

## **РОЗРАХУНОК ТЕМПЕРАТУРИ САМОСПАЛАХУВАННЯ СКЛАДНИХ ЕФІРІВ**

Д.Г.ТРЕГУБОВ, к.т.н., С.В.ПАНОВ

*Академія цивільного захисту України*

Температура самоспалахування ( $t_{cc}$ ) є одним з найбільш важливих показників пожежовибухонебезпеки сумішей горючих речовин (газів, пар, пилів) з повітрям . Однак для розрахунку цього показника не існує простої комплексної методики визначення. Так,  $t_{cc}$  ефірів розраховують за формулами для окремих гомологічних рядів, а саме – формиатів, ацетатів та пропіонатів, див. табл.1, як перерахунок  $t_{cc}$  алкану карбонового радикалу молекули [1]:

$$t_{cc} = a \cdot t_{cc}^{алк} + b,$$

де  $t_{cc}^{алк}$  -  $t_{cc}$  алкану карбонового радикалу молекули. Дані лінійної кореляції для ефірів за даною формулою наведені в таблиці 1.

**Таблиця 1. Розрахунок коефіцієнтів кореляції для  $t_{cc}$  ефірів за гомологічними рядами\***

Гомологічний ряд	Коефіцієнти розрахункової формули		Коефіцієнт кореляції	Коефіцієнт кореляції для усіх складних ефірів нормальної будови
	a	b		
Форміати	0,7719	81,5	0,9288**	0,8526
Ацетати	0,7909	52,0	0,9955	0,8526
Пропіонати	0,7556	91,3	0,9867	0,8526

\* - значення  $t_{cc}$  ефірів та  $t_{cc}^{алк}$  взяті за довідником [2];

\*\* - без бутилформіату (розрахункова  $t_{cc} = 394,1$  °C, за довідником [2]  $t_{cc} = 285$  °C)  $R = 0,9762$ .

При спробі розрахувати за одними коефіцієнтами одного гомологічного ряду інші гомологічні ряди складних ефірів отримуємо значне зниження коефіцієнту кореляції, найбільший з них – при розрахунку за пропіонатами – 0,8526.

З метою отримання більш універсальної залежності був проведений аналіз взаємозв'язку  $t_{cc}$  складних ефірів з будовою молекули. Було проаналізовано 28 сполук за гомологічними рядами форміатів, ацетатів пропіонатів, бутиратів та декілька сполук інших гомологічних рядів.

Аналіз показав, що, відповідно до будови молекули складних ефірів, можна виділити складові, що впливають на  $t_{cc}$ :  $C_nH_{2n+1}-$ ;  $C_nH_{2n-1}O-$ ;  $>C=O$ .

Відповідно до них обираються  $t_{cc}$  для складових ефіру: за алканами, спиртами відповідної довжини та для CO. Але виявилось, що алкан-група та спиртова група мають різний внесок в  $t_{cc}$  ефіру. Для розрахунку середньої довжини молекули була прийнята схема, відповідно до якої базою розрахунку прийнята структура метилформіату:



де 1, 2, 3 – ланцюги метилформіату, довжина кожного прийнята  $l = 2$ ; ланцюги "1" і "2" враховують наявність зв'язків "C-O", ланцюг "3" - "C=O";

$R_1$  – карбоновий радикал, довжина якого дорівнює кількості атомів "C" + 1;

$R_2$  – карбоновий радикал в ацетатних і більш довгих групах, до валеріату включно, його довжина приймається рівною  $l = 2$ ;

$R_3$  – карбоновий радикал в гексаноатах та більш довгих групах, його довжина приймається за половинною кількістю карбону в ньому; радикали  $R_2$  та  $R_3$  разом враховуються як одна складова молекули.

Розрахункова еквівалентна довжина молекули приймається як середня довжина її складових за вище означеною методикою. Так, розрахункова довжина пропілгептаноату буде дорівнювати:

$$l_{\text{екв}} = \frac{(R_1 + 1) + 2 + 2 + 2 + (R_2 + R_3/2)}{5} = \frac{3 + 2 + 2 + 2 + (2 + (7-5)/2)}{5} = 2,4;$$

$$\text{пропілвалеріату: } l_{\text{екв}} = \frac{(R_1 + 1) + 2 + 2 + 2 + R_2}{5} = \frac{3 + 2 + 2 + 2 + 2}{5} = 2,2;$$

$$\text{метилвалеріату: } l_{\text{екв}} = \frac{2 + 2 + 2 + R_2}{4} = \frac{2 + 2 + 2 + 2}{4} = 2;$$

Розрахунок  $t_{\text{cc}}$  ефіру проводиться за  $t_{\text{cc}}$  складових ефіру – алкану, спирту та СО – за формулою:  $t_{\text{cc}} = (t_{\text{cc}}^{\text{алк}} + t_{\text{cc}}^{\text{сп}} + t_{\text{cc}}^{\text{СО}}) \cdot 0,6/l_{\text{екв}}$ .

Розрахункова  $t_{\text{cc}}$  метилвалеріату ( $t_{\text{cc}}$  метану – 537 °С, амілового спирту – 300 °С, СО – 610 °С [2]):

$$t_{\text{cc}} = (537 + 300 + 610) \cdot 0,6/2 = 434,1 \text{ °С (за довідником – 420 °С [2])}.$$

Розрахункова  $t_{\text{cc}}$  пропілвалеріату ( $t_{\text{cc}}$  пропану – 470 °С, амілового спирту – 300 °С, СО – 610 °С [2]):

$$t_{\text{cc}} = (470 + 300 + 610) \cdot 0,6/2,2 = 376,36 \text{ °С (за довідником – 370 °С [2])}.$$

Коефіцієнт кореляції при розрахунку  $t_{\text{cc}}$  усіх складних ефірів нормальної будови за загальною формулою складає 0,9684, без врахування бутилформіату (розрахункова  $t_{\text{cc}} = 349,2$  °С, за довідником [2]  $t_{\text{cc}} = 285$  °С) –  $R = 0,9762$ . Наведені дані показують, що запропонована методика розрахунку  $t_{\text{cc}}$  складних ефірів нормальної будови досить точно відбиває їх реальні властивості.

Спроби створити формулу, яка не враховує групу С=О показали, що похибка розрахунку значно збільшується. Можна сказати, що ця група стабілізує  $T_{\text{cc}}$  речовини.

#### ЛІТЕРАТУРА:

1. Корольченко А.Я. Расчет пожаровзрывоопасности веществ и материалов, II // Пожаровзрывоопасность. № 1. 2003. с. 24 - 39.
2. Баратов А.Н., Иванов Е.Н., Корольченко А.Я и др. Пожарная безопасность. Взрывобезопасность. Справочник., М.: Химия 1987. –272с.