

горіння суміші «етанол+морфолін» флегматизатором складу $N_2 - 96\%$ та $O_2 - 4\%$), отримано значення флегматизуючої концентрації $56,2\%$; за формулою (2) – $56,4\%$; за формулою (3) – $56,02\%$; за формулою (4) – $56,02\%$.

ЛІТЕРАТУРА

1. Откідач Д.М. Флегматизація горючих газових середовищ / Д.М.Откідач, Ю.В.Цапко, К.І.Соколенко. - К: Пожінфтехніка. - 2005. - 196 с.

УДК 614.841

Д.Г. Трезубов, к.т.н., доцент, НУЦЗУ
О.В. Тарахно, к.т.н., доцент, начальник кафедри, НУЦЗУ

РОЗРАХУНОК ТЕМПЕРАТУРИ САМОСПАЛАХУВАННЯ СПИРТІВ НОРМАЛЬНОЇ ТА ІЗОМЕРНОЇ БУДОВИ

Спирти використовуються у хімічній, парфумерній, фармацевтичній, харчовій та радіоелектронній промисловості. Процес самоспалахування може бути першопрчиною виникнення горіння на таких виробництвах при аварійному витіканні рідини за умови контакту пароповітряної суміші з нагрітою до критичної температури поверхні.

Критичним параметром небезпеки запалювання речовин є температура самоспалахування (t_{cc}). Цей параметр для алкан-похідних розраховують за методиками: апроксимація t_{cc} від середньої довжини молекули ($l_{сер}$) за формулами Монахова В.Т.; за гомологічними класами; за таблицею [3, 4]; на підставі розрахунку довжини головного карбонового ланцюга молекули спирту [1]. Ці методики прогнозують t_{cc} спиртів нормальної та ізомерної будови (в тому числі багатоатомних) з низьким коефіцієнтом кореляції близьким до 0,9.

У порівнянні з алканами, наявність групи ОН змінює перерозподіл електронної щільності за рахунок від'ємного мезомерного та індуктивного ефектів. Довжину молекул спиртів нормальної будови приймають за довжиною гідроксильно-карбонового ланцюга (для діолів – за довжиною карбонового ланцюга). Аналіз даних для t_{cc} спиртів ізомерної будови [1] показав необхідність відходу від розрахунку $l_{сер}$ молекули, що прийнято для метилалканів, оскільки такий розрахунок погано врахує зміну перерозподілу електронних ефектів.

Для різних молекул спиртів кращими виявилися різні підходи до прогнозування t_{cc} : $l_{сер}$ молекули спирту або алкан-радикалу, $l_{сер}$ алкан-

радикалу молекули спирту з врахуванням точки закріплення гідроксильної групи, максимальна або мінімальна довжина гідроксильно-карбонового ланцюга або карбонового ланцюга. Критерієм вибору способу розрахунку довжини ланцюга прийнято відхилення розрахунку від довідникових даних [4] менше 20 °С для спиртів у виборці (62 сполуки).

Найкращими опорними параметрами виявилися $l_{\text{ср}}$ карбонового ланцюга – як врахування позитивного індуктивного ефекту кінцевих метилових груп, а також максимальна довжина гідроксильно-карбонового ланцюга – як врахування від’ємних мезомерного та індуктивного ефектів групи ОН. Тоді еквівалентна довжина молекули спирту розгалуженої будови ($l_{\text{екв}}$) є середнім значенням цих двох параметрів. Але метилові та етилові групи в ізомерних положеннях «1» та «2» додатково зменшують $t_{\text{с}}$ відповідно до формули (1):

$$l_{\text{екв}} = (m_{\text{сп}} + m_{\text{с}})/2 - (3n_{\text{гр}} - 2)/n_{\text{с}} \quad (1)$$

де $m_{\text{сп}}$ – максимальна довжина гідроксильно-карбонового ланцюга (для багатоатомних спиртів – максимальна довжина карбонового ланцюга від групи ОН у боковому положенні);

$m_{\text{сср}}$ – середня довжина карбонового ланцюга молекули спирту, з урахуванням, що карбон, до якого була прикріплена гідроксильна група, теж вважати кінцевою групою молекули (для багатоатомних спиртів – найменша довжина карбонового ланцюга між групами ОН);

$n_{\text{гр}}$ – число метилових груп в положенні «1» або «2» від групи ОН;

$n_{\text{с}}$ – число атомів карбону у молекулі.

Якщо максимальна довжина гідроксильно-карбонового ланцюга молекули дорівнює або є більшою за «5», то $l_{\text{екв}}$ молекули одноатомного спирту ізомерної будови приймають рівною цій довжині; для карбінолів та багатоатомних спиртів – за середнім значенням між найдовшими карбоновим та найменшим гідроксильно-карбоновим ланцюгами (який для багатоатомних спиртів – між групами ОН). Якщо багатоатомний спирт має більш ніж один ізомерний карбоний ланцюг, додатково враховують найдовший карбоний ланцюг такої молекули.

$l_{\text{екв}}$ молекули спирту приймають за найдовшим карбоновим ланцюгом, якщо молекула має гідроксильну та метилову групи у сусідніх положеннях, а також більше ніж «3» атоми карбону в ланцюгу від групи ОН. За відповідної будови молекули ефекти перерозподілу електронної щільності цих груп взаємокомпенсуються і температурно-окислювальна тривкість молекули залишається такою, як у разі відсутності цих груп.

Розрахунок еквівалентної довжини молекули усіх спиртів, карбінолів, діолів за формулою (1) дозволяє розрахувати t_{cc} за раніше запропонованими формулами [2] з коефіцієнтом кореляції 0,99 та середнім відхиленням розрахунку меншим за 7 °С.

ЛІТЕРАТУРА

1. Алексеев С.Г. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. I. Алканола / С.Г. Алексеев та ін. // Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. - М: Пожнаука. Том 19, № 5. - 2010. - с. 23 - 30.
2. Трегубов Д.Г. Узагальнений розрахунок температури самоспалахування деяких класів органічних сполук / Трегубов Д.Г. // Проблемы пожарной безопасности. - Харків: НУГЗУ. - Вип. 35. - 2014. – С. 201-204.
3. Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ / Монахов В.Т. М.: Химия, 1979. – 420 с.
4. Корольченко А.Я., Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения, в 2 частях / Корольченко А.Я., Корольченко Д.А. - М.: Пожнаука. – 2004. – 1448 с.