

Королев Д.С., препод.

Воронежский институт Государственной противопожарной службы МЧС России

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЖАРООПАСНЫХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ (ОБЗОР)

otrid@rambler.ru

Проблема прогнозирования пожароопасных свойств веществ является одной из приоритетных на сегодняшний день. Отсутствие сведений об используемом веществе не позволяет в полном объеме разрабатывать системы предотвращения пожара. Поэтому для решения поставленной задачи предлагаются различные способы и методы определения оценки пожароопасных свойств веществ и материалов. В данной статье рассмотрены современные способы прогнозирования свойств веществ. Показаны их особенности.

Ключевые слова: прогнозирование, дескрипторы, искусственные нейронные сети, способы, индексы, коэффициенты.

1. Введение в проблему

Ежегодно количество новых синтезированных органических соединений увеличивается на 250–300 тысяч, а проблема определения пожароопасных характеристик новых соединений до сих пор не решена, и становится все более острой. Финансовые и трудовые затраты на экспериментальное определение полного набора характеристик каждого вещества колоссальны, и на текущий момент практически не представляется возможным осуществить данную работу.

Таким образом, характеристики многих веществ неизвестны. Для решения этой проблемы необходимы методы, способные прогнозировать характеристики веществ, необходимые для оценки пожароопасных свойств, без применения экспериментальных исследований.

Одним из основных нормативных документов, устанавливающих методики определения свойств веществ является ГОСТ 12.1.044-89 «Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их

определения». Настоящий стандарт распространяется на простые вещества, химические соединения и их смеси в различных агрегатных состояниях и комбинациях, в том числе полимерные и композитные материалы [1]. Наряду с методиками [1] с целью прогнозирования физико-химических свойств веществ предложены другие методы. Рассмотрим некоторые из них.

2. Дескрипторный способ

Метод, который основан на построении моделей, отражающих взаимосвязь структуры молекул химических соединений с их свойствами [2, 3].

В данном методе для описания строения молекулы применяются дескрипторы – показатели, рассчитываемые из структурной формулы (молекулярная масса, количество атомов, частичные заряды на атомах и т.п.) или фрагментов структуры. Типы дескрипторов, традиционно применяемых для описания структуры химических соединений, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Дескрипторы, используемые для описания химической структуры [2]

Класс дескрипторов	Тип дескрипторов
Дескрипторы элементного уровня	1. Число атомов одного сорта 2. Атомные веса
Дескрипторы структурной формулы	1. Топологические индексы 2. Структурные фрагменты
Дескрипторы электронного уровня	1. Частичные заряды на атомах 2. Молекулярные рефракции 3. Энергии высшей занятой и низшей незанятой орбиталей
Дескрипторы молекулярной формы	1. Геометрические дескрипторы
Дескрипторы межмолекулярных взаимодействий	1. Константы Гаммета 2. Индукции постоянные 3. Стерические константы

Для описания строения молекул исследуемых соединений применяются дескрипторы структурной формулы – топологические индексы (индекс Винера W , индекс Рандича χ) и геометрические дескрипторы – площадь поверхности молекулы S ,

гравитационные индексы G_1 (all bonds) и G_2 (all pairs). Указанные дескрипторы были выбраны на основе сопоставления закономерностей изменения температуры вспышки вещества в зависимости от строения молекул [4, 5]. В итоге получают

аппроксимационные зависимости в виде уравнений и осуществляют расчет пожароопасного показателя вещества.

3. Прогнозирование через физико-химические и пожароопасные параметры

$$C_g = 6,30H_{cz} + 0,567(H_{cz})^2 + 23,5 \quad (H_{cz} \text{ в МДж/моль}) \quad (1)$$

$$C_g = 13514(H_{cz})^{-0,81} + 6,71 \quad (H_{cz} \text{ в кДж/моль}) \quad (2)$$

Формулу для $T_{всп}$, представленную в работе [10], можно представить как один из вариантов усовершенствованного уравнения Ormandy-Craven [11].

$$T_{всп} = -18,44 + 0,8493T_{кип} - 3,723N_C \quad (3)$$

где $T_{всп}$, $T_{кип}$ – температуры вспышки и кипения, К; N_C – число атомов углерода в молекуле горючего вещества (ГВ).

Связь температуры самовоспламенения ($T_{свс}$) и давления (P) описывается корреляцией Н.Н. Семенова (4) и (5) [12, 13].

$$\ln\left(\frac{P}{T_{свс}}\right) = A \frac{1}{T_{свс}} + B \quad (4)$$

Корреляция между нижним концентрационным пределом воспламенения (НКПВ) и тепловой сгорания (H_{cz} , Мдж/моль) детально представлена в работах [6-8]. Для верхнего концентрационного предела воспламенения (ВКПВ) – C_g такая взаимосвязь также предложена в работе [9].

$$\ln\left(\frac{P}{T_{свс}}\right) = A \frac{1}{T_{свс}} + B' + \ln\left(\frac{1}{d}\right) \quad (5)$$

где A , B , B' – константы соответствующего соединения; d – диаметр взрывной камеры, м.

