

*А.И. Шепелева, канд. хим. наук, преподаватель, АГЗУ*

*Д.Г. Трегубов, канд. техн. наук, преподаватель, АГЗУ*

*Е.В. Тарахно, канд. техн. наук, доцент, АГЗУ*

*К.В. Жерноклев канд. хим. наук, старший преподаватель, АГЗУ*

## **ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТИ КЕТОНОВ И АЛЬДЕГИДОВ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА**

(представлено д-ром техн. наук А.С. Беликовым)

Показана линейная зависимость между температурой вспышки, температурными пределами распространения пламени и молекулярной массой, температурой кипения алкилкетонов и альдегидов, что позволяет расчетным путем определять параметры их пожарной опасности в случае отсутствия экспериментальных данных. Для молекулярной массы такая зависимость установлена впервые.

**Постановка проблемы.** Для обеспечения пожарной безопасности современных производств необходимы данные о показателях пожаровзрывоопасности веществ и материалов, которые определяются в соответствии с [1 - 4]. Интенсификация процессов производства в различных областях промышленности привела к использованию легковоспламеняющихся и горючих веществ, в том числе кетонов и альдегидов, для которых экспериментально не определены параметры пожарной опасности. В то же время они находят широкое применение в различных технологиях, таких как производство пластмасс, композиционных материалов, лаков и др. Это вызвало необходимость использования расчетных методов определения данных величин.

**Анализ существующих публикаций.** Для большинства используемых в промышленности кетонов и альдегидов экспериментально определены температуры вспышки  $t_{всп}$ , концентрационные пределы распространения пламени (верхний и нижний  $\varphi_{н(в)}$ ) и температурные зависимости давления насыщенного пара в полулогарифмическом виде [5].

Для кетонов в литературе [5] представлены значения концентрационных пределов  $\varphi_{н(в)}$ , нижнего температурного предела распространения пламени  $t_{н}$ , а для некоторых и верхнего –  $t_{в}$ , приведены расчетные значения  $t_{всп}$ , исходя из значений их температур кипения. Для большинства альдегидов в литературе приведены только значения  $\varphi_{н}$  и  $t_{н}$ . Практически отсутствуют сведения о  $\varphi_{в}$ ,  $t_{в}$  и взаимосвязи параметров пожарной опасности с их физико-химическими свойствами. Для некоторых альдегидов и кетонов в литературе [5] приведены расчетные, а не экспериментальные значения  $t_{н(в)}$ . В связи с этим затрудняется

оценка пожарной опасности указанных классов веществ. Однако, методики определения данных параметров имеются [1 - 4].

**Постановка задачи и ее решение.** В работе поставлена задача определить взаимосвязь параметров пожарной опасности альдегидов и кетонов с их физико-химическими характеристиками, а именно, молекулярной массой  $\mu$  и температурой кипения  $t_{\text{кип}}$ . Были рассчитаны  $t_{\text{н(в)}}$  некоторых алкилкетонов и большинства алкилальдегидов, исходя из зависимости давления их насыщенного пара от температуры и значений  $\varphi_{\text{н(в)}}$  (см табл.1.). В связи с отсутствием данных в литературе для некоторых альдегидов и кетонов рассчитаны  $\varphi_{\text{н(в)}}$ , исходя из стехиометрических коэффициентов уравнения горения и параметров  $a$  и  $b$  аппроксимационного уравнения [1,2]:

