

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

Д.Г. Трезубов, 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 μ и температурой кипения $t_{\text{кип}}$. Были рассчитаны $\varphi_{\text{н(в)}}$ 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	CH_2O		-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.).

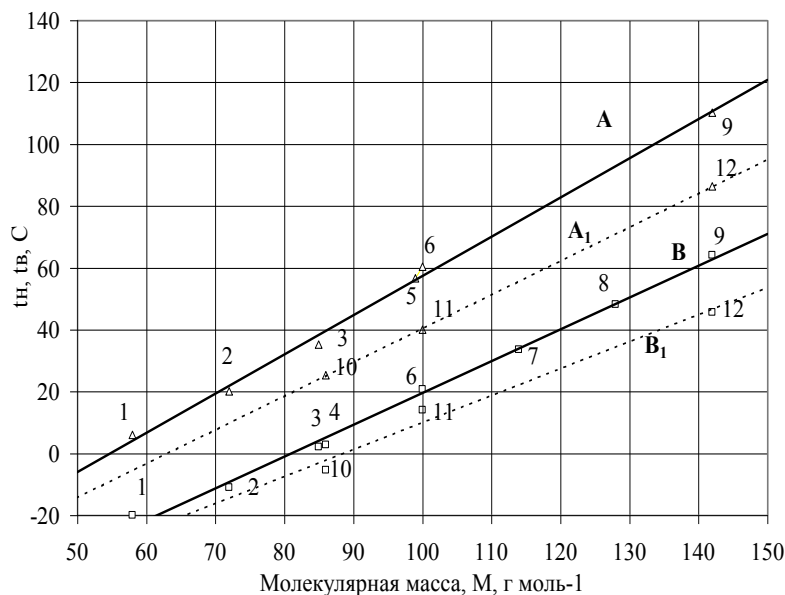


Рис.1. Зависимость температурных пределов распространения пламени от молекулярной массы алкилкетонов (A, A₁ – t_в, B, B₁ – t_н).

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.

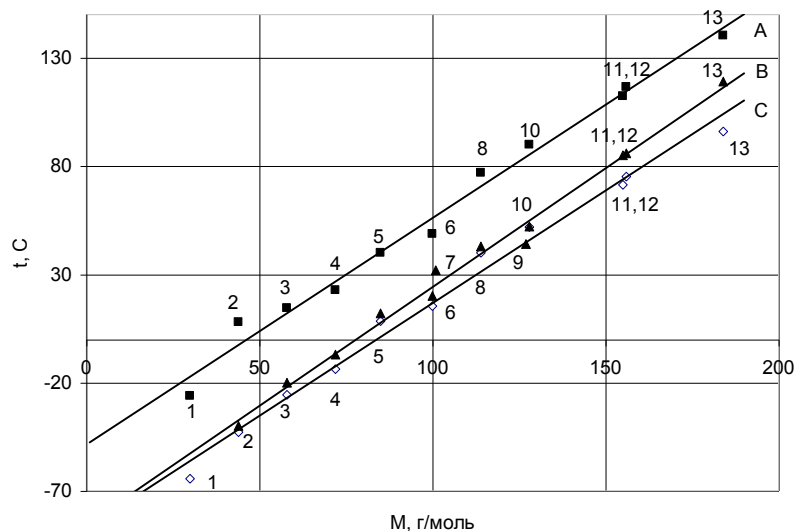


Рис.2. Зависимость $t_{н(в)}$ и температуры вспышки от молекулярной массы альдегидов (прямая A – t_в, прямая B – t_{всп}, прямая C – t_н).

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 μ , г моль⁻¹, соответственно

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

№ п/п	Зависимость	Коэффициенты корреляции	Число точек	Значения a и b при P = 0,95	
				a	b
	Кетоны				
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
	Альдегиды				
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 μ (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 μ 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 -изо/ b -н	$f(t_{кип})$	1,066	1,19	1,40
	$f(\mu)$	1,086	1,2981	1,11
b -изо/ b -общ	$f(t_{кип})$	1,049	1,17	1,096
	$f(\mu)$	1,096	1,30	1,12
b -н/ 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.