4. Прогнозирование через индикаторные переменные

В справочнике Perry для химиков-технологов для прогнозирования НКПВ (C_H), НКПВ (C_B) и температуры самовоспламенения ($T_{свс}$) предлагается способ Pintar, представленный в табл. 2 [14].

Таблица 2

Способ Pintar

Свойство вещества	Расчетная формула	Условные обозначения
НКПВ	$C_H = \frac{100}{\sum n_i x_i}$	n_i – количество i структурных групп (фрагментов) химической формулы;
НКПВ	$C_B = \frac{100}{\sum n_i y_i}$	x_i, y_i, z_i – структурные дескрипторы i группы (фрагмента) для расчета концентрационного предела воспламенения (КПВ) и $T_{свс}$.
Температуры самовоспламенения	$T_{свс} = \sum n_i z_i$	

В отечественной литературе встречается способ расчета температуры самовоспламенения ($t_{свс}$) через среднюю длину молекулы (l_{cp}) [15].

$$t_{свс} = 300 + 116\sqrt{5 - l_{cp}} \quad \text{при } l_{cp} \leq 5 \quad (6)$$

$$t_{свс} = 300 - 38\sqrt{5 - l_{cp}} \quad \text{при } l_{cp} > 5 \quad (7)$$

Взаимосвязь между НКПВ и стехиометрическим коэффициентом перед кислородом (β) и числом атомов углерода (N_C) и водорода (N_H) подробно представлена в работах [5, 6]. В случае ВКПВ (C_g) подобные взаимосвязи также имеют место (8), (9), табл. 3 [7, 16, 17].

$$C_B = \frac{c}{a + b\beta} \quad (8)$$

$$C_B = \frac{1}{1,75\beta - 0,0337\beta^2 - 0,1816} \quad (9)$$

Таблица 3

Взаимосвязь C_g , с N_C, N_H и β для различных классов веществ

Класс вещества	Расчетная формула	Условные обозначения
Для алканов и алкенов	$C_B = \frac{60}{N_H} + \frac{N_C}{20} + 2,2$	a, b, c – константы;
Для изоалканов	$C_B = \frac{60}{N_H} + 2,3$	N_{Hr} – число атомов водорода в радикалах;
Для аренов	$C_B = \frac{86}{2N_{Hr} + N_{H'}}$	$N_{H'}$ – число атомов водорода не в радикалах.
Для спиртов:	$C_B = \frac{80 - 2N_H}{2N_C} + 3$	
Для органических соединений	$1/C_B = 1,2773 + 1,213\beta$	

Для алканов также предложены уравнения (10) и (11), описывающие взаимосвязь темпера-

тур вспышки ($t_{всп}$) и самовоспламенения ($t_{свс}$) от числа атомов углерода (N_H) [18].

$$\ln(t_{свс}) = 199,15189 + 510,33872 \left(e^{-N_C/3,1845309} \right) \quad (10)$$

$$t_{всп} = 215,13166(N_C)^{0,32862864} \quad (11)$$

В табл. 4 представлены работы зарубежных ученых по прогнозированию ряда свойств веществ.

Таблица 4

Работы зарубежных исследователей

Описание работы, полученное уравнение	Условные обозначения
На основе работ G.W. Jones [18] и P. Lloyd [19] было выведено полустехиометрическое правило [20], описанное уравнением, которое еще называют правилом Lloyd [21]. ВКПВ (C_B) также может быть определен через стехиометрическую концентрацию $C_{стx}$ [20, 22]. $C_H = 0,55C_{стx}$ $C_B = 4,8(C_{стx})^{0,5}$	
Тайваньскими исследователями на основании сравнительного анализа набора уравнений 1, 3 и 4-го порядков выведена формула для вычисления температуры самовоспламенения ($T_{свс}$) ациклических, циклических и ароматических углеводов через структурные дескрипторы [23]. $T_{свс} = 750,3065 \sum_i v_i f_i - 8,644 \times 10^{-4} \times \left(\sum_i v_i f_i \right)^2 - 4,5604 \times 10^{-6} \times \left(\sum_i v_i f_i \right)^3$	v_i – число i групп; f_i – структурный дескриптор.
В 1991 году Т. Suzuki предложил уравнение, в котором температура вспышки $t_{всп}$ описывается двумя структурными дескрипторами χ_1 (индекс 1-го порядка связей) и G_i (индекс полярных характеристик i функциональной группы) [24]. $t_{всп} = 25,57 \times \chi_1 + \sum n_i G_i - 86$	
На основании QSPR изучения прогнозирования температуры вспышки (FP) углеводов с использованием GA-MLP (Genetic Algorithm – Multiple Linear Regressions) модели Y. Pan [25] вывел уравнение: $T_{всп} = 367,069 + 6,300SCBO - 397,659VEp2 + 1,616(C * 002)$	FP – $T_{всп}$; K; SCBO – структурный дескриптор, характеризующий степень ненасыщенности молекулы ГВ; VEp2 – индекс Eigen, связанный с молекулярной геометрией размерами молекулы ГВ; C*002 – число метиленовых групп в молекуле.
Иранскими исследователями для прогнозирования температуры самовоспламенения углеводов предложено уравнение [26]. $T_{свс} = 647 + 33,33N_C - 20,79N_H + 58,20F_{SH} + 81,03F_{BH}$	N_C, N_H – число атомов углерода и водорода в молекуле ГВ; F_{SH}, F_{BH} – структурные дескрипторы.
Существует также направление по разработке методов прогнозирования теплоты сгорания на основе модификации закона Гесса [27]. Развиваются и новые подходы к прогнозированию теплоты сгорания горючего вещества. Так, В.В. Овчиниковым и др. [28-30] предложено принципиально новое уравнение для вычисления этого параметра пожарной опасности. $\Delta H_{сг} = I + f(N \pm g)$	$\Delta H_{сг}$ – мольная энтальпия сгорания, кДж/моль; I, f – структурно-тепловые дескрипторы; N – общее число электронов в молекуле ГВ; g – число неподеленных электронных пар гетероатомов в функциональных группах молекулы ГВ.