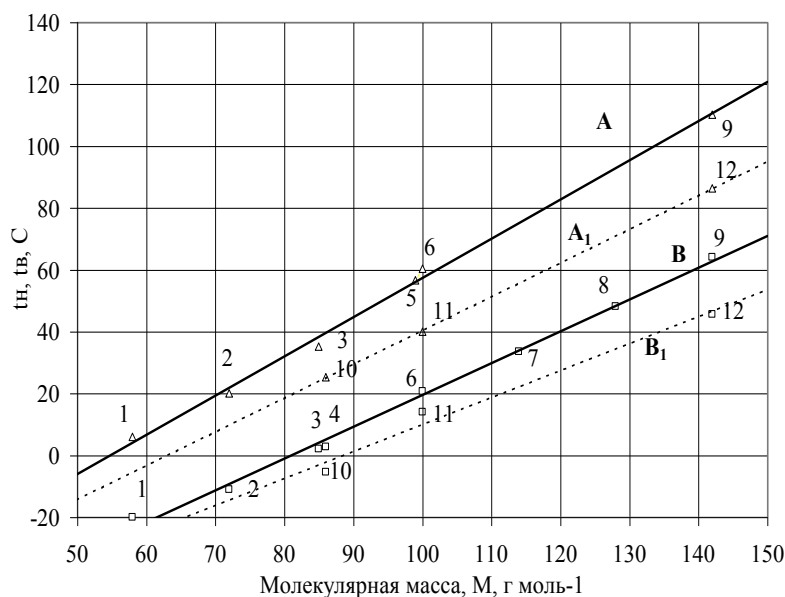
$$\varphi_{\text{н(в)}} = \frac{100}{a \cdot \beta + b}, \quad (1)$$

а на их основе  $t_{\text{н(в)}}$  по температурной зависимости давления насыщенного пара.

**Таблица 1. Рассчитанные значения  $\varphi_{\text{в}}$  и  $t_{\text{н(в)}}$  для альдегидов и кетонов**

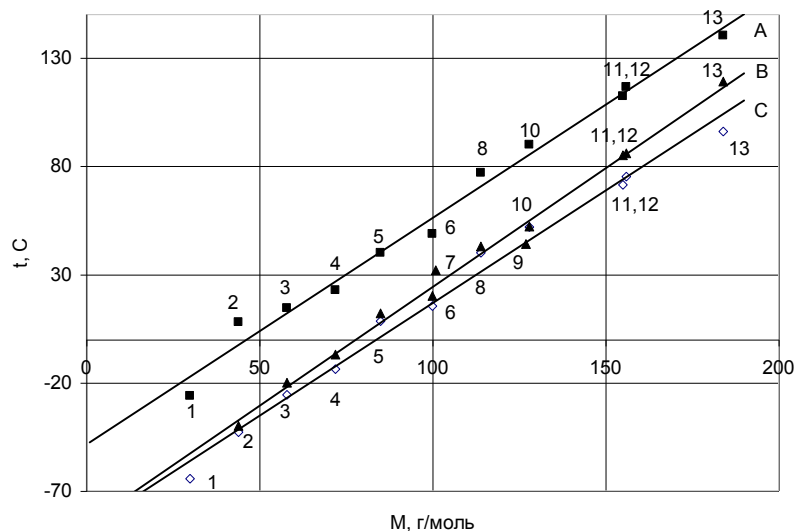
Название вещества	Формулы	$\varphi_{\text{в}}$	$t_{\text{н}}$	$t_{\text{в}}$
Альдегиды: Метаналь	$\text{CH}_2\text{O}$		-64,4	-26,1
Пропаналь	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$		-25,7	14,4
Бутаналь	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$		13,8	22,6
Пентаналь	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	8,76	7,8	40,0
Октаналь	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	6,5	5,8	90,0
Деканаль	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$	5,6	75,1	116,6
Додеканаль	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$	5,0	96,1	140,4
Изобутираль	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	11,0	-33,9	-10,9
3-метилбутаналь	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	8,76	-0,3	30,7
2-метилпентаналь	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	7,64	15,35	48,8
Изодекальдегид	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$	5,65	71,3	112,4
Кетоны: 2-пентанон	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	8,1	2,14	35,07
3-пентанон	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	8,76	2,82	35,63
2-метил-3-бутанон	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$		-3,57	27,55
3-гексанон	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$		20,65	56,54
2-гексанон	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$		25,8	59,2
3-гептанон	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$	7,0		
4-гептанон	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$	7,0	33,54	69,54
2-октанон	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	6,5	48,11	94,24
2-нонанон	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$		64,12	110,2
2,6-диметил-4-гептанон	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$		45,64	86,30

Используя литературные данные [5], а также полученные расчетные значения, мы провели регрессионный анализ [6] с целью установления взаимосвязи  $t_{н(в)}$  алкилальдегидов, алкилкетонов с их температурой кипения и молекулярной массой, а также температуры вспышки в открытом тигле с молекулярной массой (см. табл.2., рис.1,2.).



