

С. Г. АЛЕКСЕЕВ, канд. хим. наук, доцент, начальник отдела Уральского института ГПС МЧС РФ, г. Екатеринбург, Россия

В. В. СМИРНОВ, преподаватель Уральского института ГПС МЧС РФ, аспирант Научно-инженерного центра "Надежность и ресурс больших систем и машин" УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Н. М. БАРБИН, д-р техн. наук, канд. хим. наук, заведующий кафедрой Уральского института ГПС МЧС РФ, г. Екатеринбург, Россия

УДК 614.841

ТЕМПЕРАТУРА ВСПЫШКИ.

Часть I. ИСТОРИЯ ВОПРОСА, ДЕФИНИЦИИ, МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ*

Рассмотрены классификации легковоспламеняющихся и горючих жидкостей в разных странах и в различное время. Проведено разграничение определений температуры вспышки по физической сущности. Дан сравнительный анализ экспериментальных методов определения температуры вспышки.

Ключевые слова: температура вспышки; легковоспламеняющаяся жидкость; горючая жидкость; метод.

Несмотря на то, что по международным стандартам ISO 3679 и ISO 13736 температура вспышки не является константой физико-химических свойств вещества или материала, поскольку зависит от аппаратного дизайна и методики ее определения [1–3], в настоящее время она рассматривается фактически как один из полноправных показателей физико-химических свойств жидких веществ и материалов. Именно поэтому данные по температурам вспышки веществ и материалов легко найти не только в специальной литературе [4–13], но и в химических справочниках и базах данных [14–23].

Данный показатель нашел отражение и в нормативных документах, затрагивающих различные аспекты пожаровзрывобезопасности. Однако основным его назначением является применение его в качестве критерия при классификации воспламеняющихся жидкостей на легковоспламеняющиеся (ЛВЖ) и горючие (ГЖ). В разных странах на протяжении более чем вековой истории использовались различные подходы к классификации ЛВЖ и ГЖ. Так, в Великобритании в "Petroleum Act" от 1862 г. было указано, что к ЛВЖ относятся жидкости с температурой вспышки ниже 100 F (37,8 °C), а в 1879 г. за точку отсчета была принята температура вспышки в закрытом тигле (прибор Абеля), равная 73 F (22,8 °C). В 1869 г. в г. Новый Орлеан (New Orleans, США) за мерилу деления ЛВЖ и ГЖ была взята температура

110 F (43,3 °C), что в 1871 г. было одобрено конгрессом США [24]. В настоящее время в Америке используются два подхода к классификации ЛВЖ–ГЖ — по NFPA (National Fire Protection Association) и OSHA (Occupational Safety and Health Administration), различия между которыми на сегодняшний день сведены к минимуму (табл. 1).

Таблица 1. Американские критерии классификации ЛВЖ–ГЖ

Класс, группа	NFPA [25, 26], OSHA [27]		
	$t_{всп}$, °C (F)	$t_{кип}$, °C (F)	Метод определения
ЛВЖ:			ASTM D 56, ASTM D 93, ASTM D 3278, ASTM D 3828
IA	Менее 22,8 (73)	Менее 37,8 (100)	
IB	Менее 22,8 (73)	Не менее 37,8 (100)	
IC	Не менее 22,8 (73) и менее 37,8 (100)	–	
ГЖ:			
II ¹	Не менее 37,8 (100) и менее 60 (140)	–	
IIIА ¹	Не менее 60 (140) и менее 93 ² (200)	–	
IIIВ	Не менее 93 ² (200)	–	

¹ OSHA [27] исключает из классов II и IIIА любые смеси, содержащие не менее 99 % (об.) компонента с температурой вспышки не менее 93,3 °C (200 F).

² В OSHA [27] сделан более точный переход от температурной шкалы Фаренгейта к шкале Цельсия (200 F = 93,3 °C).

* По материалам V Всероссийской конференции "Актуальные проблемы обеспечения безопасности в Российской Федерации" (г. Воронеж, 26 октября 2011 г.).

Таблица 2. Классификация и элементы знаков опасности для воспламеняющихся жидкостей

Характеристика	Класс 1	Класс 2	Класс 3	Класс 4
Температура вспышки (з. т.), °C (F)	<23 (73)	<23 (73)	>23 (73,4); ≤60 (140)	>60 (140); ≤93 (200)
Температура кипения, °C (F)	≤35 (95)	>35 (95)	–	–
Символ				Символ не используется
Сигнальное слово	Опасно	Опасно	Осторожно	Осторожно
Краткая характеристика опасности	Чрезвычайно легковоспламеняющаяся жидкость	Весьма воспламеняющаяся жидкость	Воспламеняющаяся жидкость	Горючая жидкость

В Советском Союзе, а затем и в Российской Федерации также использовались различные подходы для классификации ЛВЖ–ГЖ. Так, в 30–40-е годы прошлого столетия к ГЖ относились жидкости с температурой вспышки от 100 °C и выше, а ЛВЖ делились на три класса [28]:

- 1-й класс: $t_{всп} < 28 \text{ }^\circ\text{C}$;
- 2-й класс: $28 \text{ }^\circ\text{C} \leq t_{всп} < 45 \text{ }^\circ\text{C}$;
- 3-й класс: $45 \text{ }^\circ\text{C} \leq t_{всп} < 100 \text{ }^\circ\text{C}$.

В дальнейшем в СНиП II–П.3–70 в качестве критерия классификации воспламеняющихся жидкостей на ЛВЖ и ГЖ использовалась температура вспышки, равная 45 °C [29]. В ГОСТ 12.1.004–76 реализован современный подход к делению ЛВЖ и ГЖ: за критерий принята температура вспышки, равная 61 °C (в закрытом тигле) или 66 °C (в открытом тигле). По ГОСТ 12.1.017–80 [30, 31] ЛВЖ делились на три разряда:

- I (особо опасные):
 $t_{всп} \leq -18 \text{ }^\circ\text{C}$ (з. т.) или $t_{всп} \leq -13 \text{ }^\circ\text{C}$ (з. т.);
- II (постоянно опасные):
 $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ (з. т.) $< t_{всп} \leq 23 \text{ }^\circ\text{C}$ (з. т.) или $-13 \text{ }^\circ\text{C}$ (о. т.) $< t_{всп} \leq 27 \text{ }^\circ\text{C}$ (о. т.);
- III (опасные при повышенной температуре):
 $23 \text{ }^\circ\text{C}$ (з. т.) $< t_{всп} \leq 61 \text{ }^\circ\text{C}$ (з. т.) или $27 \text{ }^\circ\text{C}$ (о. т.) $< t_{всп} \leq 66 \text{ }^\circ\text{C}$ (о. т.).

В настоящее время ГОСТ 12.1.044–89* [32] в классе ЛВЖ выделяет группу особо опасных с $t_{всп} \leq 28 \text{ }^\circ\text{C}$, но при этом в нем не уточняется, о каком типе тигля идет речь. В ГОСТ Р 53856–2010 [33] нашли свое отражение рекомендации ООН [34], согласно которым воспламеняющиеся жидкости делятся на четыре класса (табл. 2), однако при этом в него не внесены примечания относительно нефтепродуктов с температурой вспышки от 55 до 75 °C, жидкостей с $t_{всп} > 35 \text{ }^\circ\text{C}$ и вязких воспламеняющихся жидкостей, а также знаки опасности. Последние нашли отражение в ГОСТ 31340–2007 [35].

В списке национальных стандартов для определения температуры вспышки как в первой, так и во второй редакции рекомендаций ООН [34, 36] указан только один российский стандарт — ГОСТ 12.1.044,

Таблица 3. Европейские классификации воспламеняющихся жидкостей

Обозначение группы	Символ группы	Название группы	Классификационные критерии
CPL			
R12	F+	Особо опасные ЛВЖ (Extremely Flammable)	$t_{кип} \leq 35 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{всп} < 0 \text{ }^\circ\text{C}$
R11	F	Высокоопасные ЛВЖ (Highly Flammable)	$t_{всп} < 21 \text{ }^\circ\text{C}$
R10	–	ЛВЖ (Flammable)	$21 \text{ }^\circ\text{C} \leq t_{всп} \leq 55 \text{ }^\circ\text{C}$
–	–	Не классифицируются	$t_{всп} > 61 \text{ }^\circ\text{C}$
CLP			
Категория 1	–	–	$t_{кип} \leq 35 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{всп} < 23 \text{ }^\circ\text{C}$
Категория 2	–	–	$t_{кип} > 35 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{всп} < 23 \text{ }^\circ\text{C}$
Категория 3	–	–	$23 \text{ }^\circ\text{C} \leq t_{всп} \leq 60 \text{ }^\circ\text{C}$
Примечание. Нефтепродукты с температурой вспышки от 55 до 75 °C (включительно) могут быть отнесены к категории 3.			

да и тот в недействующей редакции от 1984 г. Отметим, что ранее в ООН придерживались иной классификации, которая очень близка к подходу, изложенному в ГОСТ 12.1.044–89* [32]. Согласно этому подходу к ЛВЖ относились воспламеняющиеся жидкости с температурой вспышки не выше 60,5 °C (141 F) в закрытом тигле и не выше 65,6 °C (150 F) в открытом [37]. Подобные классификации воспламеняющихся жидкостей действовали в ЮАР и Австралии [38, 39].

Однако не только комитеты ООН, но и другие организации создают международные нормативные документы, в которых затрагиваются вопросы классификации воспламеняющихся жидкостей на ЛВЖ и ГЖ. Так, “International Code Council” с 2000 г. лоббирует американский подход к делению ЛВЖ и ГЖ в качестве международной классификации [40–44].

Таблица 4. Сравнительный анализ некоторых методов определения температуры вспышки [1–3, 24, 32, 60–65, 67, 69, 70]

Метод испытания	Тигель	Скорость нагрева, °С/мин	Шаг проверки, °С	Перемешивание, мин ⁻¹	Рабочий диапазон по $t_{всп}$, °С	Сходимость, °С ($t_{всп}$, °С)	Воспроизводимость, °С ($t_{всп}$, °С)	Стандарт
Пенски–Мартенса (А)	Закрытый	5...6	1...2	90...120	<370	1,2...7,3*	2,8...17,8*	ASTM D 93; BS EN ISO 2719; BS 2000-34; ГОСТ Р EN ISO 2719
Пенски–Мартенса (Б)	Закрытый	1...1,5	2	250±10				
Тага	Закрытый	1...3	0,5–1	Нет	<93	1,1 (<60); 1,7 (60...93)	3,3 (<13); 2,2 (13...59); 3,3 (60...93)	ASTM D 56; ГОСТ Р 53717
Сетафлэш (Setaflash)	Закрытый	–	0,5	Нет	0...110 RT**...300	1,7...3,3 0,5...3,3	5 1,5...12,4	ASTM D 3278 ASTM D 3828
Абеля	Закрытый	1	0,5	30±5	–30...70	1	1,5	BS EN ISO 13736; ISO 13736
Закрытый тигель	Закрытый	5...6; 0,3 (для лаков). Разность температур образца и бани ≤2 °С	1...2; 0,5 (для лаков)	90...120	–15...360	2...5,5	3,5...8	ГОСТ 12.1.044–89*
		5–6	1–2	–	–	2...5	4...8	ГОСТ 6356
		2	2	60	150...250	3	–	ГОСТ 9287–59
Равновесный	Закрытый	Разность температур образца и бани ≤2 °С	0,5	См. методы Пенски–Мартенса и Тага	0...110	2	3	ASTM D 3924; ASTM D 3941 BS EN ISO 1523; BS 2000-492 ISO 1516
		0,3 ~0,1			–18...165 –30...110			
Ускоренный равновесный	Закрытый	Разность температур образца и бани ≤2 °С	0,5...1	Нет	–30...300	0,5...3,7*	1,5...15	BS EN ISO 3679; BS 2000-523; ISO 3679; ГОСТ Р ИСО 3679
Кливленда	Открытый	5–6	2	Нет	>79	8 5	17 16	ASTM D 95; ISO 2592 ГОСТ 4333–87
Бренкена	Открытый	4	2	Нет	–	4	6	ГОСТ 4333–87
Тага	Открытый	1	1	Нет	–18...165	5	7	ASTM D 1310
Открытый тигель	Открытый	5...6; 0,3 (для лаков и вязких жидкостей)	1–2	Нет	–15...360	8	16	ГОСТ 12.1.044–89*
		4	2	Нет	–	4	16	ГОСТ 26378.4

* В зависимости от интервала температур вспышки. ** RT – комнатная температура.

Наряду с этим существует и европейская классификация **CLP** (**C**lassification, **L**abelling and **P**ackaging), которая приходит на смену **CPL** (**C**lassification, **P**ackaging and **L**abelling)* [45–50] (табл. 3). Однако этот процесс перехода идет медленно, например Болгария в конце 2009 г. внесла изменения в национальную классификацию [52], которые можно рассматривать, скорее всего, как шаг в сторону **CPL**, а не **CLP**.

В Австралии действует подход, близкий к системе классификации **CLP**, в которой также выделяется три категории ЛВЖ. Отличие заключается в том, что для 1-й категории температура вспышки не лимитируется, а ГЖ подразделяются на две группы: **C1** ($61\text{ °C} \leq t_{\text{всп}} \leq 150\text{ °C}$) и **C2** ($t_{\text{всп}} > 150\text{ °C}$) [53, 54].

История вопроса о классификации ЛВЖ и ГЖ показывает ее условность и неопределенность, а также отсутствие какого-либо учета физико-химических аспектов процесса горения жидкостей. Тем не менее этот момент необходимо учитывать при проведении пожарно-технических исследований инцидентов, связанных с применением, хранением и перевозкой ЛВЖ и ГЖ.

Теперь перейдем к определению понятия “температура вспышки”. Анализируя существующие определения, можно выделить несколько их уровней:

- 1-й уровень: указывается, что это температура жидкости, при которой образуются горючие пары, способные вспыхивать от источника зажигания. Иногда отмечается, что это скорректированная температура относительно нормального атмосферного давления (101,3 кПа, 760 мм рт. ст.) [46, 51, 55–58];
- 2-й уровень: дополнительно подчеркивается, что это температура, определенная в специальных условиях или на специальном приборе [1–3, 24, 27, 34, 36, 49, 59–66];
- 3-й уровень: указывается отличие температуры вспышки от температуры воспламенения (fire point)** [10, с. 13, 32, 67].

Таким образом, можно сделать вывод, что приведенные в отечественных стандартах определения

температуры вспышки [32, 67] наиболее полно отражают ее физическую сущность.

С физической точки зрения именно температура воспламенения, а не вспышки наиболее полно отражает способность веществ и материалов к возникновению и поддержанию горения, но в силу несовершенства существующих методов ее определения за критерий оценки пожаровзрывоопасности веществ и материалов принята все же температура вспышки.

В настоящее время существуют два подхода к определению температуры вспышки: подход “открытого тигля” и подход “закрытого тигля”.

Подход “открытого тигля” реализован в методах Тага, Кливленда и Бренкена, а подход “закрытого тигля” — в методах Абеля, Пенски–Мартенса, Абеля–Пенского, Тага и в микрометоде Сетафлэш (объем образца 2–4 мл)***. Существует также модификация подхода “закрытого тигля” — “равновесный метод”, в котором используется аппаратура методов Абеля, Пенски–Мартенса и Тага с применением жидкостных (вода, 50 %-ный водный раствор этиленгликоля, силиконовое масло) и песчаной бань и поддержанием разницы температур образца и бани не более 2 °C. Сравнительный анализ методов определения температуры вспышки, приведенный в табл. 4, дает общее представление об основных параметрах существующих методов. В качестве общего недостатка всех стандартных методов, которые предполагают определение температуры вспышки при температуре жидкости ниже комнатной, можно указать отсутствие в установке (приборе) сменной охлаждающей (морозильной) бани. Действующая методика предполагает предварительное охлаждение образца ниже предполагаемой температуры вспышки с последующим естественным подъемом его температуры в приборе. Обеспечить в этих условиях нормируемую скорость подъема температуры весьма проблематично.

В заключение отметим, что в результате вступления России в ВТО от государства в ближайшем будущем следует ожидать шагов по унификации отечественной системы классификации воспламеняющихся жидкостей с одним из международных подходов по этому вопросу.

* Данный подход используется не только в европейских странах, его применяют, в частности, в Малайзии [51].

** Интересно отметить, что еще в 40-х годах прошлого столетия в советской технической литературе подчеркивалось, что при температуре вспышки скорость испарения воспламеняющейся жидкости недостаточна для поддержания ее горения [28, 68].

*** В ряде стран также имели хождение методы Маркуссона, Мура, Эллиотта и де Граафа в открытом тигле и метод Абеля–Пенского в закрытом тигле, который действует в Германии по настоящее время.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ISO 3679:2004 (E). Determination of Flash Point — Rapid Equilibrium Closed Cup Method. — Geneva : ISO Copyright Office, 2004. — 18 p.
2. ISO 13736:2008 (E). Determination of Flash Point — Abel Closed Cup Method. — Geneva : ISO Copyright Office, 2008. — 22 p.

3. British Standard. BS EN ISO 13736:2008. Determination of Flash Point — Abel Closed Cup Method (ISO 13736:2008). — London : BSI, 2009. — 22 p.
4. Пожарная опасность веществ и материалов, применяемых в химической промышленности : справочник / Под ред. *И. В. Рябова*. — М. : Химия, 1970. — 336 с.
5. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения : справ. — В 2 кн. / Под ред. *А. Н. Баратова* и *А. Я. Корольченко*. — М. : Химия, 1990. — Кн. 1. — 496 с.; кн. 2. — 384 с.
6. *Корольченко А. Я., Корольченко Д. А.* Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения : справочник: в 2 ч. — М. : Асс. “Пожнаука”, 2004. — Ч. 1. — 713 с.; ч. 2. — 774 с.
7. *Земский Г. Т.* Физико-химические и огнеопасные свойства химических органических соединений (справочник). — М. : ВНИИПО, 2009. — Кн. 1. — 502 с.; кн. 2. — 458 с.
8. *Carson P., Mumford C.* Hazardous Chemical Handbook. — Oxford : Butterworth-Heinemann, 2002. — 608 p.
9. NFPA 325. Guide to Fire Hazard Properties of Flammable Liquids, Gases and Volatile Solids. — Quincy : NFPA, 1994. — 100 p.
10. *Davletshina T. A.* Industrial Fire Safety Guidebook. — Westwood : Noyes Publication, 1998. — 531 p.
11. *Patnaik P.* A Comprehensive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances. — Hoboken : J. Wiley & Sons, 2007. — 1059 p.
12. *Davletshina T. A., Cheremisinoff N. P.* Fire and Explosion Hazard Handbook of Industrial Chemicals. — Westwood : Noyes Publications, 1998. — 484 p.
13. *Patnaik P.* A Comprehensive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances. — Hoboken : J. Wiley & Sons, 2007. — 1059 p.
14. *Cheremisinoff N. P.* Industrial Solvents Handbook. — N. Y. : Marcel Dekker Inc., 2003. — 344 p.
15. Handbook of Solvents / *G. Wypych* (Ed.). — Toronto : Chem. Tec. Publishing, 2001. — 1675 p.
16. *Smallwood I. M.* Handbook of Organic Solvent Properties. — London : Arnold, 1996. — 306 p.
17. *Marcus Y.* The Properties of Solvents / Wiley Series in Solution Chemistry: Vol. 4. — Chichester : J. Wiley & Sons, 1998. — 381 p.
18. *Flick E. W.* Industrial Solvents Handbook. — Westwood : Noyes Data Corporation, 1998. — 963 p.
19. *Рабинович В. А., Хавин З. Я.* Краткий химический справочник. — Л. : Химия, 1978. — С. 123–200.
20. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э.* Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. — М. : Изд-во иностр. литер., 1958. — 520 с.
21. *Perrin D. D., Armarego W. L. F.* Purification of Laboratory Chemicals. — Oxford : Pergamon Press, 1989. — 391 p.
22. Сайт компании Sigma-Aldrich. URL : <http://www.sigmaaldrich.com/catalog> (дата обращения 15.11.2011).
23. База данных университета Акрон (Akron). URL : <http://ull.chemistry.uakron.edu/erd> (дата обращения 15.11.2011).
24. Manual on Flash Point Standards and Their Use: Methods and Regulations / *H. A. Wray* (Ed.). — Philadelphia : ASTM, 1992. — 168 p.
25. NFPA 30:2008. Flammable and Combustible Liquids Code. — Quincy : NFPA, 2008. — P. 20–30.
26. NFPA 30:2012. Flammable and Combustible Liquids Code. URL : http://www.nfpa.org/onlinepreview/online_preview_document.asp?id=3008# (дата обращения 01.12–10.12.2011).
27. 29 CFR 1910.106. Flammable and Combustible Liquids. URL : http://www.osha.gov/dte/library/flammable_liquids/flammable_liquids.pdf (дата обращения 01.12–02.12.2011).
28. *Тидеман Б. Г., Сциборский Д. Б.* Химия горения. — Л. : Изд-во Наркомхоза РСФСР, 1940. — С. 181.
29. *Демидов П. Г., Саушев В. С.* Горение и свойства горючих веществ. — М. : ВИПТШ МВД СССР, 1975. — С. 185.
30. *Демидов П. Г., Шандыба В. А., Щеглов П. П.* Горение и свойства горючих веществ. — М. : Химия, 1981. — С. 117.
31. *Стеколыциков М. Н.* Углеводородные растворители: Свойства, производство, применение : справ. изд. — М. : Химия, 1986. — С. 102.