Разница между единицей и отношением НКПВ (C_H) и ВКПВ (C_B) к друг другу получила название F-фактор (F). Доступность F через структурные дескрипторы открывает возможность определения ВКПВ через НКПВ [31-33].

$$F = 1 - \left(\frac{C_H}{C_B} \right)^{0,5} \quad (12)$$

F. Gharagheizi использована выборка из 1025 органических веществ из которых им было выделено 146 структурных групп. С использованием нелинейного математического оптимизированного метода FFANN (Feed Forward Artificial Neural Network) с помощью программного обеспечения MATLAB осуществлено прогнозирование температуры самовоспламенения различных классов

органических соединений со средней ошибкой от 0,1 до 5,4 % [34].

Одними из старых подходов расчета теплоты сгорания являются закон Гесса и формула Менделеева [35]. Известны также уравнения расчета теплоты сгорания по структурным дескрипторам (формула Коновалова-Хандрика и другие) [36-45]. Необходимо отметить, что попытки усовершенствовать формулу Менделеева или создать что-то новое на её основе принимаются до сих пор [8, 46 – 53]. Следствием из формулы Менделеева можно считать нахождение зависимостей

$$T_{свс} = 495,39 + 57,79MS + 194,80ARR - 388,70RBF + 49,06(C*040) \quad (13)$$

где MS – дескриптор, учитывающий электротопологическое состояние молекулы ГВ; ARR – отношение ароматических связей к общему количеству неводородных связей; RBF – число связей, способных к вращению, деленное на число связей в молекуле; C*040 – число следующих фрагментов C(=X)-X, R-C≡X, X=C=X (X = O, N, S, P, Se, галоген).

В компьютерной программе ISIDA реализован метод SMF (*Substructural Molecular Fragments*) для расчета температуры самовоспламенения 265 органических соединений на основании зависимости (14) [57].

$$Y = a_o + \sum_i a_i N_i + \Gamma \quad (14)$$

где Y – температура самовоспламенения; a_i – фрагментный дескриптор; N_i – число фрагментов i типа; a_o – дескриптор независимого фрагмента;

$$T_{всп} = 82,08(Ss)^2 - 26,90Jhetv + 499,86(HATS1m)^2 + 83,52 \quad (15)$$

$$T_{свс} = 349,76(Rlu+)^{0,5} + 10,33(nCIR)^2 - 1537,76(Mor30m)^2 + 394,09 \quad (16)$$

где Rlu+ – коэффициент максимальной автокорреляции; nCIR – число циклов (цепей); Mor30m – дескриптор 3D-MorSE.

Переход от PSO-MLR к нейронной модели ANN позволяет повысить коэффициент корреляции от 0,918 до 0,946 [59, 61].

Для спиртов L.M. Egolf и P.C. Jurs с помощью программного пакета ADAPT выведено

$$T_{свс} = -18,69(NBS) + 2640(VCC7) + 152,2(BJ1) - 12,80(STC) + 395,1 \quad (17)$$

$$T_{свс} = -1700(QPOS) + 820(RPCG) + 1,94(SAAA) + 236(RDTA) - 197(V4P) + 43,4(N2P) + 136 \quad (18)$$

где NBS – число одинарных связей; VCC7 – валентность 7-членной цепи; BJ1 – J индекс Балабана; STC – дескриптор стерических напряжений; QPOS – максимальный положительный заряд атома молекулы горючего вещества; RPCG – относительный положительный заряд; SAAA – сумма площадей поверхности водорода, связывая акцепторные группы; RDTA – отношение числа атомов водорода, связанных водородными связями

$$T_{свс} = 725,978 + 22,820(X2v) - 41,713(BEHe7) - 122,363(ATS5e) - 12,543(C*002) + 210,134(ARR) \quad (19)$$

$$C_H = -0,325 - 3,170(AAC) + 15,545(BIC0) + 0,940(ATS4e) + 0,047(MLOGP) \quad (20)$$

теплоты сгорания горючего вещества от числа атомов углерода в молекуле горючего вещества [17, 38, 54].

