и подобные им системы называли не растворами, а смесями). Далее в работе мы будем говорить о смесях горючих жидкостей. Важнейшей характеристикой смеси является ее состав. Углеводородные смесевые (многокомпонентные) горючие жидкости широко используются в технике в качестве разбавителей, растворителей, моющих средств, лакокрасочных продуктов, а также топлив. Процесс смешения жидкостей представляет собой не просто распределение молекул или ионов одного вещества среди молекул и ионов другого. Он часто связан с различным взаимодействием химического и физического характера между жидкостями и определяет смесь как в качественном отношении (из каких компонентов состоит смесь), так и в количественном (в каких относительных количествах тот или иной компонент содержится в смеси). Состав смесей выражается, как правило, в массовых долях или процентах компонентов, а паров – в объемных долях или процентах компонентов.

При растворении одной жидкости в другой без значительного химического взаимодействия, например, при взаимном растворении двух близких между собой углеводородов, для перехода молекул в смежную фазу почти не требуется затраты энергии. В этом случае для достижения полного смешения компонентов достаточно теплового движения (энтропийный эффект).

В отношении взаимной растворимости жидкостей часто является применимым эмпирическое правило «подобное растворяет подобное». Вещества, близкие между собой по составу, строению, величине молекул, хорошо растворимы друг в друге. Например, углеводороды хорошо растворимы в углеводородах [1].

1.2. Краткая характеристика температуры вспышки

Физические свойства углеводородных горючих жидкостей зависят от структуры и молярной массы и могут быть однозначно охарактеризованы температурой кипения [1]. Основным химическим свойством, определяющим в том числе и эксплуатационные показатели, является их способность к окислению и термическому разложению, что характеризует стабильность, взаимодействие с конструкционными материалами (коррозионная активность) и другими веществами.

Температура вспышки $t_{всп}$ относится к числу наиболее важных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов. Ее значение учитывается при классификации жидкостей по уровню пожаровзрывоопасности (ГОСТ 12.044.2016

«Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения»); при определении категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности (СП 12.13130.2009 «Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности»); при классификации пожароопасных и взрывоопасных зон (ПУЭ-2002 «Правила устройства электроустановок»); при разработке мероприятий по обеспечению пожаровзрывобезопасности объектов защиты (ГОСТ Р 12.3.047.2012 «Пожарная безопасность технологических процессов. Общие требования. Методы контроля»).

Температура вспышки – самая низкая температура жидкого горючего вещества или материала, при которой в условиях специальных испытаний над его поверхностью образуются пары или газы, способные воспламеняться от источника зажигания, когда скорость их образования еще недостаточна для устойчивого горения. Если речь идет о смесевых горючих жидкостях, то температура вспышки является интегральным (суммарно парциальных давлений насыщенных паров компонентов смеси) показателем давления насыщенных паров смеси всех компонентов, входящих в их состав, при достижении этой температуры. Как правило, значение температуры вспышки при прочих равных или близких физико-химических свойствах компонентов горючих жидкостей, не взаимодействующих друг с другом (плотность, вязкость, содержание в массовых долях, взаимная растворимость, парциальное давление, теплота сгорания) лимитируется минимальным значением компонента, имеющего наименее низкое значение этого показателя.

1.3. Общие закономерности изменения физико-химических свойств жидких растворов (смесей) углеводородов при повышении температуры

Особенность испарения смесей жидкостей различной летучести – постоянное изменение мольной доли компонентов в жидкой фазе, от которой зависит давление насыщенных паров.

Зависимость состава пара от состава смеси горючих жидкостей и общего давления характеризуется законами Д.П. Коновалова [1]:

повышение относительного содержания данного компонента в жидкой фазе всегда вызывает увеличение относительного его содержания в парах;

в двойной системе пар, по сравнению с находящейся с ним в равновесии жидкостью, относительно богаче тем из компонентов, прибавление которого к системе повышает общее давление пара, т. е. понижает температуру кипения смеси при данном давлении;

точки максимума и минимума на кривой общего давления пара отвечают смесям, состав которых одинаков с составом равновесного с ним пара.