32. ГОСТ 12.1.044–89*. ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. — Введ. 01.01.91 г. [Электронный ресурс]. Доступ из сборника НСИС ПБ. — 2011. — № 2 (45).
33. ГОСТ Р 53856–2010. Классификация опасности химической продукции. Общие требования. — Введ. 01.01.2011 г. — М. : Стандартинформ, 2011. — 28 с.
34. ST/SG/AC.10/30/Rev.2. Согласованная на глобальном уровне система классификации опасности и маркировки химической продукции (СГС). Второе пересмотренное издание. — Нью-Йорк, Женева : ООН, 2007. — С. 75–78.
35. ГОСТ 31340–2007. Предупредительная маркировка химической продукции. Общие требования. — Введ. 01.01.2009 г. — М. : Стандартинформ, 2008. — 36 с.
36. ST/SG/AC.10/30/Rev.1. Согласованная на глобальном уровне система классификации опасности и маркировки химической продукции (СГС). — Нью-Йорк, Женева : ООН, 2005. — С. 75–78.
37. ST/SG/AC.10/1/Rev.13. Рекомендации по перевозке опасных грузов. Типовые правила. — Нью-Йорк, Женева : ООН, 2003. — Т. 1. URL : <http://www.unec.org/fileadmin/DAM/trans/danger/publi/unrec/rev13/Russian/00a intro.pdf> (дата обращения 12.12.2011).
38. South Africa Standard. SABS 0265:1999 (Incorporating Supplement 1). The Classification and Labeling of Dangerous Substances and Preparations for Sale and Handling. — Pretoria : South African Bureau of Standards, 2002. — 519 p.
39. Australian Code for the Transport of Dangerous Goods by Road and Rail (ADG Code). — Canberra : Federal Office of Road Safety, 1998. — P. 22.
40. 2000 International Fire Code. URL : <http://public-codes.citation.com/icod/ifc/2000/index.htm> (дата обращения 12.12.2011).
41. 2003 International Fire Code. — Washington: ICC, 2003. — 408 p.
42. 2006 International Fire Code. URL : <http://public-codes.citation.com/icod/ifc/2006f2/index.htm> (дата обращения 12.12.2011).
43. 2009 International Fire Code. URL : <http://public-codes.citation.com/icod/ifc/2009/index.htm> (дата обращения 17.12.2011).
44. 2012 International Fire Code. URL : <http://public-codes.citation.com/icod/ifc/2012/index.htm> (дата обращения 17.12.2011).
45. Regulation (EC) No. 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on Classification, Labelling and Packaging of Substances and Mixtures, Amending and Repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and Amending Regulation (EC) No. 1907/2006 // Official Journal of the European Union. — 2008. — Vol. 51. — P. L353/59–L353/60.
46. Safe Working with Industrial Solvents. Flammability: A Safety Guide for Users // Best Practice Guidelines № 4. — Brussels : ESIG, 2003. — 21 p.
47. Guide on Classification and Labelling of Dangerous Substances and Preparations. — Brussels : CEFIC, 2001. — 80 p.
48. Approved Classification and Labelling Guide. — Richmond : HSE, 2009. — 62 p.
49. ECHA-09-G-01-EN. Introductory Guidance on the CLP Regulation. — Brussels : ECHA, 2009. — 116 p.
50. EUR 24734 EN–2011. Joint Research Centre — Institute for the Protection and Security of the Citizen. Application of GHS Substances Classification Criteria for the Identification of Seveso Establishments. — Luxembourg : Publications Office of the European Union, 2011. — 97 p.
51. JKKP: GP (I) 4/97. Guidelines for the Classification of Hazardous Chemicals. — Putrajaya : Department of Occupational Safety and Health, 1997. — 39 p.
52. Наредба № 131971 от 29.10.2009 г. За строително-технически правила и норми за осигуряване на безопасност при пожар. URL : <http://www.vikont-b.com/Закони-и-Наредби> (дата обращения 12.12.2011).
53. Australian Code for the Transport of Dangerous Goods by Road & Rail (2011 Electronic Version for Website). URL : <http://www.ntc.gov.au/viewpage.aspx?AreaId=35&DocumentId=1147> (дата обращения 17.12.2011).
54. Australian Standard. AS 1940–2004 (Incorporating Amendment Nos 1 and 2). The Storage and Handling of Flammable and Combustible Liquids. — Sydney : Standards Australia, 2006. — 173 p.

55. Jones J. C. A Means of Calculating the Fire Points of Organic Compounds // Journal of Fire Sciences. — 2001. — Vol. 19, № 1. — P. 62–68.
56. Gorbett G. E., Kennedy P. M. Outgassing. A Phenomenon in Flash Point Testing for Fire Safety Evaluation // Proc. Fire Science & Engineering Conference. — Edinburg (Scotland), 2004. URL : <http://kenedy-fire.com/PDFs/OUTGASSING%20PAPER.pdf> (дата обращения 29.10.2011).
57. Woodward J. L. Estimating the Flammable Mass of a Vapor Cloud. — N. Y. : AIChE, 1998. — P. 92.
58. DHHS (NIOSH) Publication No. 2005-149. NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards. URL : <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2005-149/pdfs/2005-149.pdf> (дата обращения 10.12.2011).
59. Arson Detection for the First Responder. ADFR-Student Manual. — Washington : DHS, 2002. — 213 p.
60. British Standard. BS EN ISO 1523:2002, BS 2000-492:2002. Method of Test for Petroleum and its Products — BS 2000-492: Determination of Flash Point — Closed Cup Equilibrium Method. — London : BSI, 2002. — 13 p.
61. British Standard. BS EN ISO 2719:2002, BS 2000-34:2002. Determination of Flash Point — Pensky–Martens Closed Cup Method. — London : BSI, 2004. — 23 p.
62. British Standard. BS EN ISO 3679:2004, BS 2000-523:2004. Methods of Test for Petroleum and its Products — BS 2000-523: Determination of Flash Point — Rapid Equilibrium Closed Cup Method. — London : BSI, 2004. — 19 p.
63. ISO 1516:2002 (E). Determination of Flash/no Flash — Closed Cup Equilibrium Method. — Geneva : ISO Copyright Office, 2002. — 10 p.
64. ISO 2592:2000 (E). Determination of Flash and Fire Points — Cleveland Open Cup Method. — Geneva : ISO Copyright Office, 2000. — 13 p.
65. ГОСТ Р ЕН ИСО 2719–2008. Нефтепродукты. Методы определения температуры вспышки в закрытом тигле Пенски–Мартенса. — Введ. 01.01.2009 г. — М. : Стандартинформ, 2008. — 19 с.
66. Perry's Chemical Engineers' Handbook / R. H. Perry, D. W. Green, J. O. Maloney (Eds.). — N. Y. : The McGraw-Hill Companies, Inc., 1997. — P. 2–374.
67. ГОСТ 6356–75*. Нефтепродукты. Метод определения температуры вспышки в закрытом тигле. — Введ. 01.01.77 г. — М. : Изд-во стандартов, 1975, 1994; Стандартинформ, 2006. — 5 с.
68. Мелькумов Т. М. Авиационные дизели. — М. : Гос. воен. изд-во Наркомата обороны Союза ССР, 1940. — С. 61.
69. ГОСТ 4333–87*. Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле. — Введ. 01.07.88 г. — М. : Изд-во стандартов, 1987; ИПК Изд-во стандартов, 1997; Стандартинформ, 2008. — 7 с.
70. ГОСТ 9287–59. Масла растительные. Метод определения температуры вспышки в закрытом тигле. — Введ. 01.07.60 г. URL : <http://protect.gost.ru/document.aspx?control=7&id=172928> (дата обращения 19.12.2011).
71. ГОСТ Р 53717–2009. Нефтепродукты. Определение температуры вспышки в закрытом тигле Тага. — Введ. 01.01.2011 г. — М. : Стандартинформ, 2010. — 20 с.
72. ГОСТ Р ИСО 3679–2010. Метилловые эфиры жирных кислот (FAME). Ускоренный метод определения температуры вспышки в равновесных условиях в закрытом тигле. URL : <http://protect.gost.ru/document.aspx?control=7&id=178910> (дата обращения 19.12.2011).
73. ГОСТ 26378.4–84*. Нефтепродукты отработанные. Метод определения температуры вспышки в открытом тигле. — Введ. 01.01.87 г. — М. : Изд-во стандартов, 1985. URL : <http://vsegost.com/Catalog/17/1799.shtml> (дата обращения 19.12.2011).

Материал поступил в редакцию 1 февраля 2012 г.
Электронные адреса авторов: Alexshome@mail.ru;
s_vitaly2006@list.ru; NMBarbin@yandex.ru.

С. Г. АЛЕКСЕЕВ, канд. хим. наук, доцент, чл.-корр. ВАН КБ, г. Екатеринбург, Россия

В. В. СМИРНОВ, преподаватель Уральского института ГПС МЧС России, аспирант НИЦ "Надежность и ресурс больших систем и машин" УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Н. М. БАРБИН, д-р техн. наук, канд. хим. наук, заведующий кафедрой Уральского института ГПС МЧС России, г. Екатеринбург, Россия

УДК 614.841

ТЕМПЕРАТУРА ВСПЫШКИ. ЧАСТЬ II. РАСЧЕТ ЧЕРЕЗ ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА*

Приведен обзор методов расчета температуры вспышки горючих веществ через давление их насыщенного пара. Показана связь давления насыщенного пара с нижним концентрационным пределом воспламенения. Рассмотрены основные методы определения нижнего концентрационного предела воспламенения индивидуальных органических соединений.

Ключевые слова: температура вспышки; расчет; парциальное давление; нижний концентрационный предел воспламенения.

В предыдущей работе отмечалось, что температура вспышки играет существенную роль в оценке пожаровзрывоопасности веществ и материалов, а также производственных объектов [1]. В связи с этим развитие не только базы данных по экспериментальным значениям температуры вспышки веществ и материалов, но и расчетных методов по прогнозированию этого показателя пожарной опасности имеет большое значение. Анализ современной отечественной технической и учебной литературы показывает, что в ней обычно описываются только методы из ГОСТ 12.1.044–89 [2–15], иногда добавляются формулы Элея (Oehley) и Орманди–Грэвена (Ormandy–Gravien), а также уравнения, характеризующие взаимосвязь температуры вспышки с теплотой сгорания и нижним температурным пределом воспламенения [7–17]. При этом нельзя сказать, что интерес к этой теме пропал. Обзор научно-технической литературы показывает, что исследования по разработке новых подходов и модернизации уже существующих способов расчета температуры вспышки не прекращаются и по сей день. Таким образом, необходимость обобщения и анализа информации по прогнозированию температуры вспышки назрела. Несмотря на то что в англоязычной литературе уже вышло несколько обзорных и диссертационных работ, освещающих данный вопрос [18–22], актуальность дальнейшего обобщения и анализа литературных данных по методам расчета температуры вспышки сохраняется.

В настоящей статье рассматривается один из первых подходов к прогнозированию температуры

вспышки горючего вещества, который базируется на определении давления насыщенного пара $P_{всп}$. Данный подход возник на допущении, что вспышка происходит при температуре, при которой давление насыщенных паров жидкости соответствует давлению насыщенных паров при нижнем концентрационном пределе воспламенения C_H воспламеняющейся жидкости [23–32]. Фактически данный подход допускает примерное равенство между температурой вспышки $T_{всп}$ и нижним температурным пределом воспламенения T_H^{**} . Отметим, что за рубежом в отличие от нашей страны нижний температурный предел воспламенения менее известен***, обычно в зарубежных учебниках и справочниках фигурируют только температура вспышки, температура самовоспламенения и концентрационные пределы воспламенения, да иногда упоминается температура воспламенения [23, 24, 35–46], хотя в США существует специальный стандарт для определения нижнего температурного предела воспламенения T_H [47].

В 1917 г. Торнтоном (Thornton) был предложен метод определения температуры вспышки по давлению насыщенного пара органических жидкостей $P_{всп}$ [34], который впоследствии получил его имя

** В старых советских учебниках также можно встретить подобные утверждения [33, 34]. Отметим, что для большинства органических веществ и материалов разница между показателями $T_{всп}$ и T_H действительно малозаметна, но существует категория "медленногорящих" веществ, у которых это различие существенно.

*** Только в ряде зарубежных работ отмечается, что температура вспышки имеет место не на нижнем концентрационном пределе воспламенения жидкости, или вводится понятие нижнего температурного предела воспламенения [21, 48–55].

* Продолжение. Начало см. в журнале "Пожаровзрывобезопасность" № 5 за 2012 г.

[42, 43]. Для определения $P_{всп}$ им была предложена следующая эмпирическая формула:

$$P_{всп} = \frac{P_{атм}}{5(N_C - 1) + 1}, \quad (1)$$

где $P_{атм}$ — атмосферное давление, мм рт. ст., кПа, атм;

N_C — число атомов углерода в молекуле горючего вещества.

Далее с помощью графического метода на основе данных таблиц зависимости давления насыщенного пара от температуры индивидуальных веществ или их смесей определялась температура вспышки*.

Впоследствии была найдена зависимость параметра $P_{всп}$ от коэффициента β , учитывающего число молей кислорода в реакции горения [56]. В настоящее время она известна как правило Лесли–Дже-низ (Leslie–Geniesse Rule) [20, 21]:

$$\frac{P_{всп}}{P_{атм}} = \frac{1}{8\beta}, \quad (2)$$

$$\text{где } \beta = N_C + N_S + \frac{N_H - N_X}{4} - \frac{N_O}{2};$$

N_C, N_S, N_H, N_X, N_O — количество атомов соответственно углерода, серы, водорода, галогена и кислорода в молекуле горючего вещества.

В 1984 г. появилась модификация формулы (2) [28]:

$$P_{всп} = \frac{0,21}{2\beta}, \quad (3)$$

где $P_{всп}$ — в атм.

Маком (MacK) на основе усовершенствования метода Торнтон для определения нижнего концентрационного предела воспламенения C_H [34] разработана формула (5) для расчета давления насыщенного пара при температуре вспышки [57]:

$$C_H = \frac{100}{1 + 5(2\beta - 1)}; \quad (4)$$

$$\frac{P_{всп}}{P_{атм}} = \frac{1}{1 + 4,85(2\beta - 1)}. \quad (5)$$

В 1984 г. уравнение (5) было уточнено [42, 43]. Отметим, что формула (6), созданная Ю. Н. Шебеко с сотрудниками [42, 43], в ряде работ [20, 21, 50, 51] ошибочно приписывается Маку:

$$\frac{P_{всп}}{P_{атм}} = \frac{1}{1 + 4,76(2\beta - 1)}. \quad (6)$$

Для алканов предложены эмпирические уравнения для определения давления $P_{всп}$ (атм) и температуры вспышки $T_{всп}$ (К) [27, 58, 59]:

$$P_{всп} = 1/(14,04N_C); \quad (7)$$

$$P_{всп} = 1/(M - 2,016); \quad (8)$$

$$MP_{всп} = 15,19; \quad (9)$$

$$P_{всп} = 0,6712t_{кип} - 71,1; \quad (10)$$

$$T_{всп} = \sqrt{741,7/P_{всп}}, \quad (11)$$

где M — молярная масса n -алкана, г/моль;

$MP_{всп}$ — в psi (фунт-сила/дюйм²);

1 psi = 6894,76 Па;

$t_{кип}$ — температура кипения, °С.

Для различных классов органических соединений выведены уравнения (12) и (13), которые позволяют непосредственно рассчитывать температуру вспышки $T_{всп}$ (К) через логарифм давления насыщенного пара воспламеняющейся жидкости при стандартной температуре (P_{298}) [25, 60]:

$$T_{всп} = \frac{1000}{B_0 + B_1 \lg P_{298}}; \quad (12)$$

$$1/T_{всп} = 2,996 + 0,324 \lg P_{298} + 0,0741 \lg (P_{298})^2, \quad (13)$$

где B_0 и B_1 — константы (табл. 1);

P_{298} — в мм рт. ст.

Отметим, что в настоящее время константы для уравнения Антуана приведены для большого круга органических жидкостей, поэтому при известном давлении $P_{всп}$ оно может быть также использовано для определения $T_{всп}$.

В формулу Блинова, описывающую взаимосвязь температуры вспышки с давлением насыщенного пара жидкости, дополнительно включен коэффициент диффузии D_0 (см²/с) [11], который может быть рассчитан с помощью метода структурных элементов [4, 10, 11]:

$$T_{всп} = A_B / (P_{всп} D_0 \beta), \quad (14)$$

где A_B — константа, зависящая от природы горючего вещества и определяемого показателя; при рас-

Таблица 1. Значения констант B_0 и B_1 для уравнения (12) [25]

Класс	B_0	B_1
Ацетаты	2,976	0,380
Кислоты	2,777	0,491
Спирты	2,953	0,323
Фенолы	2,953	0,323
Альдегиды	2,924	0,443
Алканы	2,948	0,470
Ароматические соединения	2,948	0,470
Олефины	3,097	0,424
Амины	3,077	0,322
Сложные эфиры	2,948	0,385
Простые эфиры	3,056	0,357
Кетоны	3,033	0,381

* По умолчанию здесь и далее речь идет о температуре вспышки в закрытом тигле при стандартной температуре.

чете $T_{всп}$ в закрытом тигле A_B составляет: 1200 — для боратов, 1500 — для алкил- и хлорсиланов, 1800 — для углеводов, 2400 — для хлор- и бромсоединений, 3100 — для иодсоединений, 5000 — для перфторорганики, 2100 — для прочих веществ;

$P_{всп}$ — в мм рт. ст.

Отметим, что формула Блинова является универсальной, поэтому она может быть использована для расчета и температуры вспышки в открытом тигле, и температуры воспламенения, а также температурных пределов распространения пламени [2–4, 10, 11, 61, 62].

Как видно из уравнения (15), существует прямая связь между нижним концентрационным пределом воспламенения C_H и давлением насыщенного пара горючего вещества P_H , при котором возможно распространение пламени от источника зажигания на любое расстояние по горючей смеси. В приближении метода Торнтонна, как отмечалось выше, выполняется приближенное равенство $P_H \approx P_{всп}$, которое открывает широкие возможности для прогнозирования температуры вспышки, поэтому ниже рассмотрены основные методы определения величины C_H (% об.):

$$C_H = \frac{P_H}{P_{атм}} \cdot 100. \quad (15)$$

Забетакис (Zabetakis) [49], опираясь на работы Джонса (Jones) [63] и Ллойда (Lloyd) [64], для парафиновых углеводов вывел уравнение (16) (называемое иногда правилом Ллойда (the Lloyd's Rule) [65]):

$$C_H \approx 0,55C_{стx}, \quad (16)$$

которое впоследствии легло в основу “полустехиометрического правила”: $C_H = 0,5C_{стx}$. Это правило с достаточной точностью прогнозирует температуру вспышки для большого круга органических соединений [28, 66–68]. Однако существуют исключения из данного правила, например диметиловый эфир, глицерин, этиламин, диэтиламин, бензойная и муравьиная кислоты [66–68].

Уравнение (16) может быть представлено в общем виде как

$$C_H = a C_{стx}. \quad (16a)$$

Для различных классов органических соединений найдено свое значение коэффициента a для уравнения (16a), что можно рассматривать как дальнейшее развитие “полустехиометрического правила” (табл. 2) [59, 69, 70].

Предложена также модификация уравнения (16a) [71]:

$$C_H = a C_{стx} + b, \quad (16b)$$

где a, b — константы (табл. 3).

Другим развитием уравнения (16a) является представление коэффициента a как функции природы и количества структурных групп горючего вещества n_i (табл. 4) [75]:

$$C_H = C_{стx} \sum \frac{a_i}{n_i}. \quad (16b)$$

Для расчета стехиометрической концентрации горючих веществ $C_{стx}$ (% об.) для реакций горения в сухом воздухе предложен целый ряд уравнений [12, 15, 18, 20, 21, 24, 29, 49, 59, 65, 75–79]:

$$C_{стx} = \frac{100}{1 + 4,76\beta}; \quad (17a)$$

$$C_{стx} = \frac{100}{1 + 4,762\beta}; \quad (17b)$$

$$C_{стx} = \frac{100}{1 + 4,773\beta}; \quad (17b)$$

$$C_{стx} = \frac{100}{1 + 4,78\beta}; \quad (17г)$$

$$C_{стx} = \frac{83,8}{4N_C + 4N_S + N_H - N_X - 2N_O + 0,84}; \quad (17d)$$

$$C_{стx} = \frac{21}{0,21 + \beta}. \quad (17e)$$

Для реакций окисления во влажном воздухе концентрацию $C_{стx}$ (% об.) определяют по формуле [80]:

$$C_{стx} = \frac{100}{1 + 4,84\beta}. \quad (17ж)$$

Отметим, что различие между уравнениями (17a)–(17г) заключается в том, что в одном случае воздух сводится к смеси только двух газов (O_2 и N_2), а в другом — учитывается также вклад других основных компонентов воздуха, в частности аргона. Разница результатов расчетов стехиометрической концентрации горючих веществ по уравнениям (17a)–(17e) практически незаметна*.

Для алканов стехиометрическая концентрация $C_{стx}$ может быть рассчитана с помощью следующего эмпирического уравнения [27]:

$$1/C_{стx} = 0,07160N_C + 0,03387. \quad (18)$$

Следствием, вытекающим из “полустехиометрического правила”, является уравнение (19), в котором стехиометрическую температуру $T_{стx}$ (К) находят через давление насыщенного пара $P_{стx}$ при этой температуре [21, 51], а стехиометрическую концентрацию — по уравнениям (17a)–(17e):

* Существует даже предложение округлять множитель перед коэффициентом β до целого числа. При этом ошибка расчета составляет порядка 0,1 %, что несущественно для последующих вычислений [81].

Таблица 2. Коэффициент a для уравнения (16а)

Класс соединений	a	Источник
Алканы	0,5448	59
	0,512	69
Алкены, алкины	0,4265	59
	0,512	69
Ароматические углеводороды	0,5133	59
	0,512	69
Алканолы, гликоли	0,5015	59
	0,5	69
Ациклические простые эфиры	0,4743	59
	0,52*	70
	0,512	69
Кислородсодержащие гетероциклы	0,4294	59
Простые эфиры гликолей	0,4283	59
	0,512	69
Монохлорсоединения	0,6114	59
	0,609	72
	0,5	69
Дихлорсоединения	0,7051	59
	0,716	72
Серосодержащие соединения	0,577	72
Бромиды	1,147	72
Амины	0,5726	59
Альдегиды	0,4424	59
	0,5	69
	0,526**	73
Кетоны	0,4979	59
	0,53	74
	0,5	69
Карбоновые кислоты	0,4852	59
Сложные эфиры	0,5529	59
	0,5	69
СНО-соединения	0,537	72

* Для простых эфиров C_4-C_{16} .
** Для альдегидов C_2-C_{13} .

$$T_{стх}/T_{всп} = k; \quad (19)$$

$$P_{стх}/P_{атм} = C_{стх}/100, \quad (20)$$

где k — константа, которая определяется по табл. 5 или принимается равной 1,03;

$T_{всп}$ — температура вспышки, К.