5. Прогнозирование через топологические и квантово-химические индексы

На основании обработки данных 820 соединений с молекулярной массой до 300 г/моль из базы DIPRR 801 с использованием модели MLR (*Multiple Linear Regression*) выведено уравнение (13) для определения температуры самовоспламенения [55, 56].

Г – слагаемое Г в работе [58] не расшифровано. В работе [58] индекс Г трактуется, как поверхностное натяжение.

G. Zahedi с сотр. с помощью модели PSO-MLR (*Particle Swarm Optimization-Multivariate Linear Regression*) для серосодержащих соединений (меркаптаны, сульфиды, тиофены и полифункциональные соединения общей брутто-формулой $C_xH_yO_vS_w$) в программном комплексе MATLAB получена формула (15), в которой Ss это структурный индекс, равный сумме Кайер-Холла (Kier-Hall) электротопологических состояний, Jhetv – индекс Балабана (Balaban index) и HATS1m – индекс 3-D автокорреляции, характеризующий отношение левиридж-усиленной автокорреляции первой степени к весу атомных масс. Эти дескрипторы рассчитаны с помощью программы Dragon. Им также предложено уравнение (16) для прогнозирования температуры самовоспламенения [59, 60].

уравнение (17). Аналогичные формулы были предложены также для углеводов и спиртов [54, 60]. В дальнейшем В.Е. Mitchell и P.C. Jurs для органических соединений, включающих углеводороды, азот-, кислород- и серосодержащие соединения с использованием софта ADAPT получено уравнение (18) [60].

Y. Pan с сотр. [25] проведено QSPR изучение прогнозирования температуры самовоспламенения (AIT) и КПВ углеводов с использованием MLP (*Multiple Linear Regressions*) и GA-MLP (*Genetic Algorithm – Multiple Linear Regressions*) моделей и получены зависимости (19) – (21).

$$C_B = 17,084 - 16,819(PW5) - 2,662(CIC0) + 0,650(U_i) - 3,496(ARR) \quad (21)$$

где X_{2v} – индекс возможной валентности; BE_{Ne7} – параметр Burden Eigen; ATS_{5e} , ATS_{4e} – коэффициенты 2D автокорреляции; C^*002 – число метиленовых групп в молекуле; ARR – структурный коэффициент ароматичности; AAC , BIC_0 , CIC_0 – информационные дескрипторы; $MLOGP$ – дескриптор Moriguchi; $PW5$ – топологический индекс; U_i – молекулярный дескриптор ненасыщенности молекулы горючего вещества.

С использованием различных топологических и квантово-химических дескрипторов методом SVM (Support Vector Machines) выполнено прогнозирование температуры самовоспламенения 446 органических соединений классов углеводородов, галогеналканов, спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, аминов, амидов, нитрилов, нитросоединений, простых и сложных эфиров. Абсолютная ошибка прогноза составила 28,88 °C, а среднеквадратичная ошибка – 36,86 °C [60].

Описаны также примеры прогнозирования КПВ, теплоты сгорания, температур вспышки и самовоспламенения с использованием других вариантов искусственных нейронных сетей, фрагментных и молекулярных дескрипторов и применением специального программного обеспечения.

6. Прогнозирование свойств веществ на основе данных углеродной цепи

Проведение анализа зависимостей температур вспышки, воспламенения, самовоспламенения, температурных и концентрационных пределов от длины углеводородной цепи позволяет определить линейные и степенные показатели пожарной опасности, которые зависят от длины углеводородной цепи [61].

Совместное использование формул и правила «углеродной цепи» дает возможность спрогнозировать основные показатели пожарной опасности вещества.

Метод углеродной цепи (МУЦ) является синтез-методикой, созданной на основе дескрипторного и сравнительного подходов прогнозирования показателей пожарной опасности. Из сравнительного метода прогнозирования МУЦ заимствовал подход сравнения пожароопасных свойств в гомологическом ряду. Отличие в данном случае заключается в том, что сравнение производится не между родственными классами органических соединений, а только в пределах одного гомологического ряда. При этом свойства в одном классе соединений в пределах 2-3 ближайших гомологов нормального строения изменяются по линейному закону. Этот прием позволил ввести новые дескрипторы

– основная углеродная цепь и условная углеродная цепь, которые использованы для прогнозирования физико-химических и пожароопасных параметров органических соединений. МУЦ опробован на различных классах органических соединений.

