

На правах рукописи



АЛЕКСЕЕВ КИРИЛЛ СЕРГЕЕВИЧ

**ПРИМЕНЕНИЕ ПРАВИЛ УГЛЕРОДНОЙ ЦЕПИ И
ДЕСКРИПТОРНОГО МЕТОДА ДЛЯ РАСЧЕТА ПОКАЗАТЕЛЕЙ
ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Специальность 05.26.03 – Пожарная и промышленная безопасность
(нефтегазовая отрасль)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа – 2016

Работа выполнена в научно-инженерном центре «Надежность и ресурс больших систем и машин» Уральского отделения РАН

Научный руководитель	почетный работник науки и техники РФ, доктор технических наук, доцент Барбин Николай Михайлович
Официальные оппоненты:	Рудаков Борис Олегович доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО Воронежский государственный архитектурно-строительный университет / кафедра химии, заведующий кафедрой Батов Дмитрий Вячеславович доктор химических наук, ФГБУН Институт химии растворов РАН / объединенный физико-химического центра растворов ИХР РАН и ИГХТУ, ведущий научный сотрудник
Ведущая организация	ФГБОУ ВО Воронежский институт ГПС МЧС России (Воронеж)

Защита состоится «30» сентября 2016 года в 16-00 ч. на заседании диссертационного совета Д 212.289.05 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net

Автореферат разослан « » 2016 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Абуталипова Елена Мидхатовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

В соответствии с Федеральным законом № 123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» от 22.07.2008 г. «классификация веществ и материалов по пожаровзрывоопасности и пожарной опасности используется для установления требований пожарной безопасности при получении веществ и материалов, применении, хранении, транспортировании, переработке и утилизации», а показатели пожаровзрывоопасности применяются «для установления требований к применению веществ и материалов и расчета пожарного риска». В статье 15 данного Федерального закона отмечается, что «пожаровзрывоопасность и пожарная опасность технологических сред характеризуется показателями пожаровзрывоопасности и пожарной опасности веществ, обращающихся в технологическом процессе...».

В настоящее время известно около 110 миллионов индивидуальных органических веществ, а их пожароопасные свойства частично изучены только для нескольких тысяч соединений. Материальные и временные затраты на экспериментальное определение полного набора характеристик пожароопасных свойств для каждого вещества колоссальны. На текущий момент быстро решить эту задачу практически невозможно, поэтому расчетные методы могут рассматриваться как альтернатива экспериментальному подходу накоплению данных по показателям пожарной опасности веществ и материалов. Необходимо отметить, что Федеральный закон № 123-ФЗ и ГОСТ 12.1.044, входящий в перечень национальных стандартов на подтверждение положений «Технического регламента о требованиях пожарной безопасности», допускают такой путь решения этой проблемы.

Поэтому неудивительно, что в ведущих научных журналах ежегодно появляются десятки публикаций с новыми уравнениями для прогнозирования показателей пожаровзрывоопасности.

Кислородсодержащие органические соединения активно применяются в нефтегазовой отрасли. Так, метанол используется как ингибитор

гидратообразования на газоконденсатных месторождениях; спиртобензол – для экстракции веществ кислотного характера (битуминозных компонентов, силикагелевых смол и т.п.); спирты и простые эфиры как добавки к бензинам; уксусная и муравьиная кислоты, сложные эфиры как замедлитель скорости растворения карбонатной породы; кетоны для депарафинизации нефтепродуктов; альдегиды в качестве биоцидов.

Таким образом, необходимость создания нового конкурентоспособного подхода для расчета пожаровзрывоопасных свойств кислородсодержащих органических соединений не вызывает сомнений.

Область исследования соответствует паспорту специальности ВАК РФ 05.26.03 - Пожарная и промышленная безопасность (нефтегазовая отрасль) п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемых к кандидатским диссертациям и является научно-квалифицированной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для нефтегазовой отрасли, а именно Разработка научных основ, моделей и методов исследования процессов горения, пожаро- и взрывоопасных свойств веществ, материалов, производственного оборудования, конструкций, зданий и сооружений.

Целью работы является разработка нового метода определения показателей пожаровзрывоопасности кислородсодержащих органических соединений на базе дескрипторного и сравнительного подходов.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **основные задачи**:

1 Разработать новый метод «правила углеродной цепи» для прогнозирования основных показателей пожаровзрывоопасности органических соединений и их апробирование на примере кислородсодержащих органических соединений.

2 Верификация нового метода прогнозирования основных показателей пожаровзрывоопасности на примерах кислородсодержащих органических соединений.

3 Предложить новые эмпирические зависимости и компьютерную программу для расчета основных индексов пожаровзрывоопасности через новый дескриптор – условная углеродная цепь.

4 Проведение сравнительного анализа предлагаемого метода расчета температуры вспышки, нижнего и верхнего температурных пределов воспламенения, нижнего и верхнего концентрационных пределов воспламенения и теплоты сгорания с нормативными методиками из ГОСТ 12.1.044-89* и формулой Менделеева.

5 Определение пожаровзрывобезопасных условий по ГОСТ 12.1.044-89* для обращения и хранения ряда кислородсодержащих растворителей, которые применяются в нефтегазовой отрасли, с применением метода «правила углеродной цепи».

Научная новизна

1 Впервые предложен структурный дескриптор – условная углеродная цепь или УУЦ, который позволяет вычислять пожаровзрывоопасные свойства изомерных и линейных спиртов, альдегидов, карбоновых кислот, кетонов и простых и сложных эфиров.

2 Установлены эмпирические зависимости для расчета температуры вспышки, теплоты сгорания, температурных и концентрационных пределов воспламенения кислородсодержащих органических соединений на основе нового дескриптора УУЦ.

3 С помощью разработанного метода «правила углеродной цепи» впервые рассчитаны неизвестные показатели пожаровзрывоопасности для 129 кислородсодержащих органических соединений, которые могут представлять практический интерес для нефтегазовой отрасли.

Методическая и теоретическая база исследования

Поставленные задачи решались с применением расчетных методик ГОСТ 12.1.044-89*, а также с использованием программных средств M.Excel 2007 (2010), ACD/Lab 2014, CODESSA PRO, ChemBioDraw Ultra 2012, онлайн калькулятора компании «GEXCON» и разработанных правил углеродной цепи.

Личный вклад автора состоял в сборе, систематизации и анализе литературных данных по методам расчета показателей пожарной опасности. Участие в разработке нового подхода прогнозирования характеристик пожаровзрывоопасности (правило углеродной цепи) и его апробирования на примере кислородсодержащих органических соединениях. Проведение сравнительного анализа правила углеродной цепи с нормативными методиками прогнозирования. Экспериментальное определение показателей пожаровзрывоопасности изобутилметилкетона и уксусной кислоты. Апробация полученных результатов на конференциях и подготовка основных публикаций по теме диссертационного исследования.

Положения, выносимые на защиту:

- 1 Правила углеродной цепи для расчета пожаровзрывоопасных свойств кислородсодержащих органических соединений.
- 2 Свойство местонахождения функциональной группы и алкильных радикалов в основной углеродной цепи на пожаровзрывоопасные свойства органических кислородсодержащих соединений.
- 3 Новые зависимости, характеризующие пожаровзрывоопасные свойства органических кислородсодержащих соединений.
- 4 Сравнительный анализ правил углеродной цепи и методик ГОСТ 12.1.044-89*.
- 5 Сравнительный анализ результатов расчета температуры вспышки кислородсодержащих органических соединений по правилам углеродной цепи и уравнениям, предложенными за последние пять лет в нашей стране и за рубежом.
- 6 Примеры практического применения правил углеродной цепи в рамках оценки пожарной опасности органических растворителей, применяемых в нефтегазовой отрасли.

Практическая значимость

1 Результаты исследования реализованы в компьютерной программе «Прогнозирование пожароопасных свойств горючих жидкостей», на которую получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016612899 от 11.03.2016 года.

2 Метод расчета, основанный на правиле углеродной цепи, использован при подготовке спецкурса для магистров по специальности «Безопасность строительных критичных инфраструктур и территорий» в НИЦ «Надежность и ресурс больших систем машин» УрО РАН и на курсах повышения квалификации начальствующего состава в Уральском институте ГПС МЧС России.

3 Метод углеродной цепи рассмотрен на нормативно-техническом совете проектной организации «ВРТ-Групп» и рекомендован для применения в нормативно-технической деятельности организации.

4 Полученные результаты диссертационного исследования могут быть использованы по дополнению существующих баз данных по показателям пожаровзрывоопасности органических соединений.

Апробация результатов и публикация результатов

Основные результаты работы доложены и обсуждались на IV, VI-ой Всероссийских научно-практических конференциях «Актуальные проблемы обеспечения безопасности в Российской Федерации» (г. Екатеринбург 2010, 2012 гг.), IV–VI-ой Всероссийских конференциях «Безопасность критичных инфраструктур и территорий» (г. Екатеринбург 2011 г., Абзаково 2012, 2014 гг.), II, VI - ой Всероссийских научно-практических конференциях с международным участием «Пожарная безопасность: проблемы и перспективы» (г. Воронеж 2011, 2015 гг.), Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Проблемы пожарной безопасности: пути их решения и совершенствование противопожарной защиты» (г. Екатеринбург, 2012 г.), Всероссийских конференциях «Актуальные проблемы обеспечения безопасности в Российской Федерации» (г. Екатеринбург 2013, 2015 гг.).

По результатам диссертационной работы опубликовано 27 научных работ из них 12 в журналах, включенных в перечень ведущих рецензируемых изданий, рекомендованных ВАК России. Получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Диссертант выражает благодарность научному руководителю д.т.н. Н.М. Барбину и научному консультанту профессору С.А. Тимашеву за внимание,

научные консультации и моральную поддержку при выполнении этого исследования.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы и приложений. Материалы изложены на 155 страницах, включающих 61 рисунок, 37 таблиц и 210 наименований литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформированы цель и задачи исследования, методическая и теоретическая база исследования, научная новизна, практическая значимость и отражена апробация выполненной работы.

В первой главе приведен краткий литературный обзор существующих методов расчета показателей пожарной опасности. Показано, что все существующие методики прогнозирования индексов пожаровзрывоопасности можно разделить на два типа:

- 1) дескрипторный подход,
- 2) сравнительный метод.

Наиболее распространен дескрипторный метод, который применяется как для прогнозирования показателей, как пожарной опасности, так и физико-химических свойств.

Внедрение информационных технологий в химии привело к созданию нового направления хемоинформатика, которая включает в себя и поиск количественных соотношений структура – свойство (Quantitative Structure – Property Relationship).

Сравнительный метод сформировался во второй половине прошлого столетия и в настоящее время встречаются единичные примеры его применению для прогнозирования показателей пожарной опасности.

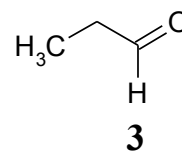
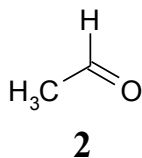
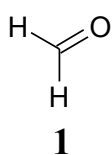
Таким образом, разработка нового подхода к прогнозированию показателей пожаровзрывоопасности кислородсодержащих органических соединений, который бы сочетал в себе элементы дескрипторного и сравнительного методов, безусловно, является актуальной и востребованной задачей.

Во второй главе рассмотрены классы кислородсодержащих органических соединений, которые можно описать общей формулой R-Ф (где R – алкильный фрагмент, Ф – функциональная группа: –ОН, –СО₂Н, –С(=О)Н). На данных классах соединений апробирован новый подход к прогнозированию показателей пожарной опасности. Он получил название правила углеродной цепи (далее ПУЦ). Основные положения, которых сводятся к простым постулатам:

- 1) свойства ближайших членов гомологического ряда изменяются по линейному закону;
- 2) свойства изомерных соединений можно рассчитать по их линейным гомологам путем ввода поправочных коэффициентов;
- 3) каждая метильная группа в боковой цепи условно увеличивает длину основной углеродной цепи молекулы на 0,5;
- 4) каждый вторичный, третичный и четвертичный атом углерода заместителя в боковой цепи условно увеличивает длину основной углеродной цепи на 1;
- 5) перемещение по углеродной цепи молекулы алкильного заместителя или функциональной группы не приводит к существенным изменениям пожароопасных свойств молекулы.

Приведенные выше положения требуют введения нового дескриптора, который получил название – условная углеродная цепь (далее УУЦ).

Рассмотрим применение правил углеродной цепи в ручном варианте (далее ПУЦ1) на конкретных примерах.



Так ацеталь (уксусный альдегид) (2) находится между метаналем (1) и пропаналем (3) и, следовательно, пожароопасные свойства альдегида 2 можно определить как среднеарифметическое между значениями показателей пожаровзрывоопасности соединений 1 и 2. Например, его температура вспышки будет равна $[-53,35 + (-30)] / 2 = -41,675 \approx -42$ °С (абсолютная ошибка прогноза

0,85 °С). Аналогично можно определить и другие показатели пожароопасных свойств ацетальдегида (2).

На рисунке 1 приведены примеры определения УУЦ изоальдегидов 4 и 5. Основная углеродная цепь (далее ОУЦ. На рисунке 1 она выделена прямоугольником) соединения 4 состоит из 3-х атомов углерода, следовательно, она равна 3. Боковой заместитель представлен метильным радикалом. Его вклад в условное удлинение ОУЦ, согласно положению 3 ПУЦ, равен 0,5. Таким образом, УУЦ изоальдегида 4 будет равна 3,5. Дробное значение УУЦ означает, что его свойства могут быть определены как среднеарифметическое значение показателей ближайших соседей по гомологическому ряду. Для изобутанала (4) в качестве этих соседей выступают линейные альдегиды с 3 и 4 атомами углерода.

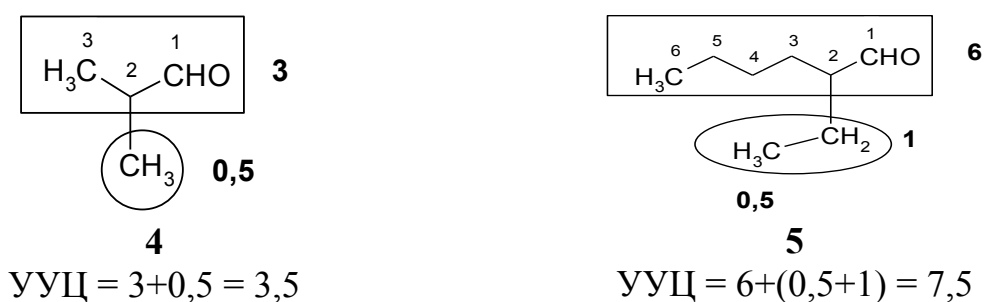


Рисунок 1 – Примеры определения УУЦ изоальдегидов 4 и 5

В случае 2-этилгексаналя (5), как видно из рисунка 1, его ОУЦ равна 6. Этильный заместитель состоит из метильного (CH_3-) и метиленового ($-\text{CH}_2-$) фрагментов, вклады которых в условное удлинение ОУЦ равны 0,5 и 1 соответственно (см. выше положения 3 и 4 ПУЦ). В итоге для изоальдегида 5 получается, что его УУЦ = 7,5. Это означает, что свойства 2-этилгексаналя (5) могут быть вычислены, как среднеарифметическое соответствующих показателей линейных (нормальных) альдегидов с числом атомов углерода 7 и 8.

При этом необходимо отметить, что изомеризация практически не влияет на значение теплоты сгорания и концентрационных пределов воспламенения (КПВ), поэтому прогнозирование этих показателей следует вести не по УУЦ, а по C_x . В связи с этим можно отметить, что в ряду альдегидов уравнения Таубкина (1) и (2) не работают.

$$\frac{C_H(\text{норм.})}{C_H(\text{изо})} = \frac{T_{\text{кип}}(\text{норм.})}{T_{\text{кип}}(\text{изо})} \quad (1)$$

$$\frac{C_H(\text{норм.})}{C_H(\text{изо})} = \frac{T_{\text{кип}}(\text{норм.})}{T_{\text{кип}}(\text{изо})} \quad (2)$$

где $T_{\text{кип}}$ – температура кипения, К; *норм.*; *изо.* – соединения нормального (линейного) и изоостроения.

Метод ПУЦ1 успешно апробирован в рядах карбоновых кислот и спиртов. Все положения ПУЦ работают в этих рядах кислородсодержащих органических соединений. При этом выявлено одно отличие. Метильные радикалы в α -положении спиртов не увеличивают УУЦ.

Учитывая то, что метод ПУЦ1 неудобен для практических расчетов, в результате обработки литературных данных по показателям пожарной опасности нормальных альдегидов, получены эмпирические формулы, которые являются «не ручным» вариантом правил углеродной цепи (далее ПУЦ2).

Проведен сравнительный анализ прогнозов температуры вспышки, температурных и концентрационных пределов воспламенения и теплоты сгорания кислородсодержащих органических соединений типа R–Ф по ПУЦ1 и ПУЦ2, уравнениями ГОСТ 12.1044-89* и Менделеева и Орманди-Крэвена.

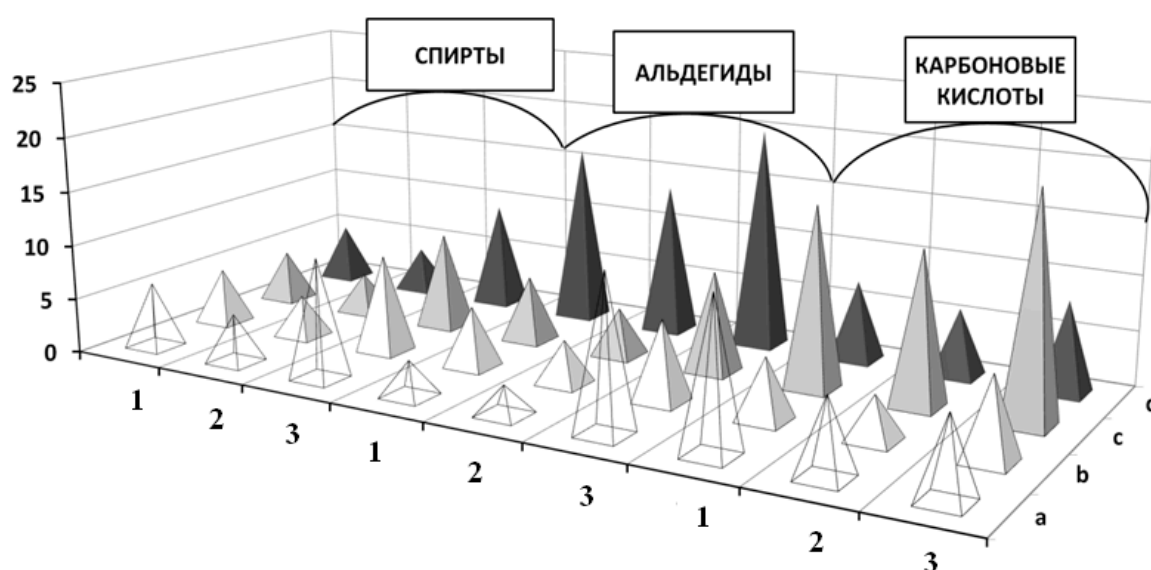
В процессе статистической обработки проведенных расчетов показателей пожарной опасности определены:

- стандартное отклонение (standard deviation – $SD = \sqrt{\frac{\sum (X_{\text{расч}} - X_{\text{экс}})^2}{N}}$);
- средняя абсолютная ошибка (average absolute error – $AAE = \frac{1}{N \sum |X_{\text{расч}} - X_{\text{экс}}|}$);
- средняя абсолютная процентная ошибка (average absolute error – $AAPE = \frac{1}{N} \sum \frac{|X_{\text{расч}} - X_{\text{экс}}|}{|X_{\text{экс}}|} \cdot 100\%$).

На рисунке 2 приведены результаты статистической обработки прогнозирования температуры вспышки спиртов, альдегидов и карбоновых кислот по ПУЦ1, ПУЦ2 и методам сравнения, которые показывают, что

предлагаемые методы ПУЦ1 и ПУЦ2 во многих случаях дают лучшие результаты по сравнению методиками ГОСТ 12.1.044-89*.

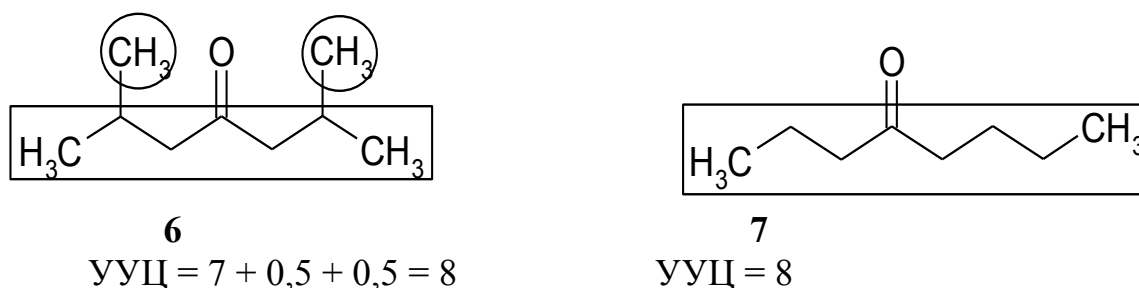
Аналогичная работа выполнена и по другим показателям пожарной опасности соединений типа R–Ф. В результате также подтверждено, что предлагаемые методы ПУЦ1 и ПУЦ2 по точности расчетов теплоты сгорания, температурных и концентрационных пределов воспламенения альдегидов, карбоновых кислот и спиртов сопоставимы с методиками сравнения, а в ряде случаев превосходят их.



1 – стандартное отклонение; 2 – средняя абсолютная ошибка; 3 – средняя абсолютная процентная ошибка;; a – ПУЦ1; b – ПУЦ2; c – уравнение Орманди–Крэвена; d – ГОСТ 12.1.044-89*.

Рисунок 2 – Результаты статистической обработки для прогнозирования температуры вспышки по ПУЦ1, ПУЦ2 и методам сравнения.

В третьей главе рассмотрены гомологические ряды кислородсодержащих производных типа: $R_1\text{--}\Phi\text{--}R_2$. Где R_1 и R_2 алкильные радикалы, а Φ – функциональная группа ($\text{C}=\text{O}$, $-\text{CO}_2-$, $-\text{O}-$). Установлено, что переход от типа соединений R–Ф к типу $R_1\text{--}\Phi\text{--}R_2$ не сказывается на действии метода ПУЦ1. На рисунке 3 представлен пример определения УУЦ кетонов **6** и **7**. УУЦ 2,6-диметилгептан-4-она (**6**) и октан-4-она (**7**) равна 8. Одинаковое значение УУЦ веществ **6** и **7** указывает на близкие пожароопасные свойства этих кетонов (таблица 1).

Рисунок 3 – Определение УУЦ кетонов **6** и **7**

На примерах 2-гексанона (**8**), 3-гексанона (**9**), метилизобутилкетона (**10**) и метилизопропилкетона (**11**) показано, что перемещение кетогруппы или алкильного (метильного) заместителя по ОУЦ молекулы практически не сказывается на изменении пожароопасных свойств (рисунок 4 и табл. 1).

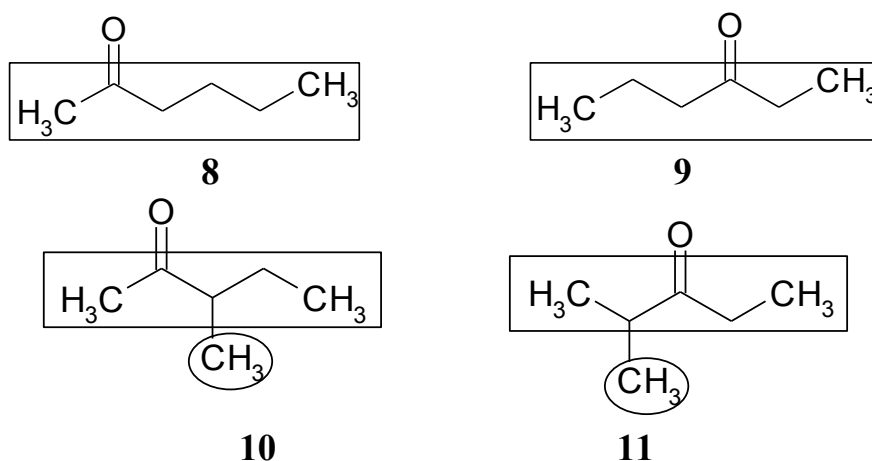
Рисунок 4 – Химическое строение кетонов **8–11**

Таблица 1 – Экспериментальные и расчетные показатели температуры вспышки температурных пределов воспламенения кетонов

Кетон (УУЦ)	$t_{\text{всп}}, ^\circ\text{C}$		НТПВ, $^\circ\text{C}$		ВТПВ, $^\circ\text{C}$	
	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет
6 (8)	50	49,5	45	45,9	83	84
7 (8)	49,2	49,5	45	45,9	86	84
8 (6)	21	22	19	20,7	54	55
9 (6)	23	22	21	20,7	57	55
10 (5,5)	12	13,5	13	13,2	48	47
11 (5,5)	13	13,5	13	13,2	48	47

НТПВ (ВТПВ) – нижний (верхний) температурный предел воспламенения.

Метод ПУЦ1 успешно апробирован в рядах сложных и простых эфирах. Для удобства применения правил углеродной цепи выведены эмпирические зависимости для метода ПУЦ2. При нахождении показателей пожарной опасности нормальных (линейных) кетонов, простых и сложных эфиров использованы в качестве обучающей выборки, а данные по изомерным соединениям в качестве контрольной.

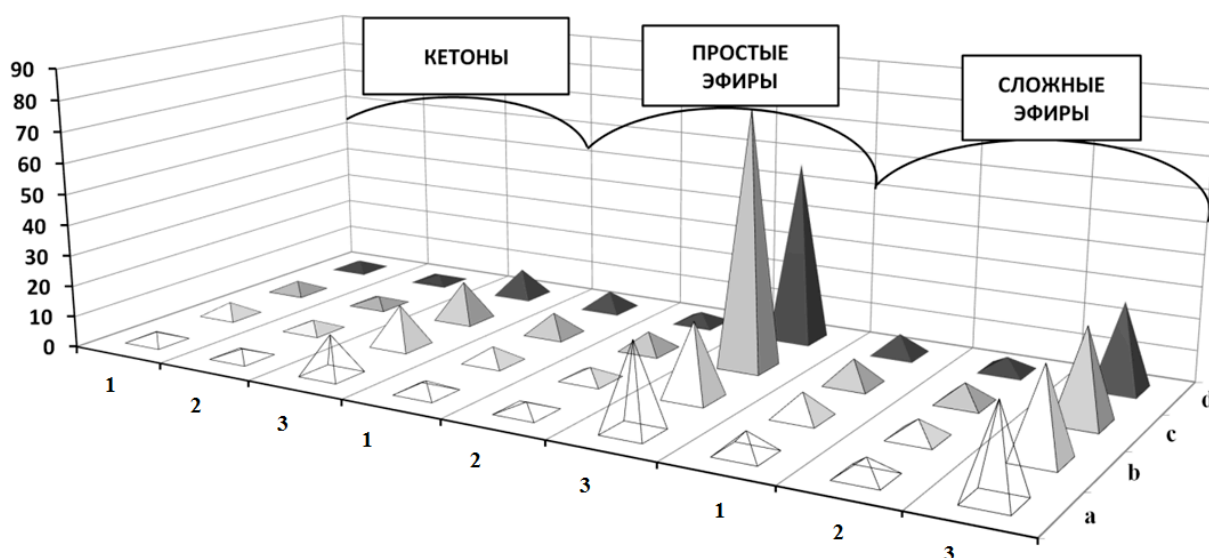
В общей сложности проанализированы показатели пожаровзрывоопасности 25 кетонов, 36 простых и 156 сложных эфиров. Необходимо отметить, что, как и в случае веществ типа R-Ф, концентрационные пределы и теплота сгорания не зависит от изомеризации соединений типа R₁-Ф-R₂.

В процессе статистической обработки проведенных расчетов показателей пожарной опасности определены стандартное отклонение SD, средняя абсолютная ошибка ААЕ и средняя абсолютная процентная ошибка ААРЕ.

На рисунке 5 приведены результаты статистической обработки прогнозирования температуры вспышки кетонов, простых и сложных эфиров по ПУЦ1, ПУЦ2 и методам сравнения, которые показывают, что предлагаемые методы ПУЦ1 и ПУЦ2 во многих случаях дают лучшие результаты по сравнению методиками ГОСТ 12.1.044-89*.

Аналогичная работа выполнена и по другим показателям пожарной опасности соединений типа R₁-Ф-R₂.

В результате также подтверждено, что предлагаемые методы ПУЦ1 и ПУЦ2 по точности расчетов теплоты сгорания, температурных и концентрационных пределов воспламенения кетонов, простых и сложных эфиров сопоставимы с методиками сравнения, а в ряде случаев превосходят их.



1 – SD; 2 – ААЕ; 3 – ААРЕ; а – ПУЦ1, б – ПУЦ2, с – уравнение Орманди – Крэвена, d – ГОСТ 12.1.044-89*

Рисунок 5 – Результаты статистической обработки для прогнозирования температуры вспышки по ПУЦ1, ПУЦ2 и методам сравнения.

В четвертой главе исследована зависимость структуры от температуры вспышки от молекулярных дескрипторов на примере спиртов. С этой целью сформирован массив из 51 спирта был разделен на обучающую и контрольную выборки. С помощью программного комплекса CODESSA PRO для обучающей выборки рассчитано 38 типологических дескрипторов, которые наиболее точно описывают разницу в строении между структурными изомерами. На основе критического анализа полученных корреляционных зависимостей этих дескрипторов от температуры предложено уравнение (3).

$$T_{\text{всп}} = 9,861x_1 - 8,64 \quad (r^2 = 0,9809) \quad (3)$$

где x_1 – дескриптор Kier shape index (order 2).

Для сравнительного анализа возможностей разработанного уравнения (3) и ПУЦ взяты уравнения (4) – (10), разработанные за последние 5 лет и апробированные на кислородсодержащих органических соединениях. Результаты сравнительного анализа представлены в таблице 2.

$$T_{ecn} = 11962,9332 + \sum_i A_i N_i + \sum_j A_j \tanh(N_j/N) + \sum_k A_k P_k - 11818,047475 \exp(1/M) + 184,520799(1/N) \quad (4)$$

$$T_{всп} = 142,434(IVDM) + 74,317(G2e) - 131,058(nRNH2) + 102,298(Hy) - 256,945 \quad (5)$$

$$T_{всп} = 0,8374 \times T_{кип} + (43,5120 + 1,3695 \times Ss - 39,1658 \times Vev1) \quad (6)$$

$$T_{ecn} = 0,7327 T_{кин} + 0,53 \frac{\omega}{T_{кин}} A + 5,4226 \quad (7)$$

$$T_{всп} = 22,26 \times H_{нар}^2 - 400,00 \times n_F + 9,16 \times RT_{m+} + 33,22 \times nHDon^{2/3} + 128,47 \times Ss^{1/3} - 80,67 \quad (8)$$

$$T_{ecn} = \sum_i (a_i k_i) \quad (9)$$

$$t_{ecn} = t_{ecn}(Y_p) + \delta t_{ecn}(Y_{pp}) + \delta t_{ecn}(Y_s) + \delta t_{ecn}(Y_t) + \sum_{i=1}^n [y_i t_{ecn}(CH_{y,i}) + p_i t_{ecn}(CH_{p,i}) + s_i t_{ecn}(CH_{s,i}) + t_i t_{ecn}(CH_{t,i}) + h_i t_{ecn}(CH_{h,i})] \quad (10)$$

где N – общее количество групп, $N = \sum_i N_i + \sum_j N_j$; A_i, A_j – структурные дескрипторы; N_j – количество групп у атома углерода; N_j – количество групп у неуглеродного атома; P_k – фактор позиции; M – молекулярная масса, г/моль; $IVDM$ – информационный индекс; $G2e$ – WHIM дескриптор 2-ой степени симметрии; $nRNH2$ – число первичных аминогрупп; Hy – гидрофильный фактор; Ss – структурный дескриптор равный сумме Кайер-Холла (Kier-Hall) электротопологических состояний; $Vev1$ – объемный дескриптор соответствующий сумме Ван дер Ваальсовой весовой дистанционной матрицы (van der Waals weighted distance matrix); ω – периферический фактор К. Питцера (К. Pitzer); $P_{кр}$ – критическое давление, бар; $A = P_{кр} + \frac{M}{\omega P_{кр}} + \frac{5,1848}{\omega} - \frac{2,7283 T_{кин}}{\omega P_{кр}} + \frac{1,5132 T_{кин}}{P_{кр}}$; $T_{кин}$ – температура кипения, К; $H_{нар}$ – гармонический топологический индекс Наруми (Narumi); n_F – число атомов фтора; RT_{m+} – максимальный индекс, отнесенный к весу атомных масс; $nHDon$ – число атомов доноров для водородной связи; Ss – сумма Кайер-Холла (Kier-Hall) электротопологических состояний; k_i – структурный дескриптор, вычисляемый с помощью теории графов; a_i – константа структурного дескриптора k_i ; $t_{ecn}(Y_p)$ – вклад в температуру вспышки полярной группы, связанной с первичным атомом углерода (CH_2 -группой); $\delta t_{ecn}(Y_s)$ и $\delta t_{ecn}(Y_t)$ – поправочные коэффициенты, учитывающие различие в свойствах функциональных групп, связанных с вторичными и третичными атомами углерода; CH_p, CH_s, CH_b, CH_h – структурные дескрипторы.

Результаты сравнительного анализа приведены в таблице 2, из которой видно, что предлагаемая формула (3) и разработанные правила углеродной цепи дают сопоставимые с уравнениями сравнения (4) – (10) прогнозы температуры вспышки для кислородсодержащих органических соединений.

Таблица 2 – Результаты статистической обработки прогнозов уравнения (3), ПУЦ1, ПУЦ2 и методик сравнения

Метод	Уравнение	SD	AAE	AAPE
Альдегиды				
Структурные дескрипторы	(4) [Jiaetal, 2012]	–	3,64*	1,18*
Физико-химические дескрипторы	(7) [Gharagheizi et al, 2012]	–	–	1,5*
Молекулярные дескрипторы	(8) [Bagheri et al, 2012]	–	–	8,36*
ПУЦ1	–	3,43*	3,00*	0,96*
ПУЦ2	$t_{ecn} = 14,8 \times N_c - 69,45$	4,29	3,57*	1,17*
Карбоновые кислоты				
Структурные дескрипторы	(4)[Jiaetal, 2012]	–	11,38	2,92*
Физико-химические дескрипторы	(7) [Gharagheizi et al, 2012]	–	–	2,5*
ПУЦ1	–	6,49*	4,65*	1,29*
ПУЦ2	$t_{ecn} = 11,762 \times N_c + 24,672$	6,02*	4,86*	1,32*
Спирты				
дескриптор Kier shape index (order 2)	(3)	7,61*	5,41*	1,64*
Структурные дескрипторы	(4)[Jiaetal, 2012]	–	2,63*	0,79*
Молекулярные дескрипторы+GFA	(5) [Khajeh et al, 2011]	15,89*	–	–
Молекулярные дескрипторы+ANFIS	(5) [Khajeh et al, 2011]	12,44*	–	–
Физико-химические дескрипторы	(7) [Gharagheizi et al, 2012]	–	–	1,1* ¹ 1,7* ²
Структурные дескрипторы	(10) [Батов и др., 2011,2014]	1,60 ³	1,30 ³	3,50 ³
ПУЦ1	–	6,09* 2,21 ³	4,61* 2,09 ³	1,37* 5,87 ³
ПУЦ2	$t_{ecn} = 11,458N_c - 11,386$	4,99* 3,18 ³	3,75* 3,02 ³	1,11* 7,08 ³

Метод	Уравнение	SD	AAE	AAPE
Кетоны				
Структурные дескрипторы	(4)[Jiaetal, 2012]		3,64*	1,18*
Молекулярные дескрипторы	(6) [Gharagheizi et al, 2012]	–	–	1,62*
Физико-химические дескрипторы	(7) [Gharagheizi et al, 2012]	–	–	1,4*
Структурные дескрипторы	(10)[Батов и др., 2010, 2011,2014]	5,62	3,65	35,81
ПУЦ1	–	4,26* 5,60 ³	3,71* 4,25 ³	1,26* 14,97 ³
ПУЦ2	$t_{всн} = 14,295N_C - 64,171$	3,10* 7,03 ³	2,35* 5,43 ³	0,75* 44,11 ³

Простые эфиры				
Структурные дескрипторы	(4)[Jiaetal, 2012]		5,32*	1,60*
Молекулярные дескрипторы	(8) [Bagheri et al, 2012]	–	–	8,36*
Физико-химические дескрипторы	(9) [Yimin et al, 2014]	–	–	1,7* ¹ 2,8* ²
ПУЦ1	–	7,28*	4,53*	1,74*
ПУЦ2	$t_{всн} = -0,2801N_C^2 + 20,328N_C - 116,56$	7,54*	6,05*	2,23*

Сложные эфиры				
Структурные дескрипторы	(4)[Jiaetal, 2012]	–	5,32	1,60*
Молекулярные дескрипторы	–	–	7,603	1,38*
Структурные дескрипторы	(9) [Yimin et al, 2014]	–	6,149	1,43*
Структурные дескрипторы	(10)[Батов и др., 2010, 2011,2014]	2,47 ³	1,61 ³	13,14 ³
ПУЦ1	–	4,49* 3,89 ³	3,53* 3,07 ³	1,12* 20,13 ³
ПУЦ2	$t_{всн} = -0,3107N_C^2 + 17,475N_C - 66,8$	6,35* 4,94 ³	4,64* 3,77 ³	1,34* 13,74 ³

Примечания. * Ошибки вычислены для значений температуры вспышки в Кельвинах. 1 Нормальные соединения. 2 Изосоединения. 3 По данным и выборке, которые приведены в работах Батова, за исключением непредельных соединений.

Изобутилметилкетон (метилизобутилкетон) **(12)** применяется в нефтегазовой отрасли в качестве реагента для депарафинизации нефтепродуктов, а уксусная кислота **(13)**, как замедлитель скорости растворения карбонатной породы. Для этих соединений экспериментально определены температура вспышки в закрытом тигле, нижний и верхний температурные пределы воспламенения. Полученные значения этих показателей пожаровзрывоопасности изобутилметилкетона и уксусной кислоты хорошо согласуются с результатами расчетами данных индексов по методам ПУЦ1 и ПУЦ2.

По методу ВНИИПО определены условия пожаровзрывобезопасности кетона **12** и кислоты **13** по ГОСТ 12.1.044 (см. табл. 3).

Таблица 3 – Условия пожаровзрывобезопасности соединений **12** и **13**

Изобутилметилкетон (метилизобутилкетон) (12)		
$C_{г,без} \leq 0,89 \%$	$C_{ф,без} \geq 57,31 \%$	$T_{всп,д} \leq 252 \text{ К}$
$C_{г,без} \geq 9,26 \%$	$C_{O_2,без} \leq 8,42 \%$	$T_{без} \leq 582 \text{ К}$
Уксусная кислота (13)		
$C_{г,без} \leq 3,41 \%$	$C_{ф,без} \geq 88,01 \%$	$T_{всп,д} \leq 278 \text{ К}$
$C_{г,без} \geq 22,12 \%$	$C_{O_2,без} \leq 2,81 \%$	$T_{без} \leq 586 \text{ К}$

Примечания. $C_{г,без}$ – безопасная концентрация. $C_{ф,без}$ – безопасная флегматизирующая концентрация флегматизатора. $C_{O_2,без}$ – безопасная концентрация кислорода в горючей смеси. $T_{всп,д}$ – допустимая температура вспышки. $T_{без}$ – безопасная температура.

По мультиэнергетическому методу TNO (Нидерландская организация прикладных научных исследований) выполнен прогноз возможных зон поражения и повреждения при дефлаграционном взрыве 10, 100 и 1000 кг паров изобутилметилкетона **(12)** и уксусной кислоты **(13)**.

Информация о показателях пожаровзрывоопасности диалкилкарбонатов ограничивается только сведениями для диметильного и диэтильного производных. В связи с этим двумя способами с помощью ПУЦ1 и сравнительным методом вычислены индексы пожарной опасности 10

представителей этого класса органических соединений. Определены условия пожаровзрывобезопасности к технологическим процессам, в которых обращается диэтилкарбонат по ГОСТ 12.1.044. По мультиэнергетическому методу TNO выполнен прогноз возможных зон поражения и повреждения при дефлаграционном взрыве 10, 100 и 1000 кг паров диэтилкарбоната.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1 Путем комбинации двух основных существующих подходов (дескрипторный и сравнительный методы) на базе выборки, состоящей из 316 спиртов, альдегидов, карбоновых кислот, кетонов и простых и сложных эфиров, разработан новый метод прогнозирования основных показателей пожаровзрывоопасности кислородсодержащих органических соединений. Данный метод получил название – правила углеродной цепи.

2 Правила углеродной цепи апробированы в рядах альдегидов, карбоновых кислот, спиртов, кетонов, простых и сложных эфиров нормального строения. На примерах кислородсодержащих органических соединений изомерного строения проведена верификация данного метода. Правила углеродной цепи с приемлемой точностью позволяют определять неизвестные пожаровзрывоопасные свойства альдегидов, карбоновых кислот, спиртов, кетонов, простых и сложных эфиров, включая органические растворители для нефтегазовой отрасли.

3 На примере спиртов, кетонов, альдегидов, карбоновых кислот, простых и сложных эфиров проведен сравнительный анализ правил углеродной цепи с нормативными методиками ГОСТ 12.1.044-89, формулой Менделеева и основными уравнениями, которые получены в нашей стране и за рубежом за последние 5 лет. Установлено, что разработанный метод дает сопоставимые результаты прогнозов основных показателей пожаровзрывоопасности с уравнениями из ГОСТ 12.1.044-89*, а в ряде случаев позволяет более точно вычислять показатели пожарной опасности кислородсодержащих органических соединений. Полученные результаты диссертационного исследования могут быть

использованы для дополнения и проверки существующих баз данных по показателям пожаровзрывоопасности органических соединений.

4 Для практического применения правил углеродной цепи специалистами в области пожарной безопасности на основе нового дескриптора условная углеродная цепь выведены эмпирические зависимости и разработана компьютерная программа «Прогнозирование пожароопасных свойств горючих жидкостей» по расчету температуры вспышки, теплоты сгорания, нижнего и верхнего температурных пределов воспламенения и нижнего и верхнего концентрационных пределов воспламенения для кислородсодержащих органических соединений.

5 Определены пожаровзрывобезопасные условия с использованием метода «правила углеродной цепи» для обращения и хранения изобутилметилкетона и уксусной кислоты. Полученные результаты могут быть использованы при составлении разделов по безопасности технологических регламентов и планов локализации и ликвидации аварийных ситуаций (ПЛАС) для объектов нефтегазовой отрасли.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

По материалам диссертации опубликовано 27 работ и получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ, в том числе:

В российских ведущих рецензируемых научных журналах по перечню ВАК при Минобрнауки РФ:

1. Алексеев, С.Г. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. I. Алканола / С.Г. Алексеев, Н.М. Барбин, К.С. Алексеев, С.А. Орлов // Пожаровзрывобезопасность. – 2010. – Т. 19. – № 5. – С. 23-30. (0,80 п.л./0,20 п.л.).

2. Алексеев, С.Г. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. II. Кетоны (часть 1) / С.Г. Алексеев, Н.М. Барбин, К.С. Алексеев, С.А. Орлов // Пожаровзрывобезопасность. – 2011. – Т. 20, № 6. – С. 8-15. (0,80 п.л./0,20 п.л.).

3. Алексеев, С.Г. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. III. Кетоны (часть 2) / С.Г. Алексеев, Н.М. Барбин, К.С. Алексеев, С.А. Орлов // Пожаровзрывобезопасность. – 2011. – Т. 20, № 7. – С. 8-13. (0,60 п.л./0,15 п.л.).

4. Алексеев, С.Г. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. IV. Простые эфиры / С.Г. Алексеев, Н.М. Барбин, К.С. Алексеев, С.А. Орлов // Пожаровзрывобезопасность. – 2011. – Т. 20, № 9. – С. 9-16. (0,80 п.л./0,20 п.л.).

5. Алексеев, К.С. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. VI. Альдегиды / К.С. Алексеев, Н.М. Барбин, С.Г. Алексеев // Пожаровзрывобезопасность. – 2012. – Т. 21, № 9. – С. 29-37. (0,90 п.л./0,30 п.л.).

6. Алексеев, К.С. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. V. Карбоновые кислоты / К.С. Алексеев, Н.М. Барбин, С.Г. Алексеев // Пожаровзрывобезопасность. – 2012. – Т. 21, № 7. – С. 35-46. (1,20 п.л./0,40 п.л.).

7. Алексеев, С.Г. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. VIII. Сложные эфиры (часть 1) / С.Г. Алексеев, К.С. Алексеев, Н.М. Барбин // Пожаровзрывобезопасность. – 2013. – Т. 22, № 1. – С. 31-57. (2,70 п.л./0,90 п.л.).

8. Алексеев, С.Г. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. X. Сложные эфиры (часть 2) / С.Г. Алексеев, К.С. Алексеев, Л.О. Животинская, Н.М. Барбин // Пожаровзрывобезопасность. – 2013. – Т. 22, № 5. – С. 9–19. (1,10 п.л./0,28 п.л.).

9. Алексеев, С.Г. Температура вспышки. Часть III. Методы расчета через температуру кипения / С.Г. Алексеев, В.В. Смирнов, К.С. Алексеев, Н.М. Барбин // Пожаровзрывобезопасность. – 2014. – Т. 23, № 3. – С. 30-43. (1,40 п.л./0,35 п.л.).

10. Алексеев, С.Г. Температура вспышки. Часть IV. Deskрипторный метод расчета / С.Г. Алексеев, К.С. Алексеев, В.В. Смирнов, Н.М. Барбин // Пожаровзрывобезопасность. – 2014. – Т. 23, № 5. – С. 18-37. (1,90 п.л./0,47 п.л.).

11. Алексеев, К.С. Применение дескрипторного метода QSPR для прогнозирования температуры вспышки спиртов / К.С. Алексеев, Н.М. Барбин, А.В. Калач, Е.В. Калач // Пожаровзрывобезопасность. – 2014. – Т. 23, № 1. – С. 21-24. (0,40 п.л./0,10 п.л.).

12. Алексеев, К.С. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. Часть XXII. Диалкилкарбонаты / К.С. Алексеев, С.Г. Алексеев, Н.М. Барбин // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т. 45, № 1. – С. 93-100. (1,04 п.л./0,35 п.л.)

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ:

1. Алексеев, С.Г. Прогнозирование пожароопасных свойств горючих жидкостей / С.Г. Алексеев, К.С. Алексеев, Н.М. Барбин и др. // Свидетельство РФ о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016612899 (дата поступления заявки 24.11.2015, дата регистрации в госреестре 11.03.2016). Бюл. ФИПС «Программы для ЭВМ. Базы данных. Топологии интегральных микросхем». – 2016. – № 4.

Публикации в других научных изданиях:

1. *Алексеев, К.С.* Прогнозирование показателей пожарной опасности в ряду изомерных одноатомных спиртов / *К.С. Алексеев, С.Г. Алексеев, Н.М. Барбин, С.А. Орлов* // Сб. IV Всеросс. научно-практ. конф. «Актуальные проблемы обеспечения безопасности в Российской Федерации. – Екатеринбург : УрИ ГПС МЧС России, 2010. – Ч. 1. – С. 5-7. (0,19 п.л./0,05 п.л.).

2. *Алексеев, К.С.* Показатели пожарной опасности и эффект положения функциональной группы / *К.С. Алексеев, Н.М. Барбин, С.Г. Алексеев* // Безопасность критичных инфраструктур и территорий: Мат. IV Всеросс. конф. и XIV школы молодых ученых. – Екатеринбург : УрО РАН, 2011. – С. 80-81. (0,13 п.л./0,04 п.л.).

3. *Алексеев, С.Г.* Корреляция «строение-свойство» в ряду простых эфиров // Пожарная безопасность: проблемы и перспективы II Всеросс. научно-практ. конф. с международным участием. В 2 Ч. / *С.Г. Алексеев, К.С. Алексеев, Н.М. Барбин, С.А. Орлов.* – Воронеж : ВИ ГПС МЧС России, 2011. – Ч. 1. – С. 4-6. (0,19 п.л./0,05 п.л.).

4. *Алексеев, К.С.* Корреляция химического строения и пожароопасных свойств в ряду альдегидов / *К.С. Алексеев, Н.М. Барбин, С.Г. Алексеев* // Проблемы пожарной безопасности: пути их решения и совершенствование противопожарной защиты: мат. Всеросс. научно-практ. конф. с международным участием. – Екатеринбург : ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», 2012. – С. 5-7. (0,19 п.л./0,06 п.л.).

5. *Алексеев, К.С.* Корреляция химическое строение – пожароопасные свойства в ряду карбоновых кислот / *К.С. Алексеев, Н.М. Барбин, С.Г. Алексеев* // Актуальные проблемы обеспечения безопасности в Российской Федерации. VI Всеросс. научно-практ. конф. – Екатеринбург : Уральский институт ГПС МЧС России, 2012. – Ч. 1. – С. 57-62. (0,39 п.л./0,13 п.л.).

6. *Алексеев, С.Г.* Прогнозирование показателей пожарной опасности в ряду сложных эфиров / *С.Г. Алексеев, К.С. Алексеев, Н.М. Барбин* // Безопасность критичных инфраструктур и территорий: Мат. V Всеросс. конф. и XV школы молодых ученых. – Екатеринбург : УрО РАН, изд-во АМБ, 2012. – С. 76-77. (0,13 п.л./0,04 п.л.).

7. *Алексеев К.С.* Пожарная опасность дейтерированных спиртов / *К.С.Алексеев, Н.М. Барбин, С.Г. Алексеев, Н.В. Шимон* // Актуальные проблемы обеспечения безопасности в Российской Федерации: V Всероссийская научно-практическая конференция. – Екатеринбург : Уральский институт ГПС МЧС России, 2011. – Ч. 1. – С. 11-12. (0,13 п.л./0,03 п.л.).

8. *Алексеев, С.Г.* Правило «углеродной цепи» в ряду кетонов / *С.Г. Алексеев, Н.М. Барбин, К.С. Алексеев, С.А. Орлов* // Безопасность критичных инфраструктур и территорий:

Материалы IV Всероссийской конференции и XIV школы молодых ученых. – Екатеринбург : УрО РАН, 2011. – С. 82-83. (0,13 п.л./0,03 п.л.).

9. Алексеев, С.Г. Прогнозирование показателей пожарной опасности в ряду линейных кетонов / С.Г. Алексеев, Н.М. Барбин, К.С. Алексеев // Безопасность критичных инфраструктур и территорий: Материалы IV Всероссийской конференции и XIV школы молодых ученых. – Екатеринбург : УрО РАН, 2011. – С. 84. (0,06 п.л./0,02 п.л.).

10. Алексеев, К.С. Deskriptорный метод в прогнозировании показателей пожарной опасности в ряду изомерных спиртов / К.С. Алексеев // Актуальные проблемы обеспечения безопасности в Российской Федерации. Материалы Недели Науки (27–31 мая 2013 года). – Екатеринбург : Уральский институт ГПС МЧС России, 2013. – С. 23–24. (0,13 п.л./0,13 п.л.).

11. Алексеев, К.С. QSPR исследование в ряду органических кислородсодержащих соединений / К.С. Алексеев // Безопасность критичных инфраструктур и территорий: Материалы VI Всероссийской конференции и XVI школы молодых ученых. – Екатеринбург : УрО РАН, изд-во АМБ, 2014. – С. 78. (0,06 п.л./0,06 п.л.).

12. Алексеев, С.Г. Методы прогнозирования основных показателей пожаровзрывоопасности органических соединений / С.Г. Алексеев, К.С. Алексеев, Н.М. Барбин // Техносферная безопасность. – 2015. – № 2 (7). – С. 4-14. (0,88 п.л./0,29 п.л.).

13. Алексеев, К.С. Сравнительный анализ методов прогнозирования пожарной опасности в ряду альдегидов / К.С. Алексеев, С.Г. Алексеев, Н.М. Барбин // Пожарная безопасность: проблемы и перспективы: Сб. статей по материалам VI Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. уч. 23-24 сент. 2015 г.: в 2-х ч. – Воронеж : ФГБОУ ВО Воронежский институт ГПС МЧС России, 2015. Ч 1. – С. 107-109. (0,16 п.л./0,05 п.л.).

14. Алексеев, К.С. Последние достижения в прогнозировании основных показателей пожаровзрывоопасности / К.С. Алексеев, С.Г. Алексеев, В.В. Смирнов и др. // Актуальные проблемы обеспечения безопасности в Российской Федерации. Часть 1: материалы Дней науки (1-5 июня 2015): в 2-х ч. / сост. М.Ю. Порхачев, О.Ю. Демченко. – Екатеринбург: – Уральский институт ГПС МЧС России, 2015. – С. 5-6. (0,10 п.л./0,02 п.л.).

15. Алексеев, К.С. Сравнительный анализ методик прогнозирования температуры вспышки на примере альдегидов / К.С. Алексеев, С.Г. Алексеев, Н.М. Барбин // Актуальные проблемы обеспечения безопасности в Российской Федерации. Часть 1: материалы Дней науки (1-5 июня 2015): в 2-х ч. / сост. М.Ю. Порхачев, О.Ю. Демченко. – Екатеринбург: – Уральский институт ГПС МЧС России, 2015. – С. 10-12. (0,15 п.л./0,05 п.л.).

Подписано в печать __. __. 2016 г. Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16.

Гарнитура «Таймс». Усл. печ. л. ____. Тираж 100 экз. Заказ № ____.

Издательство Уфимского государственного нефтяного технического университета

Адрес издательства и типографии:

450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1