Другим способом является определение температуры вспышки с помощью специальных номограмм, построенных в координатах $\{T_{кип}/T_{всп}, C_{стх}\}$ и $\{T_{кип}/T_{всп}, C_H\}$ [76].

Таблица 3. Коэффициенты a и b для уравнения (16б)

Класс соединений	a	b	Источник
Алканы	0,45	0,12	71
Алкены, алкины, диены (без галогена)	0,25	0,66	71
Алифатические моонитрилы	0,33	0,74	71
Монобромалканы	0,69	0,66	71
Алифатические моноамины	0,71	0,48	71
Алкоксиспирты	0,57	0,30	71
Алканолы	0,5	0,08	71
Гликоли	0,45	0,01	71
Диэфиры (ацетали, кетали)	0,47	0,10	71
Эфиры	0,36	0,37	71
Алифатические монокарбоновые кислоты	0,32	0,63	71
Алифатические монокетоны	0,53	0,14	71
	0,5063	0,05	74
Алифатические альдегиды	0,53	0,23	71
Алифатические эфиры валерьяновой кислоты	0,45	0,12	71
Алифатические формиаты	0,49	0,24	71
Алифатические ацетаты	0,56	0,05	71
Эпоксидалканы	0,24	0,79	71
Циклоалканы	0,56	0,06	71
Производные бензола	0,48	0,03	71
Производные нафталина	0,69	0,29	71
Монохлоралканы	0,65	0,30	71
Дихлоралканы	0,80	0,49	71

Таблица 4. Значения коэффициента a_i для уравнения (16в)

Группа	a_i	Группа	a_i
$-CH_3$	0,533	$-OH$ (кислоты)	0,699
$-CH_2-$	0,578	$-O-$ (в напряженном цикле)	0,238
$-CH<$	0,647	$-NH_2$	0,531
$>C<$	0,685	$>NH$	0,464
$CH_2=$	0,487	$N\equiv C-$	0,635
$-CH=$	0,573	$>N-$	0,449
$=C<$	0,671	$-NO_2$	0,0738
$CH\equiv$	0,319	Пиридин	0,518
$-C\equiv$	0,213	$-Cl$	0,533
$>C=O$	0,570	$-Br$	1,909
$-OH$	0,502	C_6H_5- , $-C_6H_4-$	0,521
$-O-$	0,486	Циклогексанил	0,573
$-CH=O$	0,527		

Таблица 5. Значения коэффициента k для уравнения (19) [21, 51]

Группа	k	Исключения
SiO ₃	1,052	
C _a -Si-Cl	1,03 - 0,0075N _{Cl}	
Si-Cl	1,04	
C _a -C(=O)-Cl	0,935	
Si-O-Si	1,02	
C-O-C(=O)-O-C	1,018	
C=C-C≡N	1,02	O; Ca
F	1,01	NO ₂
Cl	1,015	NO ₂ ; C _{OH} N
Br	1,02	NO ₂
I	1,025	NO ₂
C _{R3}	1,055	C=C; неуглеводороды
C≡N×2	1,08	O
O=C=N×2	1,01	
COOH×2	1,04	Ca
NO ₂	1,048	Амины
C≡N(O)	1,02	
O-OH	1,053	
C _{a2} C _R	1,049	Неуглеводороды
C _{a2} C _{a2} C _a C _{a2}	1,012	Неуглеводороды
COOH×2 (ароматич.)	1,125	
Нитроамины	1,01	
C≡N	1,039	
CN=O	1,039	C _R ; OH; N; C=C
COOH (н-алифатические)	1,074 - 0,012N _C + + 6·10 ⁻⁴ N _C ²	
CN=O	1,039	C _R ; OH; N; C=C
COOH (н-алифатические)	1,074 - 0,012N _C + + 6·10 ⁻⁴ N _C ²	
Нафталины	1,035	Неуглеводороды
COOH (ароматические)	1,045	
Полиолы	1,03	C=O; N
Другие алифатические кислоты	1,074 - 9,94·10 ⁻³ N _C + + 4,84·10 ⁻⁴ N _C ²	
Терпены	1,033	Неуглеводороды
ОН (алифатические)	1,02	C(C)C; C _a ; COC; C=O; N
ОН (другие)	1,027	C=O; N
N	1,013 + 2,319·10 ⁻³ N _C	C=N; N _R
Терминальные диалкены	1,049	C _a ; C _R ; неуглеводороды
Циклические диалкены	1,019	C _a ; неуглеводороды

Окончание табл. 5

Группа	k	Исключения
Другие диалкены	1,006	C _a ; C _R ; неуглеводороды
C=C(C)C	1,02	C _a ; C _R ; неуглеводороды
CC(C)C...C=C	1,0	C _a ; C _R ; неуглеводороды
CC=CC	1,02	C _a ; C _R ; неуглеводороды
CH ₂ =CH	1,029	C _a ; C _R ; неуглеводороды
C=C (цикл)	1,037	C _a ; неуглеводороды
C≡C	1,036	C _a ; неуглеводороды
Алкилбензолы	1,023 + 1,997·10 ⁻³ × × (N _C - 6)	Неуглеводороды
Алкилциклопентаны, алкилциклогексаны	1,025	Неуглеводороды
n-Алканы	1,041 - 1,723·10 ⁻³ N _C	
Циклоалканы	1,038	
N-C > 2	0,887 + 0,044N _N	
Другие соединения	1,03	

Примечания:
 1. Терминальные диалкены — это алифатические диены, у которых C=C-связи располагаются у крайних атомов углерода, например 1,5-гексадиен.
 2. C_a — ароматический атом углерода; C_R — циклический неароматический атом углерода; C_{an} — ароматический атом углерода, принадлежащий n циклам.

В 1925 г. Уайтом (White) установлено, что адиабатическая температура горения на нижнем концентрационном пределе воспламенения (C_H) в ряду одного гомологического ряда соединений изменяется незначительно, что позволяет считать ее константой [82]. На основе этого свойства разработан способ расчета C_H , который получил название “метод адиабатической температуры горения” (Calculated Adiabatic Flame Temperature, или CAFT). Наиболее известны уравнения (21)–(24) [4, 8, 10, 83–88]:

$$C_H = \frac{100}{h_H + h_f \Delta H_f^0 + \sum_{j=1} h_j m_j + \sum_{s=1} h_s m_s}; \quad (21)$$

$$C_H = \frac{100}{\Delta H_f^0 - \sum_{\text{прод}} n_j \Delta H_j + \beta \Delta H_{O_2}}; \quad (22)$$

$$1 + \frac{\Delta H_{air}^0 - \Delta H_{air}^0}{\Delta H_{air}^0 - \Delta H_{air}^0}$$

$$C_H = 100 \cdot (8,737N_C + 2,757N_H - 0,522N_O - 0,494N_N + 0,0236\Delta H_f^0 + 1)^{-1}; \quad (23)$$

Таблица 6. Зависимости нижнего концентрационного предела воспламенения от числа атомов углерода N_C и коэффициента β

Класс соединений	Формула	Источник
Алканы	$1/C_H = 0,1347N_C + 0,04353$	27
	$C_H = 1/[0,108(N_C - 1) + 0,164]$	92
	$C_H = 6/N_C + 0,2$	93
Изоалканы	$C_H = 6/N_C + 0,1$	93
Бензол и его производные	$C_H = 8/N_C$	93
Простые эфиры (C_4-C_{16})	$C_H = 0,03 + 6,975/N_C$	70
Ацетаты	$C_H = 1/[0,164(N_C - 1) + 0,23]$	92
Формиаты	$C_H = 1/[0,116(N_C - 1) + 0,18]$	92
Алканола (спирты)	$C_H = 7,0163N_C^{-0,989}$	94
	$C_H = 8/N_C - 0,7$	93
	$C_H = 1/[0,154(N_C - 1) + 0,164]$	92
Карбоновые кислоты (C_2-C_{19})	$C_H = 8,25/N_C - 0,03$	95
Альдегиды (C_1-C_{13})	$C_H = 1/(0,117N_C + 0,024)$	73
	$C_H = 1/(0,077N_C + 0,064)$	73
C-, H-, O-, N-соединения	$C_H = 519,957[1/(1 + 5\beta)]^{0,70936} N_C^{-0,197} T^{-0,51536}$	81
	$C_H = 1,032 \cdot 10^5 \cdot \beta/Q_{cr}^2$	18, 65
Углеводороды	$C_H = 9,216 \cdot 10^4 \cdot \beta/Q_{cr}^2$	18, 65
	$C_H = 100/(8,2069\beta + 5,2114)$	79
	$C_H \cong 10/\beta$	18, 65
Органические соединения	$C_H = 100/[1 + 4,81(\beta - 1)]$	83
	$C_H = 100/(8,684\beta + 4,679)$	10, 11, 84
	$C_H = 44/(4N_C + N_H + 4N_S - 2N_O - N_N - 2N_{Cl} - 3N_F - 5N_{Br})$	83, 96
	$C_H = 55/(1 + 4,773\beta)$	65
	$\lg C_H = a - b \lg \beta$	97

Примечание. Q_{cr} — теплота сгорания, ккал/моль; T — температура, К, которой определяется C_H ; N_i — количество атомов i -го элемента. Коэффициенты a и b равны соответственно: 0,77815 и 0,73492 для олефинов; 0,68574 и 0,7756 для алкинов и диенов; 1,17609 и 1,0299 для дихлорпроизводных; 1,07555 и 1,008 для монохлорсоединений; 1,20412 и 1,1296 для азотсодержащих производных; 0,90037 и 0,87024 для других соединений.

$$C_H = 100 \cdot (g_C N_C + g_H N_H + g_O N_O + g_N N_N + g_f \Delta H_f^0 + 1)^{-1}, \quad (24)$$

где h_H — свободный член;

h_f — теплота образования, зависящая от природы окислительной среды и адиабатической температуры [8];

ΔH_f^0 — стандартная теплота образования горючего вещества, кДж/моль;

h_j, h_s — параметры j -го элемента и s -й структурной группы [8];

m_j, m_s — число атомов j -го элемента и s структурных групп в молекуле горючего вещества;

n_j — количество молей j -го продукта в реакции горения;

$\Delta H_j, \Delta H_{O_2}, \Delta H_{air}$ — энтальпии образования соответственно j -го продукта горения, кислорода и воздуха при адиабатической температуре горения при C_H ;

$\Delta H_{air}^0, \Delta H_C^0, \Delta H_{H_2}^0, \Delta H_{O_2}^0, \Delta H_{N_2}^0$ — энтальпии образования соответственно воздуха, углерода, H_2 , O_2 и N_2 при стандартной температуре;

$\Delta H_{air}^{ад}, \Delta H_{CO_2}^{ад}, \Delta H_{H_2O}^{ад}, \Delta H_{O_2}^{ад}, \Delta H_{N_2}^{ад}$ — энтальпии образования соответственно воздуха, CO_2 , H_2O , O_2 и N_2 при адиабатической температуре горения на НКПВ;

N_i — число атомов i -го элемента в молекуле горючего вещества;

$$g_C = g_f (\Delta H_C^0 - \Delta H_{CO_2}^{ад} + \Delta H_{O_2}^{ад});$$

$$g_H = 0,5 g_f (\Delta H_{H_2}^0 - \Delta H_{H_2O}^{ад} + 0,5 \Delta H_{O_2}^{ад});$$

$$g_O = -0,5 g_f (0,5 \Delta H_{O_2}^{ад} - \Delta H_{O_2}^0);$$

$$g_N = -0,5 g_f (0,5 \Delta H_{N_2}^{ад} - \Delta H_{N_2}^0);$$

$$g_f = 1/(\Delta H_{air}^{ад} - \Delta H_{air}^0).$$

Отметим, что предложены также способы расчета адиабатической температуры горения для бедных предельных горючих смесей на основе струк-

Таблица 7. Связь нижнего концентрационного предела воспламенения с теплотой сгорания

Класс	Уравнение	Источник
Органические соединения в целом	$C_H = 4567,8/H_{cr}$	27
	$C_H = 4354/H_{cr}$	30, 78, 98
	$C_H = 4689,2/H_{cr}$	99
	$C_H = 100/(0,09Q_{cr} + 1,56)$	100
	$C_H = 1100/Q_{cr}$	83
	$C_H = 1145,2246H_{cr}^{-0,7972} - 0,3822$	101, 102
	$C_H = 100/\left(4,81 \frac{H_{cr}/1300 - \sum c_i n_i + c_{O_2} n_{O_2}}{c_{O_2} + 3,81c_{N_2}} + 1\right)$	103
$C_H = -3,42/H + 0,569H + 0,0538H^2 + 1,80$	104, 105	
Углеводороды	$10\left(\frac{C_H}{100}Q_{cr}\right)^2 / \left\{ \left[\frac{C_H}{100}M + 28384\left(1 - \frac{C_H}{100}\right) \right] \left[\frac{C_H}{100}C_{C+H} + 2\left(1 - \frac{C_H}{100}\right) \right] \right\} = 15,1$	106
	$C_H = 4354/H_{cr}$	107
	$C_H = 9,216 \cdot 10^4 \cdot \beta/Q_{cr}^2$	108, 109
С-, Н-, О-, N-соединения	$C_H = 1,82386H_{cr}^{-0,87845} T^{0,87845}$	81
	$C_H = 1,032 \cdot 10^5 \cdot \beta/Q_{cr}^2$	108, 109
Углеводороды, О-, N- и S-соединения	$C_H = 4332/H_{cr} + 0,239$	110, 111

Примечание. H_{cr} — теплота сгорания, кДж/моль; Q_{cr} — теплота сгорания, ккал/моль; $H = H_{cr} \cdot 10^{-3}$, кДж/моль; M — молярная масса горючего вещества, г/моль; C_{C+H} — сумма атомов углерода и водорода; T — температура, К, при которой рассчитывается C_H ; c_i — теплоемкость i -го продукта горения и кислорода; n_i — мольная доля i -го продукта горения и кислорода.

турных элементов [85] и исходя из теплоты сгорания (2-е правило Лари “The Larry’s Second Rule”) [65], которые значительно облегчают практическое применение данного подхода к прогнозированию нижнего концентрационного предела воспламенения.

Зависимость нижнего концентрационного предела воспламенения C_H от числа углеродных атомов в молекуле горючего вещества N_C и коэффициента β достаточно хорошо изучена. Предложен целый ряд уравнений, описывающих эту зависимость для различных классов органических соединений (табл. 6).

В 1911 г. Бургессом и Уиллером (Burgess and Wheeler) открыт закон, согласно которому произведение теплоты сгорания Q_{cr} (ккал/моль) на нижний концентрационный предел C_H является величиной постоянной. Так, для алканов эта константа равна 1059 [89].

Впоследствии связь нижнего концентрационного предела воспламенения с теплотой сгорания была подтверждена многими исследователями (табл. 7). Розловский и Брандт установили, что физический смысл этой постоянной заключается в том, что она примерно равна изменению энтальпии азота от 300 до 1600 К [83].

Исходя из закона Бургесса–Уиллера и “метода адиабатической температуры горения” Шустровым и Бобковым предложено уравнение (25) для расчета C_H органических веществ и их смесей [90, 91]:

$$C_H = 100 \cdot Q_{кр} / Q_p; \quad (25)$$

$$Q_{кр} = \sum c_i \int_{T_{оп}}^{T_{кр}} C_{P_i} dT, \quad (26)$$

где $Q_{кр}$ — теплота, необходимая для нагревания продуктов реакции окисления горючего вещества на первой стадии от температуры опыта до критической температуры $T_{кр}$, ккал/моль;

$T_{кр}$ — критическая температура пламени, при которой выполняется равенство вероятностей протекания процессов разветвления и обрыва цепей, К;

Q_p — теплота реакции окисления горючего вещества, ккал/моль;

c_i — содержание i -го компонента в системе, моль/л;

C_{P_i} — зависимость теплоемкости i -го компонента системы от температуры.

Для ациклических и циклических углеводородов отмечена взаимосвязь между нижним концент-

Таблица 8. Связь нижнего концентрационного предела воспламенения с температурой кипения горючего вещества [112]

Класс	Уравнение
Ароматические соединения	$C_H = 0,4 \frac{813,1 - t_{кип}}{123,9 + t_{кип}}$
Циклогексаны	$C_H = 0,43 \frac{813,1 - t_{кип}}{185,9 + t_{кип}}$
Циклопентаны	$C_H = 0,42 \frac{813,1 - t_{кип}}{182,6 + t_{кип}}$
Алканы	$C_H = 0,4 \frac{813,1 - t_{кип}}{189,2 + t_{кип}}$

Таблица 9. Значения константы Φ_i для уравнения (31) [114, 115]

Группа	Φ_i	Группа	Φ_i
-CH ₃	-1,4407	>C _R H ₂	-1,0035
>CH ₂	-0,8736	>C _R H-	-0,4955
>CH-	-0,2925	>C _R <	0,1058
>C<	0,2747	=C _R H	-0,87
=CH ₂	-1,3126	>C _R =	-0,5283
=CH-	-0,7679	=C _a -	-0,8891
>C=	-0,2016	>C _a H ₂	-1,0884
=C=	-0,4473	>C _a = (конденсированные системы)	-0,3694
≡CH	-1,2849	>C _a =	-0,2847
≡C-	-0,4396		

Примечание. Индексы *a* и *R* указывают соответственно на ароматический и неароматический циклы.

рационным пределом воспламенения и температурой кипения жидкости (табл. 8) [112].

Спаковским (Spakowski) для углеводородных топлив найдены зависимости (27) и (28), связывающие концентрационные пределы воспламенения с молярной массой *M* горючего вещества [107]. В дальнейшем формула (28) подверглась коррекции [49].

Совместное решение уравнений (27) и (28а) дает формулу (29), характеризующую зависимость *C_H* от *M*:

$$C_B - C_H = 143/M^{0,70}; \quad (27)$$

$$C_B = 7,7(C_H)^{0,56}; \quad (28)$$

$$C_B = 6,5(C_H)^{0,5}; \quad (28a)$$

$$143/M^{0,70} = 6,5(C_H)^{0,5} - C_H. \quad (29)$$

Подход, основанный на применении различных дескрипторов, полученных ручным или машинным способом, получил название “Quantitative Structure-Property Relationship”, или QSPR. В этом направлении достигнут определенный прогресс и получен це-

Таблица 10. Структурные коэффициенты *G_i* и *F_i* для уравнений (33) и (34) [116–118]

Группа	<i>j</i>	<i>G_j</i>	<i>F_j</i>
Br	1	-1,23	-2,77
Cl	1	-0,31	-0,75
F	1	0	-0,16
Br или Cl у ненасыщенного атома углерода	1	-0,79	-0,19
F у ненасыщенного атома углерода	1	-0,65	-0,21
ОН	1	0	-0,54
Эфирная группа R-O-R'	2	-0,09	0,39
Эпоксигруппа 	2	0,29	0,61
-CO ₂ R	2	0,13	0,09
C=C-связь	2	0,42	0,26
C≡C-связь	2	0,84	0,52
Атом углерода с двумя атомами галогенов	3	-	-0,07
Атом углерода с тремя атомами галогенов	3	-	-0,10
O-F	4	-	-1,06

Таблица 11. Значения *f_i* для уравнения (35) согласно [83]

Атом или связь	<i>f_i</i>	Атом или связь	<i>f_i</i>
C	10,10	C-C	3,75
H	1,48	C=C	11,70
O	-2,18	C-O	0,99
N	0,79	C=O	3,12
Cl	-1,00	O-H	0,52
F (<i>N_H</i> > <i>N_F</i>)	-4,18	C≡C	31,05
F (<i>N_H</i> < <i>N_F</i>)	-2,55	C-N	2,27
Br	0	N-H	1,90
I	17,5	C-Cl	0,71
S	10,9	N-N	13,84
Si	1,3	C _a -C _a	7,36
C-H	4,47		

лый ряд уравнений для расчета нижнего концентрационного предела воспламенения [69, 83, 113–119]:

$$C_H = 0,76022 - 3,57754A_1 - 1,47971A_2 + 8,57528A_3 - 0,01981M_1; \quad (30)$$

$$C_H = 4,174 + 0,8093 \left(\sum_i \Phi_i \right) + 0,0689 \left(\sum_i \Phi_i \right)^2 + 0,00265 \left(\sum_i \Phi_i \right)^3 + 3,76 \cdot 10^{-5} \left(\sum_i \Phi_i \right)^4; \quad (31)$$

$$C_H = 100G(1 - F); \quad (32)$$

Таблица 12. Значения f_i для уравнения (35) согласно [69]

Группа	f_i	Группа	f_i	Группа	f_i
Цис-ориентация	-6,835	-CO ₂ CO-	4,674	-O-O-	-6,0312
Транс-ориентация	0,5821	C ₆ H ₅ -	73,8338	n-C ₆ H ₄ -	57,4447
C≡C	17,547	-CH ₂ -	13,7022	-S-	11,0079
C=C	4,2821	-CH ₃	17,275	-SH	7,9424
=C=N	2,5963	-CHO	10,3801	Si-C	-2,2855
>C<	5,5291	-Cl	-2,9697	Si-Cl	4,101
>C=O	4,6752	-CN	8,099	SiH	8,313
>CH-	10	-CO ₃ -	2,4103	Si-N	15,896
>NH	3,2709	-CO ₂ -	1,2955	Si-O	2,5034
>N-NH ₂	-3,5071	-CO ₂ H	4,889	-SO-	3,9115
-2Br	-16,0809	-F	-1,2615	-PO ₄ <	-11,5096
-2Cl	-5,9764	-H	2,725	-SO ₂ -	5,54
-2F	-2,1224	-I	-22	-SO ₃ -	2,86
-2I	-44	m-C ₆ H ₄	57,4447	-SO ₄ -	0,18
-3Br	-21,9	-N=	-7,2149	-OPO ₂ -	7,1419
-3Cl	-8,0892	-NH ₂	3,7078	-P<	47,6909
-3F	-5,13	-NO ₂	-3,1507	-PO-	7,1515
-3I	-60	Неароматический цикл	2,9082	B	47,3806
Дополнительный цикл	14,2712	-O-	-3,0156	SiH ₂	16,626
Бензольный цикл	45,0633	o-C ₆ H ₄	57,4447	SiH ₃	24,939
-Br	-8,0405	-OH	2,1797		