7. Прогнозирование свойств веществ с использованием моделей мембранных систем

Сущность метода прогнозирования основана на использовании модели искусственных биомембран и проницаемости лекарственных веществ. В качестве модели биосистемы предложены фосфолипидные моно- и бислои, везикулы и медьсодержащие полиамидокислоты (Cu-ПАК).

В результате корреляции между хорошей проницаемостью и биологической активностью, можно спрогнозировать ряд показателей пожароопасных веществ [62].

8. Система компьютерного прогнозирования канцерогенных свойств химических веществ

Сущность метода основывается на гибридном использовании структурно-числового описания объекта, а также содержательных моделей и моделей процесса. Интеллектуальная система позволяет обогащать имеющиеся данные о контрпродуктивных свойствах химических соединений числовыми характеристиками этих соединений (которые вычисляются автоматически или предоставляются экспертом), а затем проводить анализ с целью выявления причин наличия таких свойств и прогнозирования [63].

9. Метод прогнозирования основанный на использовании молекулярных дескрипторов и искусственных нейронных сетей

Наиболее усовершенствованным экспресс методом определения физико-химических свойств веществ является метод, основанный на использовании дескрипторов и нейронных сетей [2, 64–69].

Дескрипторы – это финальный результат логических и математических процедур, которые трансформируют химическую информацию, закодированную в рамках символического представления молекулы, в полезное число или результат какого-либо стандартизированного эксперимента. Важнейшим элементом метода, использующего дескрипторы является описание представителей гомологического ряда структуры химических соединений [70].

Молекулярная структура определяется тремя составляющими:

– конституцией, т.е. подразумевает определенный порядок и последовательность связывания атомов;

– конфигурацией, т.е. отражает трехмерное расположение атомов;

– конформацией, т.е. представляет термодинамически стабильное положение валентно несвязанных атомов по отношению друг к другу.

При компьютерной обработке, каждый из указанных компонентов молекулярной структуры описывают с помощью совокупности дескрипторов [71].

Совместно с дескрипторами используются искусственные нейронные сети. Программный продукт, совмещает модульный с иконным представлением интерфейс разработки нейронной сети, с реализацией усовершенствованных процедур обучения. При этом объектно-ориентированный дизайн разбивает нейронную сеть на нейронные компоненты.

Таким образом, в статье поднимается актуальный вопрос, связанный с прогнозированием пожароопасных свойств веществ. В целях решения поставленной задачи показаны современные способы определения свойств веществ и материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- ГОСТ 12.1.044–89*. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. Введ. 01.01.91 г. М.: Стандартинформ, 2006. 100 с.
- Дербишер Е.В., Веденина Н.В., Александрова А.Ю., Радченко А.В., Дербишер В.Е. Методология прогнозирования класса опасности малоизученных соединений // Современные наукоемкие технологии. 2007. № 8. С. 60–62 URL: <http://www.top-technologies.ru/ru/article/view?id=25234> (дата обращения: 15.03.2016).
- Д.С. Королев Прогнозирование пожароопасных свойств веществ и материалов с использованием дескрипторов // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. 2014. №1 С. 7–10.
- Калач А.В., Сорокина Ю.Н., Карташова Т.В. Оценка пожароопасных свойств органических соединений с применением дескрипторов // Пожаровзрывобезопасность. 2013. 18–21 с.
- Рудаков О. Б., Алексеев С. Г., Бердникова Н. В., Калач А. В., Барбин Н. М. Пожаровзрывобезопасность хроматографической аналитической лаборатории // Пожаровзрывобезопасность. 2012. Т. 21. № 1. С. 57–60.
- Kondo S., Takahashi A., Tokuhashi K., Sekiva A. RF number as a new index for assessing combustion hazard of flammable gases // J. Hazard. Mater. 2002. Vol. 93. № 3. Pp. 259–267.
- Ma T., Wang Q., Larrañaga M.D. Correlations for estimating flammability limits of pure fuels and fuel-inert mixtures // Fire Saf. J. 2013. Vol. 56. Pp. 9–19.
- Рудаков О. Б., Черепяхин А. М., Исаев А. А., Рудакова Л. В., Калач А. В. Температура вспышки бинарных растворителей для жидкостной хроматографии // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 2. С. 191–195.
- Hsieh F.-Y., Hirsch D.B., Williams J.H., Beeson H.D. Upper flammability limits of some organosilicon compounds // Fire Mater. 2004. Vol. 28. № 6. Pp. 459–465.
- Gharagheizi F., Eslamimanesh A., Mohammadi A.H., Richon D. Empirical method for representing the flash-point temperature of pure compounds // Ind. Eng. Chem. Res. 2011 Vol. 50. № 9. Pp. 5877–5880.
- Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Алексеев К. С., Орлов С. А. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. II. Кетоны (часть 1) // Пожаровзрывобезопасность. 2011. Т. 20. № 6. С. 8–15.
- Vandebroek L., Verplaetsen F., Berghmans J. et al. Auto-ignition hazard of mixtures of ammonia, hydrogen, methane and air in urea plant // J. Hazard. Mater. 2002. Vol. 93. № 1. Pp. 123–136.
- Боридко В. С. Применение вычислительной техники, математического моделирования и математических методов в научных исследованиях (химическая технология) : дис. ... канд. техн. наук : 05.13.16 / Моск. гос. академия тонкой хим. пром. М., 2000. 107с.
- Perry's Chemical Engineers' Handbook / by ed. D. W. Green, R. H. Perry. N.Y. : Mc-Graw-Hill, 2008. Pp. 2-516–2-517.
- Девдариани Р.О. Новые топологические индексы в количественных соотношениях «структура–свойство» : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.03 / МГУ им. Ломоносова. М., 1992. 170 с.
- Shimy A.A. Calculating flammability characteristics of hydrocarbons and alcohols // Fire Techn. 1970. Vol. 6. № 2. Pp. 135–139.
- Donaldson A.B., Yilmaz N., Shouman A. Correlation of the flammability limits of hydrocarbons with the equivalence ratio // Int. J. Appl. Eng. Res. 2006. Vol. 1. № 1. Pp. 77–85.
- Калач А. В., Карташова Т. В., Сорокина Ю. Н., Облиенко М. В. Прогнозирование пожароопасных свойств органических