**Рис.1. Зависимость температурных пределов распространения пламени от молекулярной массы алкилкетонов (A, A<sub>1</sub> – t<sub>в</sub>, B, B<sub>1</sub> - t<sub>н</sub>).**

1 - 2-порпанон, 2 – 2-бутанон, 3 – 2-пентанон , 4 – 3-пентенон, 5 – 3-гексанон,  
6 – 2-гексанон , 7 – 2-гептанон, 8 – 2-октанон, 9 – 2-нонанон,  
10 – 2-метил-3-бутанон, 11 – 4-метил-2-пентанон , 12 -2,6-диметил-4-гептанон.



**Рис.2. Зависимость  $t_{н(в)}$  и температуры вспышки от молекулярной массы альдегидов (прямая A - t<sub>в</sub>, прямая B – t<sub>всп</sub>, прямая C – t<sub>н</sub>).**

1 – метаналь, 2 – этаналь, 3 – пропаналь, 4 – бутаналь, 5 - пентаналь,  
6 – 2-метилпентаналь, 7 – гексаналь, 8 – гептаналь, 9 – 2-этилбутаналь,  
10 – октаналь, 11 – 2-метилнонаналь, 12 – деканаль, 13 – додеканаль

В результате такого анализа для всех указанных параметров альдегидов и кетонов были установлены линейные корреляционные зависимости вида:

$$t_x = a + bx, \quad (2)$$

где  $t_x$  – температура вспышки или нижний и верхний температурный предел распространения пламени, °С;  $x$  – температура кипения,  $t_{\text{кип}}$ , °С или молекулярная масса  $\mu$ , г моль<sup>-1</sup>, соответственно

**Таблица 2 – Данные регрессионного анализа взаимосвязи параметров пожаровзрывоопасности алкилкетонов и альдегидов с их физическими характеристиками.**

№ п/п	Зависимость	Коэффициенты корреляции	Число точек	Значения <b>a</b> и <b>b</b> при P = 0,95	
				<b>a</b>	<b>b</b>
	<b>Кетоны</b>				
1	$t_{\text{всп}} = f(\mu)$	0,969	12	-38,24±18,20	0,927±0,154
2	$t_{\text{н}} = f(t_{\text{кип}})$	0,995	13	-59,57±5,47	0,664±0,138
3	$t_{\text{в}} = f(t_{\text{кип}})$	0,957	9	-40,58±6,52	0,769±0,210
4	$t_{\text{н}} = f(\mu)$	0,997	8	-84,59±7,91	1,030±0,078
5	$t_{\text{в}} = f(\mu)$	0,997	6	-69,84±12,54	1,265±0,460
	<b>Альдегиды</b>				
1	$t_{\text{всп}} = f(\mu)$	0,995	11	-85,578	1,097
2	$t_{\text{н}} = f(t_{\text{кип}})$	0,994	11	-60,150	0,655
3	$t_{\text{в}} = f(t_{\text{кип}})$	0,987	11	-17,185	0,621
4	$t_{\text{н}} = f(\mu)$	0,995	11	-87,370	1,041
5	$t_{\text{в}} = f(\mu)$	0,994	11	-48,630	1,047

Однако, для кетонов в случае зависимости  $t_{\text{н(в)}}$  от температуры кипения коэффициент корреляции несколько ниже чем для зависимостей  $t_{\text{н(в)}}$  от молекулярной массы. Для зависимостей  $t_{\text{н(в)}}$  от  $t_{\text{кип}}$  на общую прямую ложатся все точки для кетонов как нормального, так и изостроения, а также для циклогексанона. Для зависимостей же  $t_{\text{н(в)}}$  и  $t_{\text{всп}}$  от молекулярной массы (рис 1) точки, соответствующие кетонам изостроения, расположены несколько ниже прямых, рассчитанных для н-алкилкетонов. В свою очередь, для изоалкилкетонов наблюдается линейная зависимость  $t_{\text{н(в)}}$  от  $\mu$  (пунктирные линии на рис.1). Отношение угловых коэффициентов прямых для изоалкилкетонов и н-алкилкетонов одинаковы и равны 0,855, а значения параметра **a** близки. Это позволяет ввести в уравнение (2)  $t_{\text{н(в)}}$  от  $\mu$  для н-алкилкетонов поправочный коэффициент  $K = 0,855$  у параметра **b** и получить уравнения для изоалкилкетонов в следующем виде:

$$t_{n(b)} = a + 0,855b \cdot \mu, \quad (3)$$

и рассчитывать  $t_{n(b)}$  изоалкилкетонов с высоким коэффициентом корреляции (0,997).

В табл. 1 для альдегидов приведены данные общих зависимостей, включающих альдегиды как н-, так и изо-строения. (рис.2.) Расчеты показали, что для альдегидов изостроения угол наклона зависимости (параметр **b**) выше, чем для н-альдегидов, поэтому общая зависимость включающая как изо-, так и н- альдегиды, имеют несколько более высокие значения параметров **b**, чем для таких же зависимостей н-альдегидов. С уменьшением молекулярной массы различия в значениях для н- и изоальдегидов возрастают. Они наиболее выражены для низших членов гомологического ряда. Отношения углов наклона **b**-изо/**b**-н строения и **b**-изо/**b**-общего строения рассматриваемых зависимостей показаны в табл.3.

**Таблица 3. Значения отношений тангенса угла наклона для изученных корреляционных зависимостей**

Параметры	Зависимост ь	$t_{всп}$	$t_n$	$t_b$
<b>b</b> -изо/ <b>b</b> -н	$f(t_{кип})$	1,066	1,19	1,40
	$f(\mu)$	1,086	1,2981	1,11
<b>b</b> -изо/ <b>b</b> -общ	$f(t_{кип})$	1,049	1,17	1,096
	$f(\mu)$	1,096	1,30	1,12
<b>b</b> -н/ <b>b</b> -общ	$f(t_{кип})$	0,984	0,977	0,95
	$f(\mu)$	1,009	1,068	1,004

Из таблицы видно, что для двух рядов зависимостей  $t_x = f(t_{кип})$ ,  $t_x = f(M)$  для всех значений  $t_x$  ( $t_n$ ,  $t_b$ ,  $t_{всп}$ ) эти отношения имеют тенденцию изменяться параллельно. В общем случае эти отношения близки к единице, это означает, что для расчетов параметров пожаро-взрывоопасности можно использовать общие зависимости для альдегидов нормального и изо- строения.

**Выводы.** Проведенный регрессионный анализ показал наличие линейной зависимости температурных пределов распространения пламени и температуры вспышки алкилальдегидов и алкилкетонов от их молекулярной массы и температуры кипения с высоким коэффициентом корреляции.

Высокий коэффициент корреляции позволяет рассчитывать вишеназванные параметры пожарной опасности алкилальдегидов и алкилкетонов как нормального так и изостроения, исходя из их молекулярной массы и температуры кипения с высокой

---

---

достоверностью.

Впервые была обнаружена линейная зависимость параметров пожарной опасности от молекулярной массы алкилальдегидов и алкилкетонов нормального так и изо- строения с высоким коэффициентом корреляции, что позволяет определять данные параметры баз проведения эксперимента.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 12.1.044-89. «Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения».
2. Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов: Руководство, - М.: ВНИИПО, 2002. – 77 с.
3. Пожарная безопасность. Взрывобезопасность. Справ. издан. /А.Н. Баратов, Е.Н. Иванов, А.Я. Корольченко и др. –М.; Химия, 1987, 272 с.
4. Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ -М., Химия, 1979, 424 с.
5. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справ. изд.: в 2-х книгах / А.Н. Баратов, А.Я. Корольченко, Г.Н. Кравчук и др. – М: Химия. – 1990.
6. К.Дорфель. Статистика в аналитической химии / Пер. с нем. –М: Мир. – 1969.

Статья поступила в редакцию 15.03 2004 г.