Когда компоненты смеси близки между собой по составу и строению молекул, то сила взаимного притяжения молекул компонентов примерно одинакова. В таких простых системах давление насыщенного пара каждого из компонентов над смесью прямо пропорционально относительному (парциальному) содержанию его молекул в смеси. При этом давление насыщенного пара не зависит от количества взятой жидкости, от количества пара и от наличия и концентрации воздуха или другого газа, инертного по отношению к данному пару.

При повышении температуры кинетическая энергия молекул возрастает и, следовательно, большая часть молекул будет обладать энергией, достаточной для перехода в пар. К тому же вследствие происходящего при этом расширения

жидкости, взаимное притяжение молекул будет ослабевать, а теплота испарения уменьшаться. Так как эти оба фактора действуют в одном направлении, то число молекул, отрывающихся с поверхности жидкости в единицу времени при ее испарении, будет увеличиваться, а равновесие пара с жидкостью будет достигнуто только при более высоких концентрациях пара. Иначе говоря, с повышением температуры давление насыщенного пара должно увеличиваться.

Общая теплота испарения жидкости складывается из двух составляющих: энергия, затрачиваемая на преодоление сил межмолекулярного притяжения, включая внутреннюю теплоту испарения, и энергия, расходуемая на преодоление внешнего давления при парообразовании (внешняя теплота испарения). Внешняя теплота всегда меньше внутренней [1]. Молекулам жидкости, обладающим большей теплотой испарения, приходится преодолевать больший энергетический барьер. Вследствие этого процесс испарения затрудняется и паровая фаза такой жидкости должна обладать меньшим давлением насыщенного пара, следовательно, более высокой точкой кипения.

Легко представить: в двухкомпонентной смеси растворимых друг в друге углеводородов, близких между собой по составу и строению молекул, но имеющих различные значения температуры кипения, меньшим давлением насыщенного пара при испарении будет обладать компонент с более высокой температурой кипения. И тогда в паровой фазе будет превалировать легколетучий компонент с более низкой температурой кипения, который и определяет пожароопасность паровой фазы, а в жидкой фазе будет повышаться концентрация труднолетучего компонента с высокой температурой кипения. Отсюда следует заключение: когда один из компонентов смеси имеет более низкое значение температуры кипения, соответственно, более высокое значение давления насыщенных паров (парциального давления) и теплоты сгорания по отношению к значениям других компонентов, температура вспышки смеси будет определяться именно этим компонентом [2]. В любом случае температура вспышки, в том числе и для многокомпонентных смесей горючих жидкостей, находится в зависимости от физико-химических свойств жидкости и, в частности, от ее температуры кипения.

Однако не только различие в парциальных давлениях компонентов влияет на интегральное значение температуры вспышки бинарных и многокомпонентных смесей горючих жидкостей. Как показали исследования [3], существенную роль при определении температуры вспышки смесевых топлив играет соответствие значений парциальных давлений насыщенных паров компонентов закону Рауля (относительное понижение давление насыщенного пара одного из компонентов смеси пропорционально или равно мольной доле другого (других) компонента смеси). Если давление насыщенного пара горючей смеси можно определить по закону Рауля, в предположении, что оно связано с мольной концентрацией компонентов смеси без учета возможного взаимодействия компонентов между собой, то, благодаря правилу аддитивности свойств компонентов смеси со схожими физико-химическими показателями, изменение давления пара при изменении температуры будет соответствовать этому закону. В качестве примеров смесей, для которых можно предположить отклонение от закона Рауля в работах [1, 3], рассмотрены смеси ацетон-бензол и ацетон-хлороформ.

Для первой из них при попадании ацетона (полярная жидкость, для которой характерно образование ассоциированных комплексов) в неполярную среду

(бензол) происходит их распад, что может привести к повышению давления насыщенного пара и, следовательно, к увеличению скорости испарения.

Для второй смеси возможно образование соединений между молекулами компонентов, что приводит к снижению давления насыщенного пара и уменьшению скорости испарения. Действительно, смесь ацетон-хлороформ испаряется медленнее, чем это следует при учете давления насыщенного пара, определенного по закону Рауля.

То же можно сказать и о смеси бензол-этанол. Эти вещества могут взаимодействовать между собой.

Иначе дело обстоит со смесями горючих с близкими свойствами. Например, давление насыщенных паров смеси бензол-толуол с близким строением молекул не имеет отклонений от закона Рауля [1].