соединений с применением дескрипторов // Пожарная безопасность. 2013. № 1. С. 70–74.

19. Jones G.W. Inflammation limits and their practical application in hazardous industrial operations // Chem. Rev. 1938. Vol. 22. № 1. Pp. 1–26.

20. Lloyd P. The Fuel Problem in Gas Turbines // Proc. Inst. Mech. Eng. 1948. Vol. 159. № 4. Pp. 220–223.

21. Zabetakis M.G. Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors // U.S. Bureau of Mines. Bulletin 627. – Washington: U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, 1965. 121 P.

22. Britton L.G. Using heats of oxidation to evaluate flammability hazards // Process Saf. Progress. 2002. Vol. 21. № 1. Pp. 31–54.

23. Ha D.-M. Prediction of upper explosion limits (UEL) by measurement of upper flash point using setaflash apparatus for *n*-alcohols // J. KOSOS. 2010. Vol. 25. № 2. Pp. 35–40.

24. Chen C.-C., Liaw H.-H., Kuo Y.-Y. Prediction of autoignition temperatures of organic compounds by the structural group contribution approach // J. Hazard. Mater. 2009. Vol. 162. № 2–3. Pp. 746–762.

25. *In silico* prediction of physicochemical properties: JRC scientific and technical report EUR 23051 EN – 2007 / Dearden J., Worth A. – Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2007. 73 P.

26. Pan Y., Jiang J., Wang R. et al. Prediction of flammability characteristics of pure hydrocarbons from molecular structures // AIChE J. 2010. Vol. 56. № 3. Pp. 690–701.

27. Keshavarz M.H., Gharagheizi F., Ghanbarzadeh M. A simple correlation for prediction of autoignition temperature of various classes of hydrocarbons // J. Iran. Chem. Soc. 2013. Vol. 10. № 3. Pp. 545–557.

28. Kondo S., Takahashi A., Tokuhashi K. Experimental exploration of discrepancies in *F*-number correlation of flammability limits // J. Hazard. Mater. 2003. Vol. 100. № 1–3. Pp. 27–36.

29. Kondo S., Takizawa K., Takahashi A., Tokuhashi K. Measurement and numerical analysis of flammability limits of halogenated hydrocarbons // J. Hazard. Mater. 2004. Vol. 109. № 1–3. Pp. 13–21.

30. Kondo S., Urano Y., Tokuhashi K. et al. Prediction of flammability of gases by using *F*-number analysis // J. Hazard. Mater. 2001. Vol. 82. № 2. Pp. 113–128.

31. Gharagheizi F. An accurate model for prediction of autoignition temperature of pure compounds // J. Hazard. Mater. 2011. Vol. 189. № 1–2. Pp. 211–221.

32. Демидов П.Г. Шандыба В.А., Щеглов П.П. Горение и свойства горючих веществ. М.: Химия, 1981. 272 с.

33. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983. 232 с.

34. High M.S., Danner R.P. Prediction of upper flammability limit by a group contribution method // Ind. Eng. Chem. Res. 1987. Vol. 26. № 7. Pp. 1395–1399.

35. Gary C., Frossard J.S., Chenevard D. Heat of combustion, degree of reduction and carbon content: 3 interrelated methods of estimating the construction cost of plant tissues // Agronomie, EDP Sciences. 1995. Vol. 15. № 1. Pp. 59–69.

36. Mazumdar B.K. Konovalov correlation for molar heats of combustion of organic compounds: its adoption for coal // Fuel. 2002. Vol. 81. № 1. Pp. 119–124.

37. Sagadeev V.V., Sagadeev E.V. Calculation of the heats of hydrocarbons of the homologous series of methane // J. Eng. Phys. Thermophys. 2002. Vol. 75. № 3. Pp. 750–752.

38. Sagadeev E.V., Kafiatullin R.A., Sagadeev V.V., Sagadeev V.I. Applying an additive scheme to the calculation of heat of combustion of saturated hydrocarbons // Theor. Found. Chem. Eng. 2003. Vol. 37. № 1. Pp. 92–95. (Теоретические основы химической технологии. 2003. Т. 37. № 1. С. 100–103).

39. Sagadeev E.V., Kafiatullin R.A., Sagadeev V.V., Sagadeev V.I. Calculation of heats of combustion of 1-alkenes // Theor. Found. Chem. Eng. 2003. Vol. 37. № 5. Pp. 524–526. (Теоретические основы химической технологии. 2003. Т. 37. № 5. С. 558–560).

40. Sagadeev E.V., Sagadeev V.V. Calculation of the heat of combustion of components of unsaturated hydrocarbon-based power-generating fuel // High Temperature. 2005. Vol. 43. № 5. Pp. 706–710. (Теплофизика высоких температур. 2005. Т. 43. № 5. С. 708–712).

41. Sagadeev E.V., Sagadeev V.V. Calculation of the heats of combustion of aromatic hydrocarbons contained in power-generating fuel // High Temperature. 2006. Vol. 44. № 4. Pp. 530–534. (Теплофизика высоких температур. 2006. Т. 44. № 4. С. 534–538).

42. Kafiatullin R.A., Eremin S.A., Sagadeev E.V. Calculation of the heats of combustion of acetylene hydrocarbons // Theor. Found. Chem. Eng. 2007. Vol. 41. № 2. Pp. 221–224. (Теоретические основы химической технологии. 2007. Т. 41. № 2. С. 233–236).

43. Sagadeev E.V., Gimadeev A.A., Barabanov V.P. Calculation of the heat of combustion for organonitrogen compounds using a group additivity scheme // Theor. Found. Chem. Eng. 2009. Vol. 43. № 1. Pp. 108–118. (Теоретические основы

- химической технологии. 2009. Т. 43. № 1. С. 114–123).
44. Kharasch M.S., Sher B. The Electronic Conception of Valence and Heats of Combustion of Organic Compounds // *J. Phys. Chem.* 1924. Vol. 29. № 6. Pp. 625–658.
45. Walters R.N. Molar group contributions to the heat of combustion // *Fire Mater.* 2002. Vol. 26. № 3. Pp. 131–145.
46. Yang Z., Li H., Mao S. et al. An improved approach to the determination of unknown organic compounds by measuring combustion heat based on non-linear regression analysis // *J. Chem. Pharm. Res.* 2014. Vol. 6. № 4. Pp. 880–887.
47. Keshavarz M.H., Saatluo B.T., Hassanzaden A. A new method for predicting the heats of combustion of polynitro arene, polynitro heteroarene, acyclic and cyclic nitramine, nitrate ester and nitroaliphatic compounds // *J. Hazard. Mater.* 2011. Vol. 185. № 2–3. Pp. 1086–1106.
48. Kondo S., Takahashi A., Tokuhashi K. Theoretical calculation of heat of formation and heat of combustion for several flammable gases // *J. Hazard. Mater.* 2002. Vol. 94. № 1. Pp. 37–45.
49. Albahri T.A. Method for predicting the standard net heat of combustion for pure hydrocarbons from their molecular structure // *Energy Convers. Manag.* 2013. Vol. 76. Pp. 1143–1149.
50. Albahri T.A. Accurate prediction of the standard net heat of combustion from molecular structure // *J. Loss Prev. Process Ind.* 2014. Vol. 32. Pp. 377–386.
51. Pryce J.D., Enfield G.F. Relationship between heat of combustion and elemental composition in some biological molecules // *Analyst* – 1978. Vol. 103. Pp. 772–774.
52. Lloyd W.G., Davenport D.A. Applying Thermodynamics to Fossil Fuels. Heats of combustion from elemental compositions // *J. Chem. Educ.* 1980. Vol. 57. № 1. Pp. 56–60.
53. Marlair G., Cwiklinski C., Tewarson A. An analysis of some practical methods for estimating heats of combustion in fire safety studies. – Edimbourg, 1999. 13 P. – Dep. in HAL archives-ouvertes, HAL Id: ineris-00972167.
54. Hsieh F.-Y., Hirsch D.B., Beeson H.D. Predicted heats of combustion of some important organosilicon intermediates // *Fire and Mater.* 2003. Vol. 27. № 1. Pp. 41–49.
55. Hsieh F.-Y., Hirsch D.B., Beeson H.D. Predicting heats of combustion of polymers using an empirical approach // *Fire and Mater.* 2003. Vol. 27. № 9. Pp. 9–17.
56. Suris A.L. Heating value of halogen-containing condensed materials // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2011. Vol. 45. № 3. Pp. 343–345. (Теоретические основы химической технологии. 2011. Т. 45. № 3. С. 359–362).
57. Diallo A.O., Len C., Morgan A.B., Marlair G. Revisiting physico-chemical hazards of ionic liquids // *Separation Purification Techn.* 2012. Vol. 97. Pp. 228–234.
58. Cordier J.-L., Butsch B.M., Birou B., von Stockar U. The relationship between elemental composition and heat of combustion of microbial biomass // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1987. Vol. 25. № 4. Pp. 305–312.
59. Ovchinnikov V.V. Thermochemistry of heteroatomic compounds: calculation of combustion and formation enthalpies of some bioorganic molecules with a different hydrophenanthrene rows // *Open J. Phys. Chem.* 2011. Vol. 1. Pp. 1–5.
60. Ovchinnikov V.V. Thermochemistry of heteroatomic compounds: enthalpy of combustion of organic compounds of group I–VII elements // *Dokl. Phys. Chem.* 2012. Vol. 443. № 1. Pp. 49–52.
61. Egolf L.M., Jurs P.C. Estimation of autoignition temperatures of hydrocarbons, alcohols, and esters from molecular structure // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992. Vol. 31. № 7. Pp. 1798–1807.
62. Mitchell B.E., Jurs P.C. Prediction of autoignition temperatures of organic compounds from molecular structure // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1997. Vol. 37. № 3. Pp. 538–547.
63. Raquel V. Vaz, Ana L. Magalhães, Carlos M. Silva Improved hydrodynamic equations for the accurate prediction of diffusivities in supercritical carbon dioxide // *Fluid Phase Equilibria*, Volume 360, 25 December 2013. Pp. 401–415
64. Ding Yi, Tian Yu, Zhipeng Li, Wei Zuo, Jun Zhang A comprehensive study into fouling properties of extracellular polymeric substance (EPS) extracted from bulk sludge and cake sludge in a mesophilic anaerobic membrane bioreactor // *Bioresource Technology*, Volume 192, September 2015, Pp. 105–114
65. Luis G. Valerio Jr., Kirk B. Arvidson, Ronald F. Chanderbhan, Joseph F. Contrera Prediction of rodent carcinogenic potential of naturally occurring chemicals in the human diet using high-throughput QSAR predictive modeling // *Toxicology and Applied Pharmacology*, Volume 222. Issue 1. 1 July 2007. Pp. 1–16
66. Королев Д.С., Калач А.В., Каргашилов Д.В. Прогнозирование пожароопасных свойств веществ и материалов с использованием дескрипторов и нейронных сетей // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова.* 2015. №4. С. 100–103.
67. Королев Д.С., Калач А.В., Категорирование помещений на основе дескрипторов и метода нейронных сетей // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова.* 2015. №5. С. 210–213.

68.Королев Д.С., Калач А.В., Каргашилов Д.В. Выбор системы молниезащиты с использованием дескрипторов и нейронных сетей// Пожары и чрезвычайные ситуации: предотвращение, ликвидация. 2015. №4 (15). С. 26–30

69.Королев Д.С., Калач А.В., Каргашилов Д.В., Сорокина Ю.Н. Прогнозирование основных показателей пожаровзрывоопасности органических соединений с помощью дескрипторов и искусственных нейронных сетей, используемых в расчете пожарного риска

// Пожаровзрывобезопасность. 2015. №9. С.32–38

70.Раевский О.А. Свойства химических соединений и лекарств как функции их структуры. М. Химия, 2013 . 353 с.

71.Королев Д.С., Калач А.В., Рудаков О.Б. Прогнозирование пожароопасных свойств веществ // Безопасность в техносфере. Т. 56. №5. С. 3 – 6. DOI: 10.12737/16957

72.Hansch C. Drug Metabolism Rev.,15, 1279 (1984-85).

Korolev D.S.

MODERN METHODS FIRE HAZARDOUS PROPERTIES OF SUBSTANCES (REVIEW)

The problem of predicting the properties of flammable substances is a priority today. Lack of information about your material does not allow to fully develop the system to prevent fire. Therefore, to solve this problem offers a variety of techniques and methods for determining fire risk assessment of the properties of substances and materials. This article deals with modern methods of predicting the properties of substances. Showing their features.

Key words: forecasting, handles, artificial neural networks, methods, codes, coefficients.

Королев Денис Сергеевич, преподаватель кафедры пожарной безопасности технологических процессов. Воронежский институт Государственной противопожарной службы МЧС России
Адрес: Россия, 394052, г. Воронеж, ул. Краснознаменная, 231
E-mail: otrid@rambler.ru