Таблица 13. Значения коэффициентов f_i и h_i для уравнения (36) [119]

Группа	f_i	h_i	Группа	f_i	h_i
C-I(C _a)(H) ₂	0,18308	0,01344	C _a -N	26,25975	1,2771
C-I(CO)(H) ₂	0,02613	0,0098	C _a -O	74,99764	25,99844
C-I(H) ₂ (Cl)	11,55786	6,21312	C _d -I(H)	0,05835	142,799
C-I(H) ₂ (O)	0,00242	0,00322	C _d -(CO)(H)	6,88905	1,88402
C-I(H) ₃	12,50732	3,1242	C _d -(H)(Cl)	2,3175	5,42088
C-I ₂ (C _a)(H)	0,0944	0,00323	C _d -(H) ₂	1,31449	2,61055
C-I ₂ (CO)(H)	0,49969	0,02893	CO-I(H)	12,05977	4,68871
C-I ₂ (H)(O)	0,02488	0,00298	CO-I(O)	0,001	51,59168
C-I ₂ (H) ₂	0,15461	0,04492	CO-I ₂	0,31889	0,10826
C-I ₃ (H)	0,01656	0,00103	CO-(C _d)(O)	0,00215	0,02738
C-I ₄	0,33819	0,01178	N-(C _a)(H) ₂	6,9131	3,89132
C-(C _a)(H) ₃	18,80642	1,33971	O-I(CO)	0,03929	0,01247
C-(C _d)(H) ₂ (Cl)	1,0165	5,14586	O-I(H)	10,62441	5,12929
C-(C _d)(H) ₃	0,15532	1,32511	O-I ₂	0,2185	0,04338
C-(CO)H ₃	11,57657	3,81915	O-(C _a)(H)	74,99712	0,61106
C-(H) ₃ (O)	13,10617	9,23645	O-(CO) ₂	0,01228	0,00441
C _a -I	0,18524	0,0375	Циклогексанный цикл	17,33727	-3,48684
C _a -(C _a)	0,07821	0,0027	Циклопентанный цикл	28,97878	6,47494
C _a -(H)	6,01743	1,28777	Гош-конформация	-5,04752	0,92017

Примечание. C_a — ароматический атом углерода; C_d — атом углерода у двойной связи.

$$G = C_{\text{ctx}} \left(1 + 0,00312(M - 32) + \frac{G_1}{N_H + N_F + N_{Cl} + N_{Br}} + \frac{G_2}{N_C - 1} \right); \quad (33)$$

$$F = 0,556 \left(1 - 0,22C_1 + \frac{F_1 + F_4}{N_H + N_F + N_{Cl} + N_{Br}} + \frac{F_2}{N_C - 1} + \frac{F_3}{N_C} \right); \quad (34)$$

$$C_H = 100 / \sum_i (n_i f_i); \quad (35)$$

$$C_H = \sum_i (n_i f_i) / \sum_i \frac{n_i f_i}{h_i}, \quad (36)$$

где A_i — дескрипторы, учитывающие объем ($i = 1$), атомный состав ($i = 2$), симметрию ($i = 3$); M_1 — коэффициент Мориугучи (Moriguchi)*; Φ_i — константа для структурной группы (табл. 9); C_1 — коэффициент, равный 1 в случае одного углеродного атома и $C_1 = 0$ — во всех других случаях;

* Детальной информации о дескрипторах A_i и M_1 в работе [113] не представлено.

N_i — количество i -х атомов;

G_j и F_j — структурные коэффициенты (табл. 10);

n_i — количество i -х структурных групп, связей или атомов;

f_i — коэффициент i -й структурной группы или атомов (табл. 11–13);

h_i — коэффициент i -й структурной группы (см. табл. 13).

В заключение отметим, что в настоящей работе приведен обзор одного из первых подходов к прогнозированию температуры вспышки горючих веществ через давление насыщенного пара. В последующих работах будут рассмотрены другие методы и способы для расчета этого показателя пожарной опасности.

Авторы очень признательны Председателю Редакционного совета журнала “Пожаровзрывобезопасность” д-ру техн. наук, профессору, академику МАНБ А. Я. Корольченко за ценные замечания и предложения. Выражаем также благодарность К. С. Алексееву за техническую помощь в подготовке данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев С. Г., Смирнов В. В., Барбин Н. М. Температура вспышки. Часть I. История вопроса, дефиниции, методы экспериментального определения // Пожаровзрывобезопасность. — 2012. — Т. 21, № 5. — С. 35–41.
2. Корольченко А. Я., Корольченко Д. А. Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов и средства их тушения : справочник : в 2 ч. — М. : Асс. “Пожнаука”, 2004. — Ч. 1. — С. 64–67.
3. Корольченко А. Я. Процессы горения и взрыва. — М. : Пожнаука, 2007. — С. 207–212.
4. Шебеко Ю. Н., Навеця В. Ю., Копылов С. Н. и др. Расчет основных показателей пожаровзрывобезопасности веществ и материалов : руководство. — М. : ВНИИПО, 2002. — 77 с.
5. Бабайцев И. В. Пожаровзрывобезопасность : учебное пособие. — М. : Изд. дом “АТИСО”, 2008. — С. 6–8.
6. Андросов А. С., Бегизиев И. Р., Салеев Е. П. Теория горения и взрыва : учебное пособие. — М. : Академия ГПС МЧС России, 2007. — С. 91–92.
7. Акатьев В. А., Крылов В. Ф. Оценка показателей взрывопожароопасности горючих веществ : учебное пособие. — М. : РГСУ, 2008. — С. 15–18.
8. Баратов А. Н., Иванов Е. Н., Корольченко А. Я. Пожарная безопасность. Взрывобезопасность. — М. : Химия, 1987. — 272 с.
9. Абдурагимов И. М., Андросов А. С., Исаева Л. К., Крылов Е. В. Процессы горения. — М. : ВИПТШ МВД СССР, 1984. — С. 147.
10. Монахов В. Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. — М. : Химия, 1979. — 424 с.
11. Монахов В. Т. Показатели пожарной опасности веществ и материалов. Анализ и предсказание. Газы и жидкости. — М. : ВНИИПО, 2007. — 248 с.
12. Беззапонная О. В., Гайнуллина Е. В. Теория горения и взрыва : учебно-методическое пособие по решению задач и выполнению самостоятельных работ. — Екатеринбург : Уральский ин-т ГПС МЧС России, 2011. — С. 39, 67–71.
13. Чуйков А. М., Пельтихина С. В. Курс лекций по теории горения и взрыва. — Воронеж : Воронежский ин-т ГПС МЧС России, 2011. — С. 51.
14. Андросов А. С., Салеев Е. П. Примеры и задачи по курсу “Теория горения и взрыва” : учебное пособие. — М. : Академия ГПС МЧС России, 2005. — С. 51–53.

15. *Кремпович Г. М., Прокофьев А. И., Восковский В. М.* Специальная химия (сборник задач) : учебное пособие. — М. : МССШМ МВД РСФСР, 1986. — С. 65–77, 81–83.
16. *Тарасов А. В., Степанова И. В.* Процессы горения и показатели пожарной опасности : учебное пособие. — СПб. : Петербургский гос. ун-т путей сообщения, 2008. — С. 15–16.
17. *Русинова Е. В., Беззапонная О. В., Гайнуллина Е. В., Паздникова С. Н.* Теория горения и взрыва. Лабораторный практикум. — Екатеринбург : Уральский ин-т ГПС МЧС России, 2009. — С. 37.
18. *Vidal M., Rogers W. J., Holste J. C., Mannan M. S.* A Review of Estimation Methods for Flash Points and Flammability Limits // *Process Safety Progress*. — 2004. — Vol. 23, No. 1. — P. 47–55.
19. *Liu X., Liu Z.* Research Progress on Flash Point Prediction // *Journal of Chemical & Engineering Data*. — 2010. — Vol. 55, No. 9. — P. 2943–2950.
20. *Thomas D. S.* Critical Analysis and Review of Flash Points of High Molecular Weight Poly-Functional C, H, N, O Compounds : Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science. — Texas A&M University, 2011. — 115 p.
21. *Rowley J.* Flammability Limits, Flash Points, and their Consanguinity: Critical Analysis, Experimental Exploration, and Prediction : Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy. — Brigham Young University, 2010. — 261 p.
22. *Vázquez M. C. V.* Binary Mixture Flammability Characteristics for Hazard Assessment : Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy. — Texas A&M University, 2005. — 102 p.
23. *Smallwood I. M.* Handbook of Solvent Properties. — L. : Arnold, 1996. — 303 p.
24. *Woodward J. L.* Estimating the Flammable Mass of a Vapor Cloud. — N. Y. : American Institute of Chemical Engineers, 1998. — 284 p.
25. *Stauffer E., Dolan J. A., Newman R.* Fire Debris Analysis. — N. Y. : Academic Press, 2008. — P. 120–121.
26. *Kanury A. M.* A Relationship between the Flash Point, Boiling Point and the Lean Limit of Flammability of Liquid Fuels // *Combustion Science and Technology*. — 1983. — Vol. 31, No. 5–6. — P. 297–302.
27. *Affens W. A.* Flammability Properties of Hydrocarbon Fuels. Interrelations of Flammability Properties of *n*-Alkanes in Air // *Journal of Chemical & Engineering Data*. — 1966. — Vol. 11, No. 2. — P. 197–202.
28. *Anderson J. E., Magyari M. W.* Flashpoint Temperatures of Methanol-Hydrocarbon Solutions // *Combustion Science and Technology*. — 1984. — Vol. 37, No. 3–4. — P. 193–199.
29. *Crowl D. A., Louvar J. F.* Chemical Process Safety: Fundamentals with Applications. — Upper Saddle River : Prentice Hall PTR, 2002. — 625 p.
30. *Scarpete D., Ripa M.* Determination of Some Flammability Characteristics for Flammable Fluids // *Machines, Technologies, Materials*. — 2007. — No. 8–9. — P. 10–13.
31. *Crowl D. A.* Understanding Explosions. — N. Y. : American Institute of Chemical Engineers, 2003. — 214 p.
32. *Krishna K., Rogers W. J., Mannan M. S.* The Use of Aerosol Formation, Flammability, and Explosion Information for Heat-Transfer Fluid Selection // *Journal of Hazardous Materials*. — 2003. — Vol. 104, No. 1–3. — P. 215–226.
33. *Демидов П. Г., Шандыба В. А., Щеглов П. П.* Горение и свойства горючих веществ. — М. : Химия, 1973. — С. 111.
34. *Тидеман Б. Г., Циборский Д. Б.* Химия горения. — Л. : Изд-во Наркомхоза РСФСР, 1940. — 348 с.
35. *Patnaik P.* A Comprehensive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances. — N. Y. : J. Wiley, 2007. — 1059 p.
36. *Bruno T. J., Svoronos P. D. N.* Handbook of Basic Tables for Chemical Analysis. — Boca Raton : CRC Press, 2003. — 613 p.
37. *Davletshina T. A., Cheremisinoff N. P.* Fire and Explosion Hazard Handbook of Industrial Chemicals. — Westwood : Noyes Publications, 1998. — 484 p.
38. *Industrial Solvents Handbook / By ed. E. W. Flick.* — Westwood : Noyes Data Corporation, 1998. — 963 p.

39. *Cheremisinoff N. P.* Handbook of Hazardous Chemical Properties. — Boston : Butterworth-Heinemann, 2000. — 427 p.
40. *Carson P., Mumford C.* Hazardous Chemicals Handbook. — Oxford : Butterworth-Heinemann, 2002. — 608 p.
41. *Armour M.-A.* Hazardous Laboratory Chemicals Disposal Guide. — Boca Raton : CRC Press, 2003. — 658 p.
42. *Perry's Chemical Engineers' Handbook* / By ed. R. H. Perry, D. W. Green, J. O. Maloney. — N. Y. : Mc-Graw-Hill, 1997. — 2643 p.
43. *Perry's Chemical Engineers' Handbook* / By ed. D. W. Green, R. H. Perry. — N. Y. : Mc-Graw-Hill, 2008. — P. 2–515.
44. *Colannino J.* Modeling of Combustion Systems. A Practical Approach. — Boca Raton : CRC Press, Taylor & Francis Group, 2003. — 618 p.
45. NFPA 325. Guide to Fire Hazard Properties of Flammable Liquids, Gases and Volatile Solids. — Quincy : NFPA, 1994. — 100 p.
46. *Dean J. A.* Lange's Handbook of Chemistry. — N. Y. : McGraw-Hill, 1999. — P. 5.139–5.147.
47. ASTM E 1232–07. Standard Test Method for Temperature Limit of Flammability of Chemicals. — West Conshohocken : ASTM International, 2007. — 10 p.
48. Handbook of Solvents / By ed. G. Wypych. — Toronto : ChemTec Publishing, 2001. — P. 51.
49. *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.
50. *Rowley J. R., Rowley R. L., Wilding W. V.* Estimation of the Flash Point of Pure Organic Chemicals from Structural Contributions // Process Safety Progress. — 2010. — Vol. 29, No. 4. — P. 353–358.
51. *Rowley J. R., Rowley R. L., Wilding W. V.* Prediction of Pure-Component Flash Points for Organic Compounds // Fire and Materials. — 2011. — Vol. 35, No. 6. — P. 343–351.
52. *Rowley J. R., Freeman D. K., Rowley R. L. et al.* Flash Point: Evaluation, Experimentation and Estimation // International Journal of Thermophysics. — 2010. — Vol. 31, No. 4–5. — P. 875–887.
53. *Gharagheizi F.* A QSPR Model for Estimation of Lower Flammability Temperature of Pure Compounds Based on Molecular Structure // Journal of Hazardous Materials. — 2009. — Vol. 169, No. 1–3. — P. 217–220.
54. *Brandes E., Mitu M., Pawel D.* The Lower Explosion point — a Good Measure for Explosion Prevention: Experiment and Calculation for Pure Compounds and Some Mixtures // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. — 2007. — Vol. 20, No. 4–6. — P. 536–540.
55. *Britton L. G.* Two Hundred Years of Flammable Limits // Process Safety Progress. — 2002. — Vol. 21, No. 1. — P. 1–11.
56. *Leslie E. H., Geniesse J. C.* International Critical Tables. — N. Y. : McGraw-Hill, 1927. — Vol. 2. — P. 161.
57. *Mack E., Boord C. E., Barham H. N.* Calculation of Flash Points for Organic Substances // Industrial and Engineering Chemistry. — 1923. — Vol. 15, No. 15. — P. 963–965.
58. *Butler R. M., Cooke G. M., Lukk G. G., Jameson B. G.* Prediction of Flash Points of Middle Distillates // Industrial and Engineering Chemistry. — 1956. — Vol. 48, No. 4. — P. 808–812.
59. *Martel B.* Chemical Risk Analysis : A Practical Handbook. — L. : Kogan Page Science, 2004. — 528 p.
60. *Fujii A., Hermann E. R.* Correlation Between Flash Point and Vapour Pressures of Organic Compounds // Journal of Safety Research. — 1982. — Vol. 13, No. 4. — P. 163–175.
61. *Акинин Н. И.* Методические основы прогнозирования и предотвращения взрывов легковоспламеняющихся и взрывчатых материалов на опасных производственных объектах металлургических и коксохимических предприятий : дис. ... д-ра техн. наук. — М., 2005. — С. 69–71.
62. *Акинин Н. И., Бабайцев И. В., Тарасова О. П., Егорова И. В.* Методика расчета температурных пределов распространения пламени легковоспламеняющихся и горючих жидкостей и их смесей // Кокс и химия. — 2005. — № 12. — С. 34–36.
63. *Jones G. W.* Inflammation Limits and Their Practical Application in Hazardous Industrial Operations // Chemical Reviews. — 1938. — Vol. 22, No. 1. — P. 1–26.
64. *Lloyd P.* The Fuel Problem in Gas Turbines // Proceedings. Institution of Mechanical Engineers. — 1948. — Vol. 159, No. 41. — P. 220–231.

65. Britton L. G. Using Heat of Oxidation to Evaluate Flammability Hazards // Process Safety Progress. — 2002. — Vol. 21, No. 1. — P. 31–54.
66. Jones J. C. On the Flash Point of Benzoic Acid // Journal of Fire Sciences. — 2001. — Vol. 19, No. 3. — P. 177–180.
67. Jones J. C., Godefroy J. Anomalies in the Flash Points of Four Common Organic Compounds // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. — 2002. — Vol. 15, No. 3. — P. 245–247.
68. Godefroy J., Jones J. C. On the Flash Point of Benzoic Acid — Part 2: Experimental Measurements // Journal of Fire Sciences. — 2001. — Vol. 19, No. 4. — P. 306–308.
69. Pintar A. J. Predicting Lower and Upper Flammability Limits // Proc. the 28th International Conference on Fire Safety. — 1999. Цит по [21].
70. Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Алексеев К. С., Орлов С. А. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. IV. Простые эфиры // Пожаровзрывобезопасность. — 2011. — Т. 20, № 9. — С. 9–16.
71. Möller W., Schulz P., Redeker T. Procedure for Estimating Flash Points and Lower Explosions Limits // PTB Report W-55 (Physikalisch-Technische Bundesanstalt Thermodynamik). Цит по [21].
72. Hilado C. J. A Method for Estimating Limits of Flammability // Journal of Fire and Flammability. — 1975. — Vol. 6, No. 2. — P. 130–139.
73. Алексеев К. С., Барбин Н. М., Алексеев С. Г. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. VI. Альдегиды // Пожаровзрывобезопасность. — 2012. — Т. 21, № 9. — С. 29–37.
74. 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.
75. Зацепин В. М., Иона Р. Ф., Сорокин Ю. М. Обобщенный сравнительный метод и его применение к расчету нижнего концентрационного предела воспламенения органических соединений // Журнал физической химии. — 1986. — Т. 60, № 8. — С. 2018–2021.
76. Prugh R. W. Estimation of Flash Point Temperature // Journal of Chemical Education. — 1973. — Vol. 50, No. 2. — P. A85–A89.
77. Kuchta J. M. Investigation of Fire and Explosion Accidents in the Chemical, Mining, and Fuel-Related Industries — Manual // U. S. Bureau of Mines. Bulletin 680. — Washington: U. S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, 1985. — 84 p.
78. Hristova M., Tchaoushev S. Calculation of Flash Points and Flammability Limits of Substances and Mixtures // Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy. — 2006. — Vol. 41, No. 3. — P. 291–296.
79. Donaldson A. B., Yilmaz N., Shouman A. Correlation of the Flammability Limits of Hydrocarbons with the Equivalence Ratio // International Journal of Applied Engineering Research. — 2006. — Vol. 1, No. 1. — P. 77–85.
80. СП 12.13130.2009. Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности (в ред. изм. № 1, приказ МЧС России от 09. 12. 2010 № 643) : приказ МЧС России от 25.03.2009 г. № 182; введ. 01.05.2009 г. [Электронный ресурс]. Доступ из справ.-правовой системы “КонсультантПлюс”.
81. Catoire L., Naudet V. Estimation of Temperature-Dependent Lower Flammability Limit of Pure Organic Compounds in Air at Atmospheric Pressure // Process Safety Progress. — 2005. — Vol. 24, No. 2. — P. 130–137.
82. White A. G. Limits for the Propagation of Flame in Inflammable Gas-Air Mixtures. III. The Effect of Temperature on the Limits // Journal of the Chemical Society, Transactions. — 1925. — Vol. 127. — P. 672–684.
83. Корольченко А. Я., Шебеко Ю. Н., Иванов А. В. Расчет нижнего концентрационного предела воспламенения индивидуальных веществ // Обзорная информация. Серия: Пожарная безопасность. — М. : ВНИИПО, 1981. — Вып. 4. — 33 с.

84. Монахов В. Т., Гращенкова В. Я., Павлова Э. Н. Методика аналитического определения пределов воспламенения паров и газов в атмосфере различного состава (№ 12р–72). — М. : ВНИИПО, 1973. — 44 с.
85. Зацепин В. М., Сорокин Ю. М., Степачев О. А. Парциальные структурные инкременты и их применение к расчету нижнего концентрационного предела воспламенения органических соединений // Журнал физической химии. — 1984. — Т. 58, № 9. — С. 2158–2162.
86. ГОСТ 12.1.044–89*. ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения : постановление Госстандарта СССР от 12.12.89 г. № 3638. — Введ. 01.01.91 г. [Электронный ресурс]. Доступ из сборника НСИС ПБ. — 2012. — № 1 (47).
87. Vidal M., Wong W., Rogers W. J., Mannan M. S. Evaluation of Lower Flammability Limits of Fuel–Air–Diluent Mixtures Using Calculated Adiabatic Flame Temperatures // Journal of Hazardous Materials. — 2006. — Vol. 130, No. 1–2. — P. 21–27.
88. Shebeko Yu. N., Fan W., Bolodian I. A., Navzenya V. Yu. An Analytical Evaluation of Flammability Limits of Gaseous Mixtures of Combustible–Oxidizer–Diluent // Fire Safety Journal. — 2002. — Vol. 37, No. 6. — P. 549–568.
89. Burgess M. J., Wheeler R. V. The Lower Limit of Inflammation of Mixtures of the Paraffin Hydrocarbons with Air // Journal of the Chemical Society, Transactions. — 1911. — Vol. 99. — P. 2013–2030.
90. Шустров Н. И., Бобков А. С. Расчет концентрационных пределов воспламенения индивидуальных соединений и их смесей, применяемых в химико-фармацевтической промышленности. III. Нижние пределы воспламенения водных растворов горючих веществ // Химико-фармацевтический журнал. — 1978. — № 10. — С. 123–125.
91. Шустров Н. И., Бобков А. С. Расчет концентрационных пределов воспламенения индивидуальных соединений и их смесей, применяемых в химико-фармацевтической промышленности. V. Нижние пределы воспламенения алифатических насыщенных галогенсодержащих соединений // Химико-фармацевтический журнал. — 1980. — № 9. — С. 107–112.
92. Соловьев Н. В., Баратов А. Н. Зависимость нижних концентрационных пределов воспламенения газоздушных смесей от молекулярной структуры горючего компонента // Журнал физической химии. — 1960. — Т. 34, № 8. — С. 1661–1670.
93. Shimy A. A. Calculating Flammability Characteristics of Hydrocarbons and Alcohols // Fire Technology. — 1970. — Vol. 6, № 2. — P. 135–139.
94. Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Алексеев К. С., Орлов С. А. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. I. Алканолаы // Пожаровзрывобезопасность. — 2010. — Т. 19, № 5. — С. 23–30.
95. Алексеев К. С., Барбин Н. М., Алексеев С. Г. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. V. Карбоновые кислоты // Пожаровзрывобезопасность. — 2012. — Т. 21, № 7. — С. 35–46.
96. Oehley E. Ableitung empirischer Gleichungen für die untere Explosions-Grenze und den Flammpunkt // Chemie Ingenieur Technik. — 1953. — Bd. 25, № 7. — S. 399–403.
97. Funk F. Calculation of the Lower Explosive Limit of Combustible Gases and Vapors // Chem. Tech. — 1974. — Vol. 26, No. 12. — P. 779–780. Цит по [21].
98. Gharagheizi F. A New Group Contribution-Based Model for Estimation of Lower Flammability Limit of Pure Compounds // Journal of Hazardous Materials. — 2009. — Vol. 170, No. 2–3. — P. 595–604.
99. Hanley B. A Model for the Calculation and the Verification of Closed Cup Flash Points for Multicomponent Mixtures // Process Safety Progress. — 1998. — Vol. 17, No. 2. — P. 86–97. Цит по [21].
100. Goto R., Hirai N. Theory of Limit of Flammability // Bulletin of the Institute for Chemical Research (Kyoto University). — 1952. — Vol. 30. — P. 32–34. Цит по [21].
101. Hshieh F. Y., Hirsch D. B., Beeson H. D. Upper Flammability Limits of Some Organosilicon Compounds // Fire and Materials. — 2004. — Vol. 28, No. 6. — P. 459–465.
102. Hshieh F. Y. Predicting Heats of Combustion and Lower Flammability Limits of Organosilicon Compounds // Fire and Materials. — 1999. — Vol. 23, No. 2. — P. 78–89.
103. Баратов А. Н. Горение – Пожар – Взрыв – Безопасность. — М. : ВНИИПО, 2003. — 364 с.

104. *Suzuki T.* Empirical Relationship between Lower Flammability Limits and Standard Enthalpies of Combustion of Organic Compounds // Fire and Materials. — 1994. — Vol. 18, No. 5. — P. 333–336.
105. *Suzuki T., Koide K.* Correlation between Upper Flammability Limits and Thermochemical Properties of Organic Compounds // Fire and Materials. — 1994. — Vol. 18, No. 6. — P. 393–397.
106. *Dalmazzone D., Laforest J. C., Petit J. M.* Application of Thermochemical Energy Hazard Criteria to the Prediction of Lower Flammability Limits of Hydrocarbons in Air // Oil & Gas Science and Technology. — 2001. — Vol. 56, No. 4. — P. 365–372.
107. *Spakowski A. E.* Pressure Limits of Flame Propagation of Pure Hydrocarbon-Air Mixtures at Reduced Pressure // NASA Research Memorandum. RM E52H15. — Washington : NASA, 1952. — 37 p.
108. *Britton L. G., Frurip D. J.* Further Uses of the Heat of Oxidation in Chemical Hazard Assessment // Process Safety Progress. — 2003. — Vol. 22, No. 1. — P. 1–19.
109. *Britton L. G.* Using Heats of Oxidation to Evaluate Flammability Hazards // Process Safety Progress. — 2002. — Vol. 21, No. 1. — P. 31–54.
110. *Mashuga C. V.* Determination of the Combustion Behavior for Pure Components and Mixtures Using a 20-Liter Sphere : Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy. — Michigan Technological University, 1999. — 232 p.
111. *Mashuga C. V., Crowl D. A.* Derivation of Le Chatelier's Mixing Rule for Flammable Limits // Process Safety Progress. — 2000. — Vol. 19, No. 2. — P. 112–117.
112. *Miloshev M., Vulchev D., Zdravchev Z.* Relation Between the Concentration Limits of Flammability and Physicochemical Indexes of Hydrocarbons // God. Vissh. Khim.-Tekhnol. Inst. — 1982. — Vol. 27, No. 3. — P. 92–107. Цит по [21].
113. *Gharagheizi F.* Quantitative Structure-Property Relationship for Prediction of the Lower Flammability Limit of Pure Compounds // Energy Fuels. — 2008. — Vol. 22, No. 5. — P. 3037–3039. Цит по [21].
114. *Albahri T. A.* Flammability Characteristics of Pure Hydrocarbons // Chemical Engineering Science. — 2003. — Vol. 58, No. 16. — P. 3629–3641.
115. *Albahri T. A.* Flammability Characteristics of Pure Hydrocarbons // Preprint Papers — American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry. — 2003. — Vol. 48, No. 2. — P. 683–684.
116. *Kondo S., Takahashi A., Tokuhashi K.* Experimental Exploration of Discrepancies in F-number Correlation of Flammability Limits // Journal of Hazardous Materials. — 2003. — Vol. 100, No. 1–3. — P. 27–36.
117. *Kondo S., Urano Y., Tokuhashi K. et al.* Prediction of Flammability of Gases by Using F-number Analysis // Journal of Hazardous Materials. — 2001. — Vol. 82, No. 2. — P. 113–128.
118. *Kondo S., Takahashi A., Tokuhashi K., Sekiya A.* RF Number as a New Index for Assessing Combustion Hazard of Flammable Gases // Journal of Hazardous Materials. — 2002. — Vol. 93, No. 3. — P. 259–267.
119. *Seaton W. H.* Group Contribution Method for Predicting the Lower and Upper Flammable Limits of Vapors in Air // Journal of Hazardous Materials. — 1991. — Vol. 27, No. 2. — P. 169–185.

*Материал поступил в редакцию 31 марта 2012 г.
Электронные адреса авторов: Alexshome@mail.ru;
s_vitaly2006@list.ru; NMBarbin@yandex.ru.*

С. Г. АЛЕКСЕЕВ, канд. хим. наук, доцент, чл.-корр. ВАН КБ, старший научный сотрудник Научно-инженерного центра "Надежность и ресурс больших систем и машин" УрО РАН (Россия, 620049, г. Екатеринбург, ул. Студенческая, 54а); старший научный сотрудник Уральского института Государственной противопожарной службы МЧС России (Россия, 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22; e-mail: Alexshome@mail.ru)

В. В. СМИРНОВ, преподаватель Уральского института ГПС МЧС России (Россия, 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22); аспирант научно-инженерного центра "Надежность и ресурс больших систем и машин" УрО РАН (Россия, 620049, г. Екатеринбург, ул. Студенческая, 54а; e-mail: s_vitaly2006@list.ru)

К. С. АЛЕКСЕЕВ, аспирант научно-инженерного центра "Надежность и ресурс больших систем и машин" УрО РАН (Россия, 620049, г. Екатеринбург, ул. Студенческая, 54а)

Н. М. БАРБИН, д-р техн. наук, канд. хим. наук, заведующий кафедрой химии Уральского государственного аграрного университета (Россия, 620075, г. Екатеринбург, ул. Карла Либкнехта, 42); старший научный сотрудник Уральского института Государственной противопожарной службы МЧС России (Россия, 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22; e-mail: NMBarbin@mail.ru)

УДК 614.841

ТЕМПЕРАТУРА ВСПЫШКИ. ЧАСТЬ III. МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЧЕРЕЗ ТЕМПЕРАТУРУ КИПЕНИЯ¹

Приведен обзор методов расчета температуры вспышки горючих жидкостей через их температуру кипения. Показано развитие формулы Орманди–Крэвена. Рассмотрены другие подходы прогнозирования температуры вспышки органических веществ с использованием температуры кипения как одной из переменных.

Ключевые слова: температура вспышки; расчет; прогноз; температура кипения.

Фактически температура вспышки не является ключевым параметром в процессе возникновения горения горючих веществ, тем не менее она выбрана мерилем деления воспламеняющихся жидкостей на легко воспламеняющиеся (ЛВЖ) и горючие (ГЖ) во многих странах [1]. Это свойство температуры вспышки нашло отражение в нормативных документах, затрагивающих различные аспекты пожаровзрывобезопасности.

Пункт 2.2.2 ГОСТ 12.1.044–89* [2] допускает при оценке пожарной опасности жидкостей использовать как экспериментальные, так и расчетные значения температуры вспышки. В зарубежных базах данных в основном приводится информация о значениях температуры вспышки горючих веществ в закрытом тигле. Поэтому неудивительно, что иностранные методы прогнозирования связаны именно с температурой вспышки в закрытом тигле. В связи с этим в нашей работе рассмотрены методы расчета и прогнозирования данного показателя для закрытого тигля.

В предыдущей статье [3] был проанализирован один из первых подходов к прогнозированию температуры вспышки индивидуальных горючих жид-

костей через давление насыщенного пара. Практически одновременно с этим подходом в 1922 г. появилась формула Орманди–Крэвена (Ormandy–Craven), связывающая температуру вспышки с температурой кипения [4–6]:

$$t_{\text{всп}} = b t_{\text{кип}}^2 \quad (1)$$

где b — эмпирический коэффициент; $b = 0,720 \div 0,782$; для оценочных прогнозов $b = 0,736$ [4–6].

Однако прогнозы по уравнению (1) не отличались высокой точностью, что побудило исследователей к дальнейшему изучению этого вопроса. Добавление слагаемого a в уравнение (1) приводит к модифицированному уравнению Орманди–Крэвена и позволяет во многих случаях с хорошей точностью предсказывать температуру вспышки органических соединений различных классов:

$$t_{\text{всп}} = b t_{\text{кип}} + a, \quad (1a)$$

где a, b — эмпирические коэффициенты, определяемые по табл. 1.

Отметим, что недавно уравнению (1) была дана "вторая жизнь". Было принято, что для алканов ко-

¹ Продолжение. Начало см. в журнале "Пожаровзрывобезопасность" № 5 и № 10 за 2012 г.

² По умолчанию записи " t " и " T " означают температуру в градусах Цельсия и Кельвина соответственно.

Таблица 1. Значения коэффициентов для уравнения (1а)

Класс соединений	-a	b	Литературный источник
Углеводороды	122 ¹	0,73 ¹	[7]
	73,3	0,68	[8]
Алканы	73,22	0,693	[2, 9, 10]
	10,6	0,69	[11, 12]
	71,7	0,683	[13]
	73,7	0,6946	[14]
	64	0,65	[15]
	119 ¹	0,683 ¹	[16, 17]
	124,81 ¹	0,69 ¹	[18]
	68,8	0,659	[19]
Алкиланилины	21,94	0,533	[2, 9, 10]
	105,5	0,53	[11, 12]
Ароматические моноамины (первичные)	80	0,84	[8]
Ароматические моноамины (третичные)	93	0,82	[8]
Алкилбензолы	87,3	0,78	[20]
Алкиламины	18,6	0,70	[12]
	55,4	0,58	[8]
Алкилформиаты	61,1	0,70	[20]
	46	0,58	[8]
Алкилацетаты	45,3	0,60	[20]
	46,741	0,603	[21]
	22,4	0,70	[12]
	49,4	0,6	[8]
Алкилпропионаты	31,2	0,43	[20]
Алкилбутираты	50,8	0,62	[8]
Алкилвалераты	48,6	0,62	[8]
Алкилфталаты	17	0,54	[8]
Алкилнитрилы	72,4	0,83	[8]
Алкилфенолы	38,42	0,623	[2, 9, 10]
	64,5	0,62	[11, 12]
Фенолы	36	0,64	[8]
Олефины, ацетилены, диены	74,3	0,71	[8]
Алкоксиспирты	55,6	0,73	[8]
Амиды карбоновых кислот	49,9	0,66	[8]
Алкилмеркаптаны	68,9	0,69	[8]
Амины простых эфиров	73	0,79	[8]
Гликоли	55	0,78	[8]
Дихлоралканы	44,6	0,61	[8]
Изоцианаты	111	0,96	[8]
Диалкилдисульфиды	59,2	0,66	[8]

Продолжение табл. 1

Класс соединений	-a	b	Литературный источник
Тиоэфиры	72,9	0,71	[8]
Сложные эфиры	55,86	1,005	[30, 23, 24]
	50,4	0,627	[31]
	-39,0 ²	0,660 ²	[32]
Альдегиды	74,76	0,813	[2, 9, 10]
	23,7	0,81	[11, 12]
	59,4	0,661	[33]
	61,8	0,66	[8]
Ароматические углеводороды	67,83	0,665	[2, 9, 10]
	65,77	0,663	[21]
	23,6	0,66	[11, 12]
Простые эфиры	52,6	0,595	[22]
	64	0,64	[8]
Спирты	41,69	0,652	[2, 9, 10]
	53,4	0,65	[11, 12]
	37	0,62	[15]
	30	0,58	[20]
	37,8	0,6	[8]
	40,04	0,644	[23, 24]
Карбоновые кислоты	43,57	0,708	[2, 9, 10]
	36,1	0,71	[11, 12]
	50	0,75	[15]
	52,9	0,76	[20]
	42,63	0,702	[25]
Бромалканы	14,7	0,55	[8]
	49,56	0,665	[2, 9, 10]
	6,7	0,30	[20]
	37,55	0,538	[26]
Хлоралканы	189,2	1,81	[8]
	55,70	0,631	[2, 9, 10]
	39,3	0,46	[20]
	57,73	0,630	[27]
	45,0	0,63	[11, 12]
Ароматические простые эфиры	68,6	0,69	[8]
	1,2	0,44	[8]
Бензолы	68	0,68	[8]
Циклогексаны	74,6	0,67	[8]
Галогенобензолы и галогенотолуолы	56,91	0,70	[28]
Нитроалканы	43,8	0,60	[20]
	20,93	0,436	[29]
	48	0,74	[8]
Алифатические диамины	54,1	0,67	[8]

Окончание табл. 1

Класс соединений	-a	b	Литературный источник
Ацетали и кетали	70,9	0,78	[8]
Аминоспирты	21	0,58	[8]
Хлорангидриды карбоновых кислот	43	0,6	[8]
Монохлорбензолы	65,3	0,7	[8]
Монофторбензолы	81,4	0,78	[8]
Ди- и трихлорбензолы	154	1,24	[8]
Мононитроароматические соединения	47	0,7	[8]
Нафталины	72	0,69	[8]
Эпоксиды	57	0,67	[8]
Кетоны	52,69	0,643	[2, 9, 10]
	46,8 ³	0,61 ³	[20]
	-46,5	0,634	[32]
	58,812	0,662	[21]
	57,0	0,646	[34]
	55	0,62	[8]
	54,47	0,634	[23, 24, 35]
	44,8	0,64	[11, 12]
N-содержащие соединения	-55,7	0,628	[32]
Органические соединения в целом	33,176 ²	0,67465 ²	[36]

^{1,2} Для температур кипения и вспышки в градусах Фаренгейта (F) и Кельвина соответственно.
³ Для метилалкилкетонов. Жирным шрифтом выделено сомнительное значение коэффициента a.

коэффициент *b* равен 0,712, а для остальных органических соединений — 0,75 [37].

При прогнозировании температур кипения и вспышки галогенбензолов и галогентолуолов с применением дескрипторов WHIM (Weighted Holistic Invariant Molecular)³ итальянские ученые также пришли к модифицированному уравнению Орманди-Крэвена (см. табл. 1) [28].

Дальнейшее развитие уравнения (1a) связано с раскрытием коэффициента *a* или *b* путем привязки его к какому-либо химическому свойству или химической структуре соединения.

В формуле Элея (Oehley) [38] множитель *b* = 1, а слагаемое *a* представлено как зависимость от количества атомов в молекуле горючего вещества:

$$t_{всп} = t_{кип} + (-18\sqrt{K}), \quad (2)$$

где $K = 4(N_C + N_S) + N_H + N_N - 2(N_O + N_{Cl}) - 3N_F - 5N_{Br}$;

³ WHIM-индексы связаны с 3D-информацией о молекулярном строении, симметрии и атомном распределении.

Таблица 2. Коэффициенты для уравнения (3)

Класс соединений	b	c	d	Литературный источник
Хлоралканы	0,67	34	-0,83	[27]
Бромалканы	0,83	5,12	-6,03	[26]
Иодалканы	0,957	-37,95	-10,33	[26]
Фторалканы	0,21	117,19	12,89	[26]
Органические соединения	0,8493	-18,44	-3,723	[39]

N_i — количество атомов углерода C, серы S, водорода H, азота N, кислорода O, хлора Cl, фтора F и брома Br в молекуле.

В результате выделения из коэффициента *a* числа атомов углерода в молекуле N_C формула (1a) приобретает следующий вид:

$$T_{всп} = bT_{кип} + (c + dN_C), \quad (3)$$

где *b*, *c*, *d* — константы, определяемые по табл. 2.

Путем выделения из слагаемого *a* вклада структурных элементов получено уравнение (4) [9, 10, 12, 40], которое нашло свое закрепление в национальном стандарте [2]:

$$t_{всп} = 0,659t_{кип} + \left[\sum_{i=1}^n (a_i l_i) - 73,14 \right], \quad (4)$$

где a_i — эмпирический коэффициент *i*-й группы;

l_i — количество *i*-групп (табл. 3).

Слагаемое *a* может быть выражено также через плотность жидкости ρ (г/мл) [41] или теплоту сгорания $H_{ст}$ (кДж/моль) [9, 11, 12]. Следует отметить, что уравнение (5) можно рассматривать как ревизию ранее предложенной формулы (7) [18]. Для спиртов предложен частный вариант уравнения (5) — формула (5a) [41]:

$$t_{всп} = 0,6208t_{кип} + (37,8127\rho - 84,794); \quad (5)$$

$$t_{всп} = 0,5544t_{кип} + (52,658\rho - 81,018); \quad (5a)$$

Таблица 3. Значения коэффициента a_i для уравнения (4)

Группа	a_i	Группа	a_i
C=C	1,72	C-Cl	15,11
C=O	11,66	C-Br	19,4
C=S	-11,91	N-H	5,83
C-C	-2,03	O-H	23,9
C-C (аромат.)	-0,28	P=O	9,64
C-H	1,105	P-O	3,27
C-N	14,15	S-H	5,64
C-O	2,47	Si-C	-4,84
C-S	2,09	Si-Cl	10,07
C-F	3,33	Si-H	11

Таблица 4. Значения коэффициентов для уравнения (6)

Класс соединений	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	Литературный источник
$C_xH_yO_uN_z$	0,83	-0,0082	-45,5	[11, 12]
	0,83	-0,00812	-45,5	[9]
$C_xH_yO_uN_zCl_j$	0,86	-0,0114	-39,6	[11, 12]
	0,79	-0,0147	-39,6	[9]
Соединения, содержащие F и Br	0,79	-0,0147	-57,4	[9, 11, 12]
Соединения, содержащие S, Si, P и Cl	0,83	-0,0082	-45,5	[9, 11, 12]

$$t_{всп} = bt_{кип} + (cH_{ст} + d); \quad (6)$$

$$t_{всп} = 0,5811t_{кип} + 0,1118 \cdot 10^3 / (t_{кип})^2 + (38,734\rho - 83,3362), \quad (7)$$

где *b*, *c*, *d* — константы, определяемые по табл. 4.

Другим вариантом развития модифицированного уравнения Орманди–Крэвена является выделение из коэффициента *a* различных дескрипторов.

Так, в настоящее время из коэффициента *a* выделены дескрипторы *Ss*, *VEv1*, *RNCG*, *HDCA*, *HBSA*, *DPSA*, $E_{e-n^{\circ}C}$ и M_w [42–44]:

$$T_{всп} = 0,8374T_{кип} + (43,5120 + 1,3695Ss - 39,1658VEv1); \quad (8)$$

$$T_{всп} = 0,72T_{кип} + (76,99RNCG + 2,05HDCA - 8,40); \quad (9)$$

$$T_{всп} = 0,59T_{кип} + (0,51HBSA + 0,28M_w + 32,85); \quad (10)$$

$$T_{всп} = 0,75T_{кип} + (0,23HASA + 103,65RNCG - 26,11); \quad (11)$$

$$T_{всп} = 0,67T_{кип} + (3,45DPSA + 0,95E_{e-n^{\circ}C} - 161,8), \quad (12)$$

где *Ss* — структурный дескриптор, равный сумме Кайер–Холла (Kier–Hall) электротопологических состояний;

VEv1 — объемный дескриптор, соответствующий суммарному значению ван-дер-ваальсовой весовой дистанционной матрицы (van der Waals weighted distance matrix);

RNCG — относительный отрицательный заряд;

HDCA — дескриптор водородной связи;

HBSA — дескриптор донорно-акцепторной связи;

DPSA — разница относительных зарядов положительно и отрицательно заряженных атомов в молекуле;

$E_{e-n^{\circ}C}$ — дескриптор, описывающий силы ядерно-электронного притяжения, отнесенные к конформационным изменениям или атомной реакционной способности в молекуле;

M_w — молекулярная масса.

В результате усовершенствования метода Прага (Prugh) для прогнозирования температуры вспышки [17] получено уравнение Орманди–Крэвена, в ко-

Таблица 5. Значения коэффициентов *a*, *b*, *c* для уравнения (14)

Класс соединений	<i>a</i>	<i>b</i>	$c \cdot 10^3$	Литературный источник
Алканы	-31,8163 ¹	0,4177	3	[51]
Органические кислоты	314,0	-0,429	1,14	[32]
Спирты	241,7	-0,210	0,957	[32]
Кремний-органические соединения	-51,2385 ¹	0,4994 ¹	0,47 ¹	[49, 50]
	-45,6432 ¹	0,484869 ¹	0,414 ¹	[51]
Другие органические соединения	-30,0	0,973	-0,359	[32]
	4,656	0,844	-0,234	[32]
	-54,5377 ¹	0,58883 ¹	0,22 ¹	[49, 50]

¹ Для температур кипения и вспышки в °С.

тором множитель *b* связан со стехиометрической концентрацией горючего вещества $C_{ст}$ [45, 46]:

$$t_{всп} = \frac{1}{c + d \ln(C_{ст})} t_{кип}, \quad (13)$$

где $c = 1,3611$, $d = -0,0697$ для спиртов; $c = 1,4420$, $d = -0,08512$ — для других органических соединений.

Применение механизма аппроксимации искусственных нейронных сетей с обратным распространением ошибки позволяет снизить ошибку, получаемую при использовании модифицированного уравнения Орманди–Крэвена (1а) для органических соединений, до 3,3 % [47, 48].

Альтернативным развитием прогнозирования температуры вспышки органических жидкостей через их температуру кипения является переход от линейной зависимости к полиному 2-й степени [32, 49, 50]:

$$T_{всп} = a + bT_{кип} + c(T_{кип})^2, \quad (14)$$

где *a*, *b*, *c* — константы, определяемые по табл. 5.

Наряду с вышеприведенными подходами расчета температуры вспышки органических индивидуальных веществ наблюдается тенденция создания принципиально новых уравнений, не базирующихся на формуле Орманди–Крэвена.

Для прогнозирования температуры вспышки углеводородов выведено уравнение [53]:

$$\frac{1}{T_{всп}} = -1,4568 \cdot 10^{-2} + \frac{2,84947}{T_{кип}} + 1,903 \cdot 10^{-3} \ln(T_{кип}), \quad (15)$$

где $T_{всп}$, $T_{кип}$ — температуры вспышки и кипения горючей жидкости в градусах Реомюра (*R*).

Модифицированный метод Батлера (Butler) заключается в том, что из базы данных химических соединений выбираются максимально близкие к ис-

следуемой структуре. Затем находятся линейные зависимости $T_{всп} = (T_{кип})^a$, где a равно 1, 2 и 0,5, и по лучшей линейной регрессии вычисляют температуру вспышки исследуемого вещества [72]. Данный метод прогнозирования температуры вспышки заложен в программный комплекс ACD/Lab. Результаты расчета по данному методу для многих органических соединений доступны в бесплатной базе данных химической поисковой системы ChemSpider [73].

Бразильскими исследователями предложен новый дескриптор, полученный на основе температуры кипения, который назван индексом температуры кипения (Y_{BP})⁴ [54]. Впоследствии на его основе разработан индекс температуры вспышки N_{FP} , используемый для прогнозирования температуры вспышки [55–60]:

$$Y_{BP} = \left[\frac{-b + \sqrt{b^2 - 4a(c - T_{кип})}}{2a} \right]^3; \quad (16)$$

$$N_{FP} = 0,987Y_{BP} + 0,176D + 0,687T + 0,712B - 0,176; \quad (17)$$

$$T_{всп} = 23,369N_{FP}^{2/3} + 20,010N_{FP}^{1/3} + 31,901, \quad (18)$$

где a , b , c — константы; для алканов $a = -16,802$, $b = 337,377$, $c = -437,883$ [59];

D — число двойных связей;

T — число тройных связей;

B — число ароматических циклов.

Для иод- и фторалканов предложена нелинейная зависимость [26]:

$$T_{всп} = a + b(T_{кип})^c, \quad (19)$$

где $a = -128,39$, $b = 21,57$, $c = 0,5$ для иодалканов; $a = 98,16$, $b = 0,025$, $c = 1,5$ для фторалканов.

Отношение температуры вспышки к температуре кипения прямо пропорционально отношению теплоты сгорания $H_{сг}$ к теплоте парообразования $H_{пар}$. Для алканов эта зависимость может быть описана уравнениями [37, 61]:

$$\frac{T_{всп}}{T_{кип}} = 0,726 - 0,0000715 \left(\frac{H_{сг}}{H_{пар}} \right); \quad (20)$$

$$\frac{T_{всп}}{T_{кип}} = 0,8182 - 0,00004 \left(\frac{H_{сг}}{H_{пар}} \right) + \sum_{i=1}^m (\alpha_i n_i), \quad (21)$$

где α_i — параметр i -й группы;

n_i — количество i -групп (табл. 6).

Таблица 6. Коэффициенты α_i для уравнения (21)

Группа	α_i	Группа	α_i
$-\text{CH}_3$	-0,0242924	$-\text{CH}_2-$	0,0072769
$>\text{CH}-$	0,0071968	$>\text{C}<$	0,0156201

⁴ Индекс Y_{BP} может быть также рассчитан на основе структурных элементов молекулы горючего вещества [57, 59].

Французскими учеными температура вспышки представлена как функция температуры кипения, теплоты парообразования $H_{пар}^5$ и числа атомов углерода в молекуле горючего вещества N_C [62, 63]:

$$T_{всп} = 1,477(T_{кип})^{0,79686} H_{пар}^{0,16845} N_C^{-0,05948}. \quad (22)$$

Другой вариант связи температуры вспышки с температурой кипения и теплотой парообразования $H_{пар}$ предложен украинскими коллегами [64]:

$$T_{всп} = 0,025H_{исп}(T_{кип}) \left(\frac{C_H}{7} \right)^{0,3} - 50. \quad (23)$$

Американским исследователем А. М. Канури [65] на основе уравнения Клапейрона–Клаузиуса (Clausius–Clapeyron equation), закона Авогадро (Avogadro's hypothesis) и правила Трoutона (Trouton rule) выведено уравнение, в котором температура вспышки связана с температурой кипения и нижним концентрационным пределом воспламенения (НКПВ) C_H :

$$\ln \left(\frac{1}{C_H} \right) \geq 10,5 \left[\frac{T_{кип}}{T_{всп}} - 1 \right]. \quad (24)$$

Другим вариантом данной связи является преобразованная формула Элея [38]:

$$t_{всп} = t_{кип} - \sqrt{14400/C_H}. \quad (25)$$

Исходя из уравнений Лесли–Дженези (Leslie–Geniesse relation)⁶ и Клапейрона–Клаузиуса выведена формула (26), которая представляет температуру вспышки как функцию температуры кипения, теплоты парообразования $H_{пар}$ и коэффициента в реакции горения перед кислородом β [66, 67]:

$$T_{всп} = \frac{T_{кип}}{(T_{кип}/H_{пар})R \ln(8\beta) + 1}, \quad (26)$$

где R — универсальная газовая постоянная.

Предложена также более сложная зависимость (27), в которой температура вспышки определяется на основании значений температуры кипения, коэффициента β и теплот парообразования при температуре кипения ($H_{пар}$) и при 298 К (H_{298}^0) [67]:

$$T_{всп} = 0,2554 \frac{T_{кип}}{(\beta + 1)^{0,2164}} \left(\frac{H_{пар}}{R} \right)^{0,1606} + 6,31(\beta + 1)^{0,7} - 5,6 \cdot 10^{-5} \frac{H_{пар}^0 T_{кип}}{R(\beta + 1)} + 0,0208 \left(\frac{H_{пар}^0}{R} \right)^{0,8767}. \quad (27)$$

⁵ Здесь и далее теплота парообразования в кДж/моль.

⁶ Применение формулы Лесли–Дженези для расчетов температуры вспышки органических соединений через давление насыщенного пара рассмотрено в работе [3].

На основании тестирования 1220 соединений предложена нелинейная формула для вычисления температуры вспышки горючих веществ [68, 69]:

$$T_{\text{всп}} = a + \frac{b(c/T_{\text{кип}})^2 e^{-c/T_{\text{кип}}}}{(1 - e^{-c/T_{\text{кип}}})^2}, \quad (28)$$

где a, b, c — эмпирические коэффициенты для различных классов соединений, определяемые по табл. 7.

Японским исследователем Ишиучи (Ishiuchi) все органические воспламеняющиеся жидкости, за исключением углеводородов, разделены на ассоциированные и неассоциированные⁷, и для расчета их температуры вспышки предложено уравнение [70]:

$$T_{\text{всп}} = \left[(T_{\text{кип}})^a + b \left(\frac{\beta}{760} \right)^{-a} + c \right]^{1/a}, \quad (29)$$

где a, b, c — эмпирические коэффициенты: $a = 0,105$, $b = 0,057$, $c = 0,142$ — для ассоциированных соединений; $a = 0,119$, $b = 0,0656$, $c = 0,185$ — для неассоциированных.

Для 1471 органического соединения из 77 химических классов, не обладающих свойствами электролитов, с использованием модели ANN-GC (Artificial Neural Network-Group Contribution) с помощью алгоритма GEP (Gene Expression Programming) вычислены значения температуры вспышки с относительной ошибкой расчета не более 4,9 % [71].

⁷ Ассоциированная жидкость — это жидкость, в которой присутствуют водородные связи.

Таблица 7. Коэффициенты для уравнения (28)

Класс соединений	a	b	c
Углеводороды	225,1	537,6	2217
Спирты	230,8	390,5	1780
Амины	222,4	416,6	1900
Карбоновые кислоты	323,2	600,1	2970
Простые эфиры	275,9	700,0	2879
S-содержащие соединения	238,0	577,9	2297
Сложные эфиры	260,8	449,2	2217
Кетоны	260,5	296,0	1908
Галогенсодержащие соединения	262,1	414,0	2154
Альдегиды	264,5	293,0	1970
P-содержащие соединения	201,7	416,1	1666
N-содержащие соединения	185,7	432,0	1645
Si-содержащие соединения	218,767	668,2057	2281,015

В заключение отметим, что в настоящей статье приведен обзор методов прогнозирования температуры вспышки горючих веществ через их температуру кипения. В следующей работе будут рассмотрены методы расчета температуры вспышки горючих жидкостей на основе других дескрипторов.

Авторы очень признательны Председателю Редакционного совета журнала "Пожаровзрывобезопасность" д-ру техн. наук, профессору, академику МАНЭБ А. Я. Корольченко за поддержку данного проекта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев С. Г., Смирнов В. В., Барбин Н. М. Температура вспышки. Часть I. История вопроса, дефиниции, методы экспериментального определения // Пожаровзрывобезопасность. — 2012. — Т. 21, № 5. — С. 35–41.
2. ГОСТ 12.1.044–89*. ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. Доступ из сборника НСИС ПБ. — 2012. — № 2 (48).
3. Алексеев С. Г., Смирнов В. В., Барбин Н. М. Температура вспышки. Часть II. Расчет через давление насыщенного пара // Пожаровзрывобезопасность. — 2012. — Т. 21, № 10. — С. 21–35.
4. Тидеман Б. Г., Сциборский Д. Б. Химия горения. — Л.: Изд-во Наркомхоза РСФСР, 1940. — С. 189–190.
5. Тарасов А. В., Степанова И. В. Процессы горения и показатели пожарной опасности: учебное пособие. — СПб.: Петербургский государственный университет путей сообщения, 2008. — С. 15–16.
6. Handbook of Solvents / By ed. G. Wypych. — Toronto: Chem. Tec. Publishing, 2001. — P. 50.
7. Properties of flammable liquids, gases, and solids // Industrial and Engineering Chemistry. — 1940. — Vol. 32, No. 6. — P. 880–884.
8. Möller W., Schulz P., Redeker T. Verfahren zur abschätzung des flammpunkts und der unteren explosionsgrenze // PTB-Bericht / W:55. — Bremerhaven: Wirtschaftsverl, NW, 1993. — 64 S. Цит по [64].
9. Шебеко Ю. Н., Навцяна В. Ю., Копылов С. Н., Горшков В. И., Корольченко И. А., Полетаев А. Н., Васина О. В., Вережкин В. Н., Белов С. Г. Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов: руководство. — М.: ВНИИПО, 2002. — С. 11–13.
10. Корольченко А. Я., Корольченко Д. А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справочник: в 2 ч. — М.: Пожнаука, 2004. — Ч. 1. — С. 64–66.

11. Баратов А. Н., Иванов Е. Н., Корольченко А. Я., Минаев С. Н., Писков Ю. К., Стороженко Т. Е. Пожарная безопасность. Взрывобезопасность. — М. : Химия, 1987. — С. 45.
12. Шебеко Ю. Н., Иванов А. В., Корольченко А. Я., Алехина Э. Н., Бармакова А. А., Терешина Н. А. Инструкция по расчету температуры вспышки и воспламенения горючих жидкостей № 4р-82. — М. : ВНИИПО, 1983. — 36 с.
13. Bodhurtha F. P. Industrial explosion prevention and protection. — N. Y. : McGraw-Hill Inc., 1980. — P. 167. Цит по [45].
14. Affens W. A. Flammability properties of hydrocarbon fuels. Interrelations of flammability properties of *n*-alkanes in air // Journal of Chemical & Engineering Data. — 1966. — Vol. 11, No. 2. — P. 197–202.
15. Ахметжанов И. С., Никулина Н. К., Дмитриев С. М. Зависимость температуры вспышки от температуры кипения для индивидуальных органических соединений // Химия и технология топлив и масел. — 1974. — № 8. — С. 45.
16. Butler R. M., Cooke G. M., Lukk G. G., Jameson B. G. Prediction of flash points of middle distillates // Industrial and Engineering Chemistry. — 1956. — Vol. 48, No. 4. — P. 808–812.
17. Prugh R. W. Estimation of flash point temperature // Journal of Chemical Education. — 1973. — Vol. 50, No. 2. — P. A85–A89.
18. Satyanarayana K., Kakati M. C. Note: Correlation of flash points // Fire Materials. — 1991. — Vol. 15, No. 2. — P. 97–100. doi: 10.1002/fam.810150208.
19. Губина Е. А., Зуев С. А., Мерзлякин Г. Ю. Совершенствование расчетных методов определения температуры вспышки и воспламенения жидкостей // Пожарная безопасность. — 2004. — № 4. — С. 61–63.
20. Korol'chenko A. Ya., Bobkov A. S., Zhuravlev V. S., Lant'khova L. V. Calculating the flash point of inflammable liquids // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. — 1969. — Vol. 5, No. 8. — P. 556–558. (Химия и технология топлив и масел. — 1969. — № 8. — С. 16–18).
21. Стоянович И. О., Саушев В. С., Ле Суан Ты. Расчетные методы определения температуры вспышки индивидуальных жидкостей в закрытом тигле // Технологии техносферной безопасности : интернет-журнал. — 2007. — № 2 (12). URL : <http://agps-2006.narod.ru/ttb/2007-2/14-02-07.ttb.pdf> (дата обращения: 15.04.2013 г.).
22. Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Алексеев К. С., Орлов С. А. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. IV. Простые эфиры // Пожаровзрывобезопасность. — 2011. — Т. 20, № 9. — С. 9–16.
23. Батов Д. В., Мочалова Т. А., Петров А. В. Использование аддитивно-группового метода для расчета температуры вспышки спиртов, кетонов и сложных эфиров // Вестник Ивановского института ГПС МЧС России. — 2010. — № 1 (9). URL : <http://www.edu-fire37.ru/contact/vestnik/> (дата обращения: 21.04.2013 г.).
24. Batov D. V., Mochalova T. A., Petrov A. V. Additive group techniques for calculating the flash point of alcohols, ketones and esters // Russian Journal of Applied Chemistry. — 2011. — Vol. 84, No. 1. — P. 54–59 (Журнал прикладной химии. — 2011. — Т. 84, № 1. — С. 55–60.). doi: 10.1134/S1070427211010095.
25. Алексеев К. С., Барбин Н. М., Алексеев С. Г. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. V. Карбоновые кислоты // Пожаровзрывобезопасность. — 2012. — Т. 21, № 7. — С. 35–46.
26. Смирнов В. В., Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Калач А. В. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. XI. Галогеналканы // Пожаровзрывобезопасность. — 2013. — Т. 22, № 8. — С. 25–37.
27. Смирнов В. В., Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Животинская Л. О. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. IX. Хлоралканы // Пожаровзрывобезопасность. — 2013. — Т. 22, № 4. — С. 13–21.
28. Chiorboli C., Gramatica P., Piazza R., Pino A., Todeshini R. 3D-modelling and prediction by WHIM descriptors. Part 7. Physico-chemical properties of haloaromatics. Comparison between WHIM and topological descriptors // SAR and QSAR in Environmental Research. — 1997. — Vol. 7, No. 1–4. — P. 133–150. doi: 10.1080/10629369708039128.
29. Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Смирнов В. В. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. VII. Нитроалканы // Пожаровзрывобезопасность. — 2012. — Т. 21, № 12. — С. 22–24.
30. Батов Д. В., Мочалова Т. А., Петров А. В. Описание и прогнозирование температуры вспышки сложных эфиров в рамках аддитивно-группового метода // Пожаровзрывобезопасность. — 2010. — Т. 19, № 2. — С. 15–18.

31. Алексеев К. С., Барбин Н. М., Алексеев С. Г. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. VIII. Сложные эфиры (часть 1) // Пожаровзрывобезопасность. — 2013. — Т. 22, № 1. — С. 31–57.
32. Patil G. S. Estimation of flash point // Fire and Materials. — 1988. — Vol. 12, No. 3. — P. 127–131. doi: 10.1002/fam.810120307.
33. Алексеев К. С., Барбин Н. М., Алексеев С. Г. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. VI. Альдегиды // Пожаровзрывобезопасность. — 2012. — Т. 21, № 9. — С. 29–37.
34. 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.
35. Петров А. В., Батов Д. В., Мочалова Т. А. Применение аддитивно-группового метода для расчета характеристик горения кетонов // Вестник Ивановского института ГПС МЧС России. — 2008. — № 1. — С. 46–49.
36. Wang K., Sun X. Correlation and calculation of the flash points of organic compounds // Computers and Applied Chemistry. — 2001. — No. Z1. — P. 581–584.
37. Valenzuela E. M., Vázquez-Román R., Patel S., Mannan M. S. Prediction models for the flash point of pure components // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. — 2011. — Vol. 24, No. 6. — P. 753–757. doi: 10.1016/j.jlp.2011.04.010.
38. Oehley E. Ableitung empirischer gleichungen für die untere explosionsgrenze und den flammpunkt // Chemie Ingenieur Technik. — 1953. — Bd. 25, No. 7. — S. 399–403.
39. Gharagheizi F., Eslamimanesh A., Mohammadi A. H., Richon D. Empirical method for representing the flash-point temperature of pure compounds // Industrial & Engineering Chemistry Research. — 2011. — Vol. 50, No. 9. — P. 5877–5880. doi: 10.1021/ie102246v.
40. Korol'chenko A. Ya., Liberman M. D. Calculation of the flash point of chemical substances // Proceedings of VNIPO. — 1978. — Vol. 1. — P. 57–75. Цит по: [64].
41. Metcalfe E., Metcalfe A. E. M. Communication: on the correlation of flash points // Fire Materials. — 1992. — Vol. 16, No. 3. — P. 153–154. doi: 10.1002/fam.810160307.
42. Gharagheizi F., Keshavarz M. H., Sattari M. A simple accurate model for prediction of flash point temperature of pure compounds // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2012. — Vol. 110, No. 2. — P. 1005–1012. doi: 10.1007/s10973-011-1951-5.
43. Katritzky A. R., Petrukhin R., Jain R., Karelson M. QSPR analysis of flash points // Journal of Chemical Information and Computer Sciences. — 2001. — Vol. 41, No. 6. — P. 1521–1530. doi: 10.1021/ci010043e.
44. Katritzky A. R., Stoyanova-Slavova I. B., Dobchev D. A., Karelson M. QSPR modeling of flash points: An update // Journal of Molecular Graphics and Modelling. — 2007. — Vol. 26, No. 2. — P. 529–536. doi: 10.1016/j.jmgm.2007.03.006.
45. Hristova M., Tchaoushev S. Calculation of flash points and flammability limits of substances and mixtures // Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy. — 2006. — Vol. 41, No. 3. — P. 291–296.
46. Vidal M., Rogers W. J., Holste J. C., Mannan M. S. A review of estimation methods for flash points and flammability limits // Process Safety Progress. — 2004. — Vol. 23, No. 1. — P. 47–55. doi: 10.1002/prs.10004.
47. Передерин Ю. В. Многофакторный анализ и прогноз свойств органических соединений // Ползуновский вестник. — 2008. — № 3. — С. 61–62.
48. Передерин Ю. В. Прогнозирование свойств высокоэнергетических композитов с использованием информационных технологий : автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Бийск, 2013. — 19 с.
49. Hshieh F. Y. Correlation of closed-cup flash points with normal boiling points for silicone and general organic compounds // Fire and Materials. — 1997. — Vol. 21, No. 6. — P. 277–282. doi: 10.1002/(SICI)1099-1018(199711/12)21:6<277::AID-FAM617>3.0.CO;2-3.
50. Hshieh T. H., Hshieh F. Y. Closed-cup flash points and flammability properties of selected chemical compounds // Journal of Fire Sciences. — 2005. — Vol. 23, No. 2. — P. 157–171. doi: 10.1177/0734904105045054.
51. Das B., Kumar S., Mondal P. Experimental measurement and correlation of flash point of alternate PUREX/UREX solvent (36 % TiAP) in C₈–C₁₆ diluents // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. — 2011. — Vol. 289, No. 2. — P. 503–505. doi: 10.1007/s10967-011-1093-z.
52. Chen C.-C., Liaw H.-J., Tsai Y.-J. Prediction of flash point of organosilicon compounds using quantitative structure property relationship approach // Industrial & Engineering Chemistry Research. — 2010. — Vol. 49, No. 24. — P. 12702–12708. doi: 10.1021/ie101381b.

53. *Riazi M. R., Daubert T. E.* Predicting flash and pour point // *Hydrocarbon Processing*. — 1987. — Vol. 66, No. 9. — P. 81–83. Цит по [64].
54. *Carroll F. A., Lin C.-Y., Quina F. H.* Calculating flash point numbers from molecular structure: an improved method for predicting the flash points of acyclic alkanes // *Energy Fuels*. — 2010. — Vol. 24, No. 1. — P. 392–394. doi: 10.1021/ef900883u.
55. *Carroll F. A., Lin C.-Y., Quina F. H.* Improved prediction of hydrocarbon flash points from boiling point data // *Energy Fuels*. — 2010. — Vol. 24, No. 9. — P. 4854–4856. doi: 10.1021/ef1005836.
56. *Carroll F. A., Lin C.-Y., Quina F. H.* Simple method to evaluate and to predict flash points of organic compounds // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. — 2011. — Vol. 50, No. 8. — P. 4796–4800. doi: 10.1021/ie1021283.
57. *Godinho J. M., Carroll F. A., Quina F. H.* A simple method to evaluate, correlate and predict boiling and flash points of alkynes // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. — 2012. — Vol. 23, No. 10. — P. 1895–1899. doi: 10.1590/S0103-50532012005000064.
58. *Godinho J. M., Lin C.-Y., Carroll F. A., Quina F. H.* Group contribution method to predict boiling points and flash points of alkylbenzenes // *Energy Fuels*. — 2011. — Vol. 25, No. 11. — P. 4972–4976. doi: 10.1021/ef201121b.
59. *Palatinus J. A., Sams C. M., Beeston C. M., Carroll F. A., Argenton A. B., Quina F. H.* Kinney revisited: an improved group contribution method for the prediction of boiling points of acyclic alkanes // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. — 2006. — Vol. 45, No. 20. — P. 6860–6863. doi: 10.1021/ie0604425.
60. *Carroll F. A., Godinho J. M., Quina F. H.* Development of a simple method to predict boiling points and flash points of acyclic alkenes // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. — 2011. — Vol. 50, No. 24. — P. 14221–14225. doi: 10.1021/ie201241e.
61. *Vázquez-Román R., Valenzuela-Acosta E. M., Castillo-Borja F.* Nuevos modelos para predecir el punto flash para alcanos puros // *Avances en Ciencias e Ingeniería*. — 2010. — Vol. 1, No. 4. — P. 13–21.
62. *Catoire L., Naudet V.* A unique equation to estimate flash points of selected pure liquids and application to the correction of probably erroneous flash point values // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. — 2004. — Vol. 33, No. 4. — P. 1083–1111.
63. *Catoire L., Paulmier S.* Estimation of closed cup flash points of combustible solvent blends // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. — 2006. — Vol. 35, No. 1. — P. 9–14.
64. *Трегубов Д. Г., Тарахно О. В., Сухар С. В.* Розрахункове визначення температури спалаху рідини за її теплою випаровування // *Проблеми пожежної безпеки*. — 2010. — Вып. 28. — С. 167–170.
65. *Kanury A. M.* A relationship between the flash point, boiling point and the lean limit of flammability of liquid fuels // *Combustion Science and Technology*. — 1983. — Vol. 31, No. 5–6. — P. 297–302. doi: 10.1080/00102208308923647.
66. *Rowley J. R., Rowley R. L., Wilding W. V.* Estimation of the flash point of pure organic chemicals from structural contributions // *Process Safety Progress*. — 2010. — Vol. 29, No. 4. — P. 353–358. doi: 10.1002/prs.10401.
67. *Rowley J.* Flammability limits, flash points, and their consanguinity: critical analysis, experimental exploration, and prediction : dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy. — Brigham Young University, 2010. — 261 p.
68. *Satyanarayana K., Rao P. G.* Improved equation to estimate flash points of organic compounds // *Journal of Hazardous Materials*. — 1992. — Vol. 32, No. 1. — P. 81–85. Цит по [45].
69. *Satyanarayana K., Krishna D.* Estimation of flash points for silane group organic compounds // *Indian Chemical Engineer. Section B*. — 2006. — Vol. 48, No. 2. — P. 130–131.
70. *Ishiiuchi Y.* Prediction of flash points of flammable liquids // *Anzen Kogaku*. — 1976. — Vol. 15. — P. 382–386. Цит по [74].
71. *Gharagheizi F., Ilani-Kashkouli P., Farahani N., Mohammadi A. H.* Gene expression programming strategy for estimation of flash point temperature of non-electrolyte organic compounds // *Fluid Phase Equilibria*. — 2012. — Vol. 329. — P. 71–77. doi: 10.1016/j.fluid.2012.05.015.
72. *Lyman W. J., Reehl W. F., Rosenblatt D. H.* Handbook of chemical property estimation methods. — Washington : American Chemical Society, 1990. — 960 p.
73. База данных “ChemSpider”. URL : <http://www.chemspider.com> (дата обращения: 01–10.12.2013 г.).
74. *Fujii A., Hermann E. R.* Correlation between flash point and vapor pressures of organic compounds // *Journal of Safety Research*. — 1982. — Vol. 13, No. 4. — P. 163–175. doi: 10.1016/0022-4375(82)90032-9.

Матеріал посту́пил в редакцію 22 октября 2013 г.

FLASH POINT. PART III. CALCULATION VIA A BOILING TEMPERATURE

ALEXEEV S. G., Candidate of Chemistry Sciences, Associate Professor, Corresponding Member of WASCs, Senior Researcher of Science and Engineering Centre "Reliability and Safety of Large Systems" of Ural Branch of Russian Academy of Sciences (Studencheskaya St., 54a, Yekaterinburg, 620049, Russian Federation); Senior Researcher of Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia (Mira St., 22, Yekaterinburg, 620062, Russian Federation; e-mail address: Alexshome@mail.ru)

SMIRNOV V. V., Lecturer of Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia (Mira St., 22, Yekaterinburg, 620062, Russian Federation); Postgraduate Student of Science and Engineering Centre "Reliability and Safety of Large Systems" of Ural Branch of Russian Academy of Sciences (Studencheskaya St., 54a, Yekaterinburg, 620049, Russian Federation; e-mail address: s_vitaly2006@list.ru)

ALEXEEV K. S., Postgraduate Student of Science and Engineering Centre "Reliability and Safety of Large Systems" of Ural Branch of Russian Academy of Sciences (Studencheskaya St., 54a, Yekaterinburg, 620049, Russian Federation)

BARBIN N. M., Doctor of Technical Sciences, Head of Chemistry Department of Ural State Agrarian University (Karla Libknekhta St., 42, Yekaterinburg, 620075, Russian Federation); Senior Researcher of Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia (Mira St., 22, Yekaterinburg, 620062, Russian Federation; e-mail address: NMBarbin@mail.ru)

ABSTRACT

A survey of computational methods of flash points of combustible fluids in the closed cup via their boiling points is given. Development of the modified formula of Ormandy–Craven ($FP(^{\circ}C) = bTB(^{\circ}C) + a$) is shown, which is realized by means of a binding of coefficients a and b to any chemical property of linking (heat of combustion, heat of evaporation, density, stoichiometrical concentration, topological descriptors) or to its chemical structure. Other approaches to flash point forecasting are shown also:

$$FP(K) = a + b(TB(K)) + c(TB(K))^2; \quad \frac{1}{FP(R)} = -1,4568 \cdot 10^{-2} + \frac{2,84947}{TB(R)} + 1,903 \cdot 10^{-3} \ln(TB(R));$$

$$FP(K) = 23,369N_{FP}^{2/3} + 20,010N_{FP}^{1/3} + 31,901; \quad FP(K) = a + b(TB(K))^c;$$

$$\frac{FP(K)}{TB(K)} = 0,726 - 0,0000715 \left(\frac{H_c}{H_v} \right); \quad \frac{FP(K)}{TB(K)} = 0,8182 - 0,00004 \left(\frac{H_c}{H_v} \right) + \sum_{i=1}^m (\alpha_i n_i);$$

$$\ln \left(\frac{1}{LFL} \right) \geq 10,5 \left[\frac{TB(K)}{FP(K)} - 1 \right]; \quad FP(^{\circ}C) = TB(^{\circ}C) - \sqrt{\frac{14400}{LFL}};$$

$$FP(K) = 1,477(TB(K))^{0,79686} H_v^{0,16845} N_C^{-0,05948}; \quad FP(K) = \frac{TB(K)}{\frac{TB(K)}{H_v} R \ln(8\beta) + 1};$$

$$FP(K) = 0,2554 \frac{TB(K)}{(\beta + 1)^{0,2164}} \left(\frac{H_v}{R} \right)^{0,1606} + 6,31(\beta + 1)^{0,7} - 5,6 \cdot 10^{-5} \frac{H_v^{\circ} TB(K)}{R(\beta + 1)} + 0,0208 \left(\frac{H_v^{\circ}}{R} \right)^{0,8767};$$

$$FP(K) = a + b \left(\frac{c}{TB(K)} \right)^2 e^{-\frac{c}{TB(K)}} \left(1 - e^{-\frac{c}{TB(K)}} \right)^{-2}; \quad FP(K) = \left[(TB(K))^a + b \left(\frac{\beta}{760} \right)^{-a} + c \right]^{1/a}.$$

Keywords: flash point; calculation; forecasting; boiling temperature.

REFERENCES

1. Alexeev S. G., Smirnov V. V., Barbin N. M. Temperatura vspyshki. Chast I. Istoriya voprosa, definitsii, metody eksperimentalnogo opredeleniya [Flash Point. Part I. Question History, Definitions and Test Methods of Determination]. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2012, vol. 21, no. 5, pp. 35–41. Available at: <http://elibrary.ru/contents.asp?is-sueid=1025030> (Accessed 15 October 2013).

2. Interstate Standard 12.1.044–89*. Occupational Safety Standards System. Fire and explosion hazard of substances and materials. Nomenclature of indices and methods of their determination. Moscow, Izdatelstvo standartov, 1989; IPK Izdatelstvo standartov, 1996, 2001. Available at: NSIS PB, 2012, no. 2 (48) (in Russian).
3. Alexeev S. G., Smirnov V. V., Barbin N. M. Temperatura vspyshki. Chast II. Raschet cherez davleniye nasyshchennogo para [Flash Point. Part II. Calculation via partial pressure]. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2012, vol. 21, no. 10, pp. 21–35. Available at: <http://elibrary.ru/contents.asp?issueid=1043314> (Accessed 15 October 2013).
4. Tideman B. G., Stsiborskiy D. B. *Khimiya goreniya* [Combustion chemistry]. Leningrad, Narkomkhoz RSFSR Publ., 1940, pp. 189–190.
5. Tarasov A. V., Stepanova I. V. *Protsessy goreniya i pokazateli pozharnoy opasnosti: uchebnoye posobiye* [Combustion processes and indices of fire hazard. Textbook]. Saint-Petersburg, Peterburgskiy gosudarstvennyy universitet putey soobshcheniya Publ., 2008, pp. 15–16.
6. Wypych G. (ed.). *Handbook of Solvents*. Toronto, Chem. Tec. Publishing, 2001, p. 50.
7. Properties of flammable liquids, gases, and solids. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1940, vol. 32, no. 6, pp. 880–884.
8. Möller W., Schulz P., Redeker T. Verfahren zur abschätzung des flammpunkts und der unteren explosionsgrenze. PTB-Bericht / W:55. Bremerhaven, Wirtschaftsverl, NW, 1993. 64 s. Cited by [66].
9. Shebeko Yu. N., Navtsenya V. Yu., Kopylov S. N., Gorshkov V. I., Korol'chenko I. A., Poletaev A. N., Vasina O. V., Verevkin V. N., Belov S. G. *Raschet osnovnykh pokazateley pozharovzryvoopasnosti veshchestv i materialov: rukovodstvo* [Calculation of main fire and explosion indices of compounds and materials. Manual]. Moscow, All-Research Institute for Fire Protection of Emercom of Russia Publ., 2002, pp. 11–13.
10. Korol'chenko A. Ya., Korol'chenko D. A. *Pozharovzryvoopasnost veshchestv i materialov i sredstva ikh tusheniya: spravochnik* [Fire and explosive hazard of compounds and materials, and their fire extinguishing means. Handbook]. Moscow, Pozhnauka Publ., 2004, vol. 1, pp. 64–66.
11. Baratov A. N., Ivanov Ye. N., Korol'chenko A. Ya., Minaev S. N., Piskov Yu. K., Storozhenko T. Ye. *Pozharnaya bezopasnost. Vzryvobezopasnost* [Fire safety. Explosion safety]. Moscow, Khimiya Publ., 1987, p. 45.
12. Shebeko Yu. N., Ivanov A. V., Korol'chenko A. Ya., Alekhina E. N., Barmakova A. A., Tereshina N. A. Manual no. 4r-82. Calculation of flash point and fire temperature for combustion liquids. Moscow, All-Russian Research Institute for Fire Protection Publ., 1983. 36 p. (in Russian).
13. Bodhurtha F. P. Industrial explosion prevention and protection. N. Y., McGraw-Hill Inc., 1980, p. 167.
14. Affens W. A. Flammability properties of hydrocarbon fuels. Interrelations of flammability properties of *n*-alkanes in air. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1966, vol. 11, no. 2, pp. 197–202.
15. Akhmetzhanov I. S., Nikulina N. K., Dmitriev S. M. Relationship of flash point and boiling point for individual compounds. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 1974, vol. 10, no. 8, pp. 637–638.
16. Butler R. M., Cooke G. M., Lukk G. G., Jameson B. G. Prediction of flash points of middle distillates. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1956, vol. 48, no. 4, p. 808–812.
17. Prugh R. W. Estimation of flash point temperature. *Journal of Chemical Education*, 1973, vol. 50, no. 2, pp. A85–A89.
18. Satyanarayana K., Kakati M. C. Note: Correlation of flash points. *Fire Materials*, 1991, vol. 15, no. 2, pp. 97–100. doi: 10.1002/fam. 810150208.
19. Gubina Ye. A., Zuev S. A., Merzlikin G. Yu. Sovershenstvovaniye raschetnykh metodov opredeleniya temperatury vspyshki i vosplamneniya zhidkostey [Perfection of calculation methods of flash point and fire point of liquids]. *Pozharnaya bezopasnost — Fire Safety*, 2004, no. 4, pp. 61–63.
20. Korol'chenko A. Ya., Bobkov A. S., Zhuravlev V. S., Lantykhoval L. V. Calculating the flash point of inflammable liquids. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 1969, vol. 5, no. 8, pp. 556–558.
21. Stoyanovich I. O., Saushev V. S., Le Suan Ty. Raschetnyye metody opredeleniya temperatury vspyshki individualnykh zhidkostey v zakrytom tigle [Calculation methods of flash test of individual fluids in the closed cup]. *Tekhnologii tekhnosfernoy bezopasnosti: Internet-zhurnal — Production Engineering of Technosphere Safety: Internet-Journal*, 2007, no. 2 (12). Available at: <http://agps-2006.narod.ru/ttb/2007-2/14-02-07.ttb.pdf> (Accesses 15.10.2013).
22. Alexeev S. G., Barbin N. M., Alexeev K. S., Orlov S. A. Svyaz pokazateley pozharnoy opasnosti s khimicheskimi stroeniyem. IV. Prostyye efiry [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. IV. Ethers]. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2011, vol. 20, no. 9, pp. 9–16. Available at: <http://fire-smi.ru/arhivpvb2011> (Accessed 20 January 2013).

23. Batov D. V., Mochalova T. A., Petrov A. V. Ispolzovaniye additivno-grupпового metoda dlya rascheta temperatury vspyshki spirtov, ketonov i slozhnykh efirov [Using of additive group method for calculating the flash point of alcohols, ketones and esters]. *Vestnik Ivanovskogo instituta GPS MChS Rossii — Bulletin of Ivanovo Institute of Fire Service of Emercom of Russia*, 2010, no. 1 (9). Available at: <http://www.edu-fire37.ru/contact/vestnik/> (Accessed 20 January 2013).
24. Batov D. V., Mochalova T. A., Petrov A. V. Additive group techniques for calculating the flash point of alcohols, ketones and esters. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2011, vol. 84, no. 1, pp. 54–59. doi: 10.1134/S1070427211010095.
25. Alexeev K. S., Barbin N. M., Alexeev S. G. Svyaz pokazateley pozharnoy opasnosti s khimicheskim stroeniym. V. Karbovyye kisloty [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. V. Carboxylic acids]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2012, vol. 21, no. 7, pp. 35–46. Available at: <http://elibrary.ru/contents.asp?issueid=1025781> (Accessed 20 January 2013).
26. Smirnov V. V., Alexeev S. G., Barbin N. M., Kalach A. V. Svyaz pokazateley pozharnoy opasnosti s khimicheskim stroeniym. XI. Galogenalkany [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. XI. Haloalkanes]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2013, vol. 22, no. 8, pp. 25–37.
27. Smirnov V. V., Alexeev S. G., Barbin N. M., Zivotinskaya L. O. Svyaz pokazateley pozharnoy opasnosti s khimicheskim stroeniym. IX. Khloraalkany [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. IX. Chloroalkanes]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2013, vol. 22, no. 4, pp. 13–21.
28. Chiorboli C., Gramatica P., Piazza R., Pino A., Todeshini R. 3D-modelling and prediction by WHIM descriptors. Part 7. Physico-chemical properties of haloaromatics. Comparison between WHIM and topological descriptors. *SAR and QSAR in Environmental Research*, 1997, vol. 7, no. 1–4, pp. 133–150. doi: 10.1080/10629369708039128.
29. Alexeev S. G., Barbin N. M., Smirnov V. V. Svyaz pokazateley pozharnoy opasnosti s khimicheskim stroeniym. VII. Nitroalkany [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. VII. Nitroalkanes]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2012, vol. 21, no. 12, pp. 22–24. Available at: <http://elibrary.ru/contents.asp?issueid=1080352> (Accessed 20 January 2013).
30. Batov D. V., Mochalova T. A., Petrov A. V. Opisaniye i prognozirovaniye temperatury vspyshki slozhnykh efirov v ramkakh additivno-grupпового metoda [Description and prediction of flash temperature of esters within the limits of additive-group method]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2010, vol. 19, no. 2, pp. 15–18. Available at: <http://elibrary.ru/contents.asp?issueid=651931> (Accessed 20 January 2013).
31. Alexeev S. G., Alexeev K. S., Barbin N. M. Svyaz pokazateley pozharnoy opasnosti s khimicheskim stroeniym. VIII. Slozhnyye efiry (chast 1) [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. VIII. Esters (part 1)]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2013, vol. 22, no. 1, pp. 31–57. Available at: <http://elibrary.ru/contents.asp?issueid=1102946> (Accessed 2 March 2013).
32. Patil G. S. Estimation of flash point. *Fire and Materials*, 1988, vol. 12, no. 3, pp. 127–131. doi: 10.1002/fam.810120307.
33. Alexeev K. S., Barbin N. M., Alexeev S. G. Svyaz pokazateley pozharnoy opasnosti s khimicheskim stroeniym. VI. Aldegidy [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. VI. Aldehydes]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2012, vol. 21, no. 9, pp. 29–37. Available at: <http://elibrary.ru/contents.asp?issueid=1032598> (Accessed 20 January 2013).
34. Alexeev S. G., Barbin N. M., Alexeev K. S., Orlov S. A. Svyaz pokazateley pozharnoy opasnosti s khimicheskim stroeniym. II. Ketony (chast 1) [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. II. Ketones (part 1)]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2011, vol. 20, no. 6, pp. 8–15. Available at: <http://fire-smi.ru/arhivpvb2011> (Accessed 20 January 2013).
35. Petrov A. V., Batov D. V., Mochalova T. A. Primeneniye additivno-grupпового metoda dlya rascheta kharakteristik gorennya ketonov [Application of additive group method for calculating the flash point of ketones]. *Vestnik Ivanovskogo instituta GPS MChS Rossii — Bulletin of Ivanovo Institute of Fire Service of Emercom of Russia*, 2008, no. 1(9), pp. 46–49.
36. Wang K., Sun X. Correlation and calculation of the flash points of organic compounds. *Computers and Applied Chemistry*, 2001, no. Z1, pp. 581–584.
37. Valenzuela E. M., Vázquez-Román R., Patel S., Mannan M. S. Prediction models for the flash point of pure components. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2011, vol. 24, no. 6, pp. 753–757. doi: 10.1016/j.jlp.2011.04.010.

38. Oehley E. Ableitung empirischer gleichungen für die untere explosionsgrenze und den flammpunkt. *Chemie Ingenieur Technik*, 1953, Bd. 25, no. 7, ss. 399–403.
39. Gharagheizi F., Eslamimanesh A., Mohammadi A. H., Richon D. Empirical method for representing the flash-point temperature of pure compounds. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, vol. 50, no. 9, pp. 5877–5880. doi: 10.1021/ie102246v.
40. Korol'chenko A. Ya., Liberman M. D. Calculation of the flash point of chemical substances. *Sbornik trudov VNIPO*, 1978, vol. 1, pp. 57–75. Cited by [66].
41. Metcalfe E., Metcalfe A. E. M. Communication: on the correlation of flash points. *Fire Materials*, 1992, vol. 16, no. 3, pp. 153–154. doi: 10.1002/fam.810160307.
42. Gharagheizi F., Keshavarz M. H., Sattari M. A simple accurate model for prediction of flash point temperature of pure compounds. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012, vol. 110, no. 2, pp. 1005–1012. doi: 10.1007/s10973-011-1951-5.
43. Katritzky A. R., Petrukhin R., Jain R., Karelson M. QSPR analysis of flash points. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 2001, vol. 41, no. 6, pp. 1521–1530. doi: 10.1021/ci010043e.
44. Katritzky A. R., Stoyanova-Slavova I. B., Dobchev D. A., Karelson M. QSPR modeling of flash points: An update. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2007, vol. 26, no. 2, pp. 529–536. doi: 10.1016/j.jmgm.2007.03.006.
45. Hristova M., Tchaoushev S. Calculation of flash points and flammability limits of substances and mixtures. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 2006, vol. 41, no. 3, pp. 291–296.
46. Vidal M., Rogers W. J., Holste J. C., Mannan M. S. A review of estimation methods for flash points and flammability limits. *Process Safety Progress*, 2004, vol. 23, no. 1, pp. 47–55. doi: 10.1002/prs.10004.
47. Perederin Yu. V. Mnogofaktornyy analiz i prognoz svoystv organicheskikh soyedineniy [The multi-factor analysis and the forecast of properties of organic compounds]. *Polzunovskiy vestnik — The Polzunov's Bulletin*, 2008, no. 3, pp. 61–62.
48. Perederin Yu. V. *Prognozirovaniye svoystv vysokoenergeticheskikh kompozitov s ispolzovaniyem informatsionnykh tekhnologiy. Dis. kand. tekhn. nauk* [Forecasting of properties of high-energy composites with use of information technology. Cand. tech. sci. diss.]. Biysk, 2013. 19 p.
49. Hsieh F. Y. Correlation of closed-cup flash points with normal boiling points for silicone and general organic compounds. *Fire and Materials*, 1997, vol. 21, no. 6, pp. 277–282. doi: 10.1002/(SICI)1099-1018(199711/12)21:6<277::AID-FAM617>3.0.CO;2-3.
50. Hsieh T. H., Hsieh F. Y. Closed-cup flash points and flammability properties of selected chemical compounds. *Journal of Fire Sciences*, 2005, vol. 23, no. 2, pp. 157–171. doi: 10.1177/0734904105045054.
51. Das B., Kumar S., Mondal P. Experimental measurement and correlation of flash point of alternate PUREX/UREX solvent (36 % TiAP) in C₈–C₁₆ diluents. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2011, vol. 289, no. 2, pp. 503–505. doi: 10.1007/s10967-011-1093-z.
52. Chen C.-C., Liaw H.-J., Tsai Y.-J. Prediction of flash point of organosilicon compounds using quantitative structure property relationship approach. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2010, vol. 49, no. 24, pp. 12702–12708. doi: 10.1021/ie101381b.
53. Riazi M. R., Daubert T. E. Predicting flash and pour point. *Hydrocarbon Processing*, 1987, vol. 66, no. 9, pp. 81–83. Cited by [66].
54. Palatinus J. A., Sams C. M., Beeston C. M., Carroll F. A., Argenton A. B., Quina F. H. Kinney revisited: an improved group contribution method for the prediction of boiling points of acyclic alkanes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2006, vol. 45, no. 20, pp. 6860–6863. doi: 10.1021/ie0604425.
55. Carroll F. A., Lin C.-Y., Quina F. H. Improved prediction of hydrocarbon flash points from boiling point data. *Energy Fuels*, 2010, vol. 24, no. 9, pp. 4854–4856. doi: 10.1021/ef1005836.
56. Carroll F. A., Lin C.-Y., Quina F. H. Simple method to evaluate and to predict flash points of organic compounds. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, vol. 50, no. 8, pp. 4796–4800. doi: 10.1021/ie1021283.
57. Godinho J. M., Carroll F. A., Quina F. H. A simple method to evaluate, correlate and predict boiling and flash points of alkynes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2012, vol. 23, no. 10, pp. 1895–1899. doi: 10.1590/S0103-50532012005000064.
58. Godinho J. M., Lin C.-Y., Carroll F. A., Quina F. H. Group contribution method to predict boiling points and flash points of alkylbenzenes. *Energy Fuels*, 2011, vol. 25, no. 11, pp. 4972–4976. doi: 10.1021/ef201121b.
59. Carroll F. A., Lin C.-Y., Quina F. H. Calculating flash point numbers from molecular structure: an improved method for predicting the flash points of acyclic alkanes. *Energy Fuels*, 2010, vol. 24, no. 1, pp. 392–394. doi: 10.1021/ef900883u.

60. Carroll F. A., Godinho J. M., Quina F. H. Development of a simple method to predict boiling points and flash points of acyclic alkenes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, vol. 50, no. 24, pp. 14221–14225. doi: 10.1021/ie201241e.
61. Vázquez-Román R., Valenzuela-Acosta E. M., Castillo-Borja F. Nuevos modelos para predecir el punto flash para alcanos puros. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 2010, vol. 1, no. 4, pp. 13–21.
62. Catoire L., Naudet V. A unique equation to estimate flash points of selected pure liquids and application to the correction of probably erroneous flash point values. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2004, vol. 33, no. 4, pp. 1083–1111.
63. Catoire L., Paulmier S. Estimation of closed cup flash points of combustible solvent blends. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2006, vol. 35, no. 1, pp. 9–14.
64. Tregubov D. G., Tarakhno E. V., Sukhar E. V. Rozrakhunkove viznachennya temperaturi spalakhu rидini za ii teplotoyu viparovuvannya [Calculation definition of the liquid flashpoint in her heat evaporation]. *Problemy pozharnoy bezopasnosti — Fire Safety Problems*, 2010, vol. 28, pp. 167–170.
65. Kanury A. M. A relationship between the flash point, boiling point and the lean limit of flammability of liquid fuels. *Combustion Science and Technology*, 1983, vol. 31, no. 5–6, pp. 297–302. doi: 10.1080/00102208308923647.
66. Rowley J. R., Rowley R. L., Wilding W. V. Estimation of the flash point of pure organic chemicals from structural contributions. *Process Safety Progress*, 2010, vol. 29, no. 4, pp. 353–358. doi: 10.1002/prs.10401.
67. Rowley J. *Flammability limits, flash points, and their consanguinity: critical analysis, experimental exploration, and prediction: dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy*. Brigham Young University, 2010. 261 p.
68. Satyanarayana K., Rao P. G. Improved equation to estimate flash points of organic compounds. *Journal of Hazardous Materials*, 1992, vol. 32, no. 1, pp. 81–85. Cited by [45].
69. Satyanarayana K., Krishna D. Estimation of flash points for silane group organic compounds. *Indian Chemical Engineer*, Section B, 2006, vol. 48, no. 2, pp. 130–131.
70. Ishiuchi Y. Prediction of flash points of flammable liquids. *Anzen Kogaku*, 1976, vol. 15, pp. 382–386. Cited by [74].
71. Gharagheizi F., Ilani-Kashkouli P., Farahani N., Mohammadi A. H. Gene expression programming strategy for estimation of flash point temperature of non-electrolyte organic compounds. *Fluid Phase Equilibria*, 2012, vol. 329, pp. 71–77. doi: 10.1016/j.fluid.2012.05.015.
72. Lyman W. J., Reehl W. F., Rosenblatt D. H. *Handbook of chemical property estimation methods*. Washington, American Chemical Society, 1990. 960 p.
73. “Chemspider” database. Available at: <http://www.chemspider.com> (Accessed 1–10 October 2013).
74. Fujii A., Hermann E. R. Correlation between flash point and vapor pressures of organic compounds. *Journal of Safety Research*, 1982, vol. 13, no. 4, pp. 163–175. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4375\(82\)90032-9](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4375(82)90032-9).

С. Г. АЛЕКСЕЕВ, канд. хим. наук, доцент, чл.-корр. ВАНКБ, старший научный сотрудник научно-инженерного центра "Надежность и ресурс больших систем и машин" УрО РАН (Россия, 620049, г. Екатеринбург, ул. Студенческая, 54а); старший научный сотрудник Уральского института ГПС МЧС России (Россия, 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22; e-mail: Alexshome@mail.ru)

К. С. АЛЕКСЕЕВ, аспирант научно-инженерного центра "Надежность и ресурс больших систем и машин" УрО РАН (Россия, 620049, г. Екатеринбург, ул. Студенческая, 54а; e-mail: brigalider@gmail.com)

В. В. СМИРНОВ, преподаватель Уральского института ГПС МЧС России (Россия, 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22); аспирант научно-инженерного центра "Надежность и ресурс больших систем и машин" УрО РАН (Россия, 620049, г. Екатеринбург, ул. Студенческая, 54а; e-mail: s_vitaly2006@list.ru)

Н. М. БАРБИН, д-р техн. наук, канд. хим. наук, заведующий кафедрой химии Уральского государственного аграрного университета (Россия, 620075, г. Екатеринбург, ул. Карла Либкнехта, 42); старший научный сотрудник Уральского института ГПС МЧС России (Россия, 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22; e-mail: NMBarbin@mail.ru)

УДК 614.841

ТЕМПЕРАТУРА ВСПЫШКИ. ЧАСТЬ IV. ДЕСКРИПТОРНЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА¹

Приведен обзор методик дескрипторного метода прогнозирования температуры вспышки органических жидкостей. Показано, что дескрипторы условно подразделяются на четыре типа: 1) физико-химические и пожароопасные параметры жидкостей; 2) индикаторные переменные, отражающие наличие или отсутствие в молекуле того или иного структурного фрагмента (заместителя); 3) топологические индексы, характеризующие особенности строения молекулы; 4) стереоэлектронные или квантово-химические характеристики, связанные с пространственным строением молекулы и электронными параметрами атомов.

Ключевые слова: температура вспышки; расчет; прогноз; дескриптор.

Настоящая статья завершает цикл наших работ по обзору методов прогнозирования температуры вспышки (далее — ТВ) индивидуальных жидкостей. Ранее нами были рассмотрены способы расчета ТВ через давление насыщенного пара и температуру кипения [1, 2].

Под молекулярными дескрипторами или просто дескрипторами понимаются различные параметры молекулы, которые используются для оценки тех или иных свойств химического соединения. Дескрипторы, применяемые в прогнозировании, условно делятся на четыре группы [3]:

1) физико-химические и пожароопасные параметры, описывающие объемные, геометрические и другие характеристики горючего вещества (далее — ГВ);

2) индикаторные переменные, отражающие наличие либо отсутствие в молекуле того или иного структурного фрагмента (заместителя);

3) топологические индексы, характеризующие особенности строения молекулы на основании плоского графа;

4) стереоэлектронные или квантово-химические характеристики, связанные с пространственным строением молекулы и электронными параметрами атомов.

Прогнозирование температуры вспышки на основе физико-химических и пожароопасных параметров

Методы расчета температуры вспышки горючих (ГЖ) и легковоспламеняющихся (ЛВЖ) жидкостей через температуру кипения и давление насыщенного пара рассмотрены в работах [1, 2].

Монаховым В. Т. на основе анализа более 2000 органических и элементарных соединений найдены линейные взаимосвязи между температурой вспышки² и нижним температурным пределом воспламенения $t_{\text{всп}}$ [4–6]:

$$t_{\text{всп}} = t_{\text{н}} + 5 \text{ при } t_{\text{н}} < 70 \text{ }^{\circ}\text{C}; \quad (1)$$

$$t_{\text{всп}} = 1,06t_{\text{н}} + 0,8 \text{ при } t_{\text{н}} \geq 70 \text{ }^{\circ}\text{C}; \quad (2)$$

$$t_{\text{всп}} = (t_{\text{н}} + 2)/0,875 \text{ при } 0 \leq t_{\text{н}} \leq 160 \text{ }^{\circ}\text{C}. \quad (3)$$

¹ Окончание. Начало см. в журнале "Пожаровзрывобезопасность" № 5 и № 10 за 2012 г., № 3 за 2014 г.

² По умолчанию температура, обозначенная t , приводится в $^{\circ}\text{C}$, T — в К.

Таблица 1. Значения коэффициента a в уравнении (6)

Класс соединений	a
Алканы и алкены в газовой фазе	350
Алканы и алкены в жидкой фазе	250
Алкильные производные бензола	550

В настоящее время существуют и модификации уравнения (3), предложенные Евлановым и Роулеем (Rowley) [7, 8]:

$$t_{всп} = (t_n + 2)/0,96; \quad (4)$$

$$T_{всп} = (T_n + 2)/0,9217. \quad (5)$$

Для парафинов, олефинов и производных бензола установлена взаимосвязь температур вспышки и самовоспламенения $t_{свс}$ (°C) [9]:

$$t_{всп} = a - (t_{свс} - k_i), \quad (6)$$

где a — константа; значения коэффициента a приведены в табл. 1;

k_i — константа; $k_1 = 9$ — для группы CH_3 — основной углеродной цепи; $k_2 = 21$ — для CH_3 — боковой углеродной цепи; $k_3 = 12$ — для $-\text{CH}_2-$; $k_4 = 16$ — для $>\text{CH}-$.

В работе [10] ИК-спектры алканов в диапазоне $550-3798 \text{ см}^{-1}$ использованы как исходные данные для дескрипторов, которые определены по уравнению

$$d_{ij} = h_{ij} / \sum_{j=1}^n h_{ij}, \quad (7)$$

где d_{ij} — рабочие значения дескрипторов;

h_{ij} — ординаты поглощения в спектре вещества i в точке j ;

n — количество точек в ИК-спектре, $n = 813$.

Далее в компьютерной программе PROGROC с помощью формулы (8) выполнен расчет ТВ алканов:

$$t_{всп} = CVT^{-1}U^T b, \quad (8)$$

где C — контрольная субматрица матрицы D , составленной из дескрипторов d_{ij} ;

V — матрица, состоящая из собственных векторов матричного момента $A^T A$;

Γ — диагональная матрица из ненулевых сингулярных чисел, совпадающих для обеих матричных моментов;

U — матрица, состоящая из собственных векторов матричного момента AA^T ;

b — вектор значений свойства тренировочной выборки веществ.

Для C_1-C_{18} бромалканов показана взаимосвязь между ТВ и теплотой их парообразования $H_{\text{пар}}$ (кДж/кг) [11]:

$$T_{всп} = 25,636H_{\text{пар}}^{0,69}. \quad (9)$$

Прогнозирование температуры вспышки с помощью индикаторных переменных

Число атомов углерода n_C или водорода n_H нередко используется в качестве дескриптора при прогнозировании ТВ. Так, для алканов, спиртов и алкильных производных бензола выведена следующая формула [9]:

$$t_{всп} = a - b + k, \quad (10)$$

где a — поправка на класс соединений (табл. 2);

k — индекс изомеризации; $k = 9$ — для CH_3 -группы во вторичной углеродной цепи (ответвление в основной углеродной цепи), $k = 21$ — для каждой CH_3 -группы в третичной цепи (ответвление в цепи заместителя), $k = 16$ — для каждой CH_2 -группы во вторичной углеродной цепи, $k = 16$ — для каждой CH_2 -группы в третичной цепи;

b — функция от n_C (см. табл. 2).

Найдены линейные зависимости ТВ от длины углеродной цепи для алканолов и кетонов [12–14]:

$$t_{всп} = an_C - b. \quad (11)$$

Коэффициенты a и b в формуле (11) определяются по табл. 3.

Для алифатических алканов, кетонов, карбоновых кислот, галогеналканов, алкилмеркаптанов, тиоэфиров, простых и сложных эфиров, моно- и диалкиламинов предложены нелинейные уравнения для определения ТВ в зависимости от числа атомов углерода в молекуле (табл. 4) [11, 13, 15–19].

Для алифатических спиртов найдены формулы для прогноза ТВ через число атомов водорода в молекуле [9]:

Таблица 2. Значения параметров a и b в уравнении (10)

Класс соединений	a	b
Алканы в газовой фазе ¹⁾	350	$660/\sqrt[3]{N_C}$
Алканы в жидкой фазе ¹⁾	250	$660/\sqrt[3]{N_C} - 100$
Бензол и алкилбензолы	550	$660/\sqrt[3]{N_C} + d^2$

¹⁾ При нормальных условиях.

²⁾ $d = 200 - 10n$, где n — число атомов углерода, присоединенных к основной углеродной цепи соединения; $d = 200 - 30m$, где m — число атомов углерода, присоединенных к углеродной цепи заместителя.

Таблица 3. Значения коэффициентов a и b в уравнении (11)

Класс соединений	a	b
Алканолы	11,42	8,22
Альдегиды	14,799 ¹⁾	203,7 ¹⁾
Кетоны	13,73	58,7

¹⁾ Для расчета ТВ в К.

Таблица 4. Уравнения для определения ТВ

Класс соединений	Уравнение
Алканы	$t_{\text{всп}} = -371,81 + 178,146N_C^{0,371}$
Кетоны	$t_{\text{всп}} = 901,75 - 53513/(N_C + 55)$
Простые эфиры	$T_{\text{всп}} = 10^4 N_C^{0,5} / (8,93N_C^{0,5} + 67,82)$; $T_{\text{всп}} = -0,5466N_C^2 + 23,447N_C + 149,68$
Карбоновые кислоты	$T_{\text{всп}} = -0,57N_C^2 + 20,43N_C + 273,0$ при $2 \leq N_C \leq 12$; $T_{\text{всп}} = 69,10 \ln(N_C) + 235,6$ при $13 \leq N_C \leq 26$; $T_{\text{всп}} = -0,09N_C^2 + 7,18N_C + 335,2$ при $13 \leq N_C \leq 26$
Сложные эфиры	$T_{\text{всп}} = -0,3107N_C^2 + 17,475N_C + 206,4$ при $13 \leq N_C \leq 26$
Хлоралканы	$T_{\text{всп}} = 24,03N_C - 0,595N_C^2 + 177$ при $2 \leq N_C \leq 17$
Бромалканы	$T_{\text{всп}} = 211,4 - 0,57N_C^2 + 21,7N_C$ при $1 \leq N_C \leq 18$
Иодалканы	$T_{\text{всп}} = 262,7 - 17,93N_C + 14,33N_C^2 - 2,47N_C^3 + 0,183N_C^4 - 0,005N_C^5$ при $1 \leq N_C \leq 12$
Фторалканы	$T_{\text{всп}} = 167,8 + 23,93N_C^{0,5} \ln(N_C)$ при $1 \leq N_C \leq 12$
Алкилмеркаптаны ¹⁾	$T_{\text{всп}} = 205,24 - 0,26N_C^2 + 18,76N_C$ при $1 \leq N_C \leq 12$
Тиоэфиры ¹⁾	$T_{\text{всп}} = (12,13 + 2,17\sqrt{N_C})^2$ при $2 \leq N_C \leq 16$
Моноалкиламины ¹⁾	$T_{\text{всп}} = 212,73 + 26,6(\ln N_C)^2$ при $1 \leq N_C \leq 18$
Диалкиламины ¹⁾	$T_{\text{всп}} = -0,057N_C^3 + 1,1363N_C^2 + 8,83N_C + 200,77$ при $2 \leq n_C \leq 16$

¹⁾ Данные авторов.

$$t_{\text{всп}} = 8 + N_H \text{ при } M \leq 60; \quad (12)$$

$$t_{\text{всп}} = 11 + 2N_H \text{ при } 60 < M \leq 88; \quad (13)$$

$$t_{\text{всп}} = 29 + 3N_H \text{ при } M > 88, \quad (14)$$

где M — молекулярная масса.

Температура вспышки ненасыщенных углеводородов, включая ароматические соединения, может быть рассчитана с помощью уравнения

$$T_{\text{всп}} = 167,1 + 19,68N_C - 2,915N_H + 16,77FP^{(+)} - 32,66FP^{(-)}, \quad (15)$$

где N_C , N_H — количество атомов углерода и водорода в молекуле ГВ;

$FP^{(+)}$, $FP^{(-)}$ — поправочные коэффициенты.

Коэффициент $FP^{(+)}$ учитывает число метильных групп n_{Me} в бензольном кольце и определяется как $0,25n_{Me}$, а $FP^{(-)}$ учитывает связи $C=C$ и $C \equiv C$ в молекуле ГВ. Для ароматических соединений принимаются во внимание изопропильные ($i-Pr$), третбутильные ($t-Bu$) и нормальные алкильные группы с числом атомов углерода не менее 10. Для первых двух групп $FP^{(-)}$ рассчитывается соответственно как $0,25n_{i-Pr}$ и $0,25n_{t-Bu}$, а для длинных алкильных заместителей $FP^{(-)} = 1$. Для ацетиленов $R-C \equiv CH$, олефинов с двумя алкильными группами у двойной $C=C$ -связи и диенов $R_1-HC=CH-NC=CH-R_2$ и $R_1-NC=C=CH-R_2$ коэффициент $FP^{(-)}$ является функцией от числа атомов углерода в радикале R (n_{CR}): $FP^{(-)} = 1,25 - 0,25n_{CR}$ (для ацетиленов при $n_{CR} \leq 4$), $FP^{(-)} = 2,25 - 0,25n_{CR}$ (для олефинов при $n_{CR} \leq 2$),

$FP^{(-)} = 1,0 - 0,5n_{CR}$ (для диенов $R_1-NC=CH-NC=CH-R_2$ и $R_1-NC=C=CH-R_2$) [20].

В дальнейшем формула (15) была скорректирована, и область ее применения была дополнительно распространена на алканы и циклоалканы:

$$T_{\text{всп}} = 158,7 + 19,86N_C - 2,40N_H + 51,12FP^{(+)} - 49,63FP^{(-)}. \quad (16)$$

При этом ревизия коснулась и способов определения поправочных коэффициентов $FP^{(+)}$ и $FP^{(-)}$. Для циклоалканов и нормальных алканов с $n_C \geq 14$ $FP^{(+)}$ равен соответственно 0,40 и 0,25, для ароматических соединений с метильными заместителями — $(0,1n_{Me})$. Для циклопропанов и циклобутанов $FP^{(-)} = 0,2$, для ациклических алканов (при $n_C \leq 5$) $FP^{(-)}$ определяется как $1,40 - 0,35(N_C - 1,3)$. Для бензолов с двумя или более изопропильными группами и третбутильным заместителем $FP^{(-)}$ вычисляется как $0,85n_{i-Pr}$ и $1,5n_{t-Bu}$ соответственно. Для бензолов с линейными алкильными заместителями $FP^{(-)} = 0,5$ (при $n_{CR} = 10 \div 12$) и $FP^{(-)} = 1,0$ (при $n_{CR} > 12$). Для монозамещенных 1-алкинов, олефинов $R_1-NC=CH-R_2$, диенов $R_1-NC=CH-NC=CH-R_2$ и $R_1-NC=C=CH-R_2$ параметр $FP^{(-)}$ определяется как $1,16 - 0,18n_C$ (при $N_C \leq 6$), $1,55 - 0,25N_C$ (при $N_C \leq 4$), $1,75 - 0,3N_C$ и $0,95 - 0,1N_C$ соответственно [21].

В Китае на основе метода трех переменных, который ранее был использован для расчета основных физико-химических характеристик органических

соединений [22], разработано уравнение (17) для расчета ТВ [23]:

$$T_{\text{всп}} = 27,0 + 13,5 \times \left[\sum_i (g_i^{(0)} + n_i(g_i^{(1)} + z_i g_i^{(2)}) - 59,7) \right]^{0,4}, \quad (17)$$

где $g_i^{(0)}, g_i^{(1)}, g_i^{(2)}$ — структурные дескрипторы;
 n_i — количество i -х фрагментов;
 $z_i = n_i / \sum n_i$.

Ивановскими исследователями разработан аддитивно-групповой метод расчета ТВ, апробированный на трех классах органических соединений (спирты, кетоны и сложные эфиры). Прогноз осуществляется с помощью формулы (18). Особенностью этого метода является учет структурных фрагментов, соединенных с функциональной группой ($-\text{CO}_2$, $-\text{CO}$ и $-\text{OH}$) наряду с общим выделением структурных элементов молекулы ГВ [24–27]. Правило выбора структурного элемента, расположенного рядом с функциональной группой, подробно описано в диссертации Батова [28]:

$$t_{\text{всп}} = T_f(Y_p) + \delta T_f(