Эти положения работы [3] подтверждены результатами расчетов и экспериментов.

Для образования смеси паров горючей жидкости с воздухом, способной гореть (вспыхивать) в закрытом тигле, достаточно, чтобы испарилось 0,1–0,01 % (масс.)

Иначе говоря, $t_{всп}$ весьма чувствительна к примесям легколетучих компонентов. Их содержание в количестве долей процента снижает $t_{всп}$ в закрытом тигле. Это означает, что значение $t_{всп}$ будет показывать завышенные результаты. В многокомпонентных смесях, какими являются углеводороды (нефтепродукты), температура кипения взаимнорастворимых горючих жидкостей повышается по мере испарения пробы. В этом случае и $t_{всп}$ также будет повышаться. То же происходит и при проливах горючих жидкостей: довольно быстрое обеднение легкими фракциями давление насыщенных паров легкокипящего компонента при заданной температуре существенно снижается, а температуры кипения и вспышки смеси, соответственно, повышаются.

Цель работы заключается в исследовании процессов, которые происходят при повышении температуры смесевых взаимнорастворимых, нереагирующих между собой углеводородных топлив, и приводят к изменению их состава, а, следовательно, к изменению значений температуры кипения и температуры вспышки.

2. Экспериментальные исследования по определению $t_{всп}$ в закрытом тигле смесевых углеводородных топлив при повышении температуры в зависимости от количества испарившейся жидкости

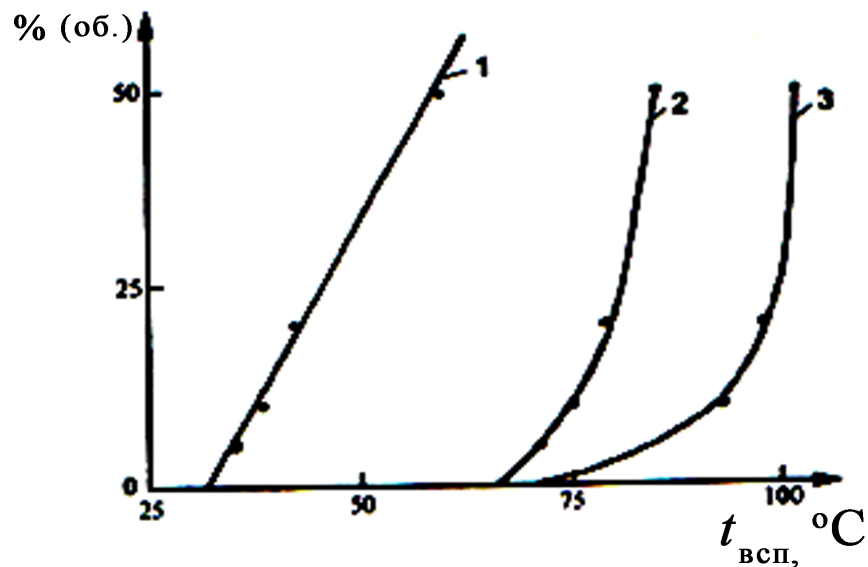
2.1. Методика исследований и экспериментальные результаты

В стандартных условиях (ГОСТ 12.044.2016 «Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения») были проведены экспериментальные исследования по определению $t_{всп}$ в закрытом тигле применяемых на практике смесевых углеводородных топлив (условно названных Т-1, Т-2 и Т-3), в состав которых входят две горючие жидкости с близким строением молекул, но с разным значением давления насыщенных паров компонентов этих топлив.

Результаты исследований приведены в таблице и на рисунке.

Зависимость температуры вспышки смесевых углеводородных топлив от количества испарившейся жидкости

Горючая жидкость	Температура вспышки в закрытом тигле, °C				
	исходного продукта	при количестве испарившейся смеси, % (об.)			
		6	10	20	50
T-1	33	35	38	42	59
T-2	67	71,5	75	79	85
T-3	72	85	92,5	95	101,5



Зависимость температуры вспышки смесевых углеводородных топлив T-1 (кривая 1), T-2 (кривая 2), T-3 (кривая 3) от количества испарившейся жидкости

2.2. Обсуждение результатов исследования

Как видно из таблицы, по мере испарения легколетучих компонентов смеси температура вспышки растет. Данные рисунка наглядно иллюстрируют это наблюдение. Используя зависимости, приведенные на рисунке, для любого количества испарившейся горючей жидкости можно определить $t_{всп}$. И наоборот, задаваясь определенным значением $t_{всп}$, можно установить долю от общего количества испарившейся жидкости, которая может принять участие в образовании взрывоопасного объема паровоздушной смеси. Эти данные позволяют также выявить, при каком содержании испарившейся жидкости данная горючая жидкость перейдет из группы легковоспламеняющихся (ЛВЖ) в группу горючих (ГЖ) жидкостей. Из представленных в таблице и на рисунке результатов испытаний, например, следует, что горючая жидкость T-1 (кривая 1), относящаяся к группе ЛВЖ, после испарения 55 % (об.) перейдет в группу горючих жидкостей. Также можно утверждать, что в случае аварийного пролива горючей жидкости в помещении, включающей компоненты с различной температурой кипения, легколетучие компоненты будут испаряться в первую очередь. При включении аварийной вентиляции во взрывобезопасном исполнении $t_{всп}$ оставшейся жидкости в процессе испарения будет повышаться. С учетом этого факта можно корректировать условия безопасной эвакуации горючей жидкости, например, время ее слива (дренажа) в аварийную емкость и мероприятия, направленные на обеспечение пожарной безопасности технологического процесса. Полученные в данной работе зависимости температур кипения и вспышки могут быть характерными и

для других смесевых горючих жидкостей. Они могут учитываться при разработке планов предотвращения и ликвидации аварий при их проливах и пожарах.

Заключение

Проведены экспериментальные исследования по определению $t_{всп}$ в закрытом тигле реальных смесевых углеводородных топлив, в состав которых входят две горючие жидкости с близким строением молекул, но с разным парциальным давлением насыщенных паров компонентов этих топлив. Как следует из экспериментальных данных, по мере испарения легколетучих компонентов смеси температура вспышки растет. Например, в случае аварийного пролива горючей жидкости в помещении, включающей компоненты с различной температурой кипения, легколетучие компоненты будут испаряться в первую очередь. Задаваясь определенным значением $t_{всп}$, полученным в экспериментах, можно установить долю от общего количества испарившейся жидкости, которая может принять участие в образовании взрывоопасного объема паровоздушной смеси.

Полученные в данной работе зависимости могут быть характерными и для других смесевых горючих жидкостей. Их следует учитывать при разработке планов предотвращения и ликвидации аварий при проливах и пожарах смесевых топлив.

Список литературы

1. Киреев В.А. Курс физической химии. Москва: Изд-во «Химия». 1975. 776 с.
2. Земский Г.Т., Зуйков В.А. Особенности категорирования помещений с наличием жидких смесевых композиций // Пожарная безопасность. 2012. № 1. С. 49–66.
3. Акинин Н.И., Мельников Н.О. Экспериментальные и расчетные значения температуры вспышки смесей растворителей, применяемых в промышленности // Безопасность труда в промышленности. 2020. № 12. С. 12–18.

**Статья поступила в редакцию 18.05.2026;
одобрена после рецензирования 19.06.2026;
принята к публикации 20.07.2026.**

Вогман Леонид Петрович – доктор технических наук, главный научный сотрудник. E-mail: 3.5.2@vniipo.ru; **Ильичев Александр Валерьевич** – начальник отдела; **Долгих Дмитрий Вадимович** – начальник сектора; **Зуйков Александр Владимирович** – старший научный сотрудник.

Всероссийский ордена “Знак Почета” научно-исследовательский институт противопожарной обороны Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий (ФГБУ ВНИИПО МЧС России), г. Балашиха, Московская область, Россия.

Leonid P. Vogman – Doctor of Technical Sciences, Main Researcher. E-mail: 3.5.2@vniipo.ru; **Alexandr V. Ilyichev** – Head of Department; **Dmitry V. Dolgikh** – Chief of Sector; **Alexandr V. Zuykov** – Senior Researcher.

All-Russian Research Institute for Fire Protection (VNIIPO), the Ministry of the Russian Federation for Civil Defence, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters (EMERCOM of Russia), Balashikha, Moscow region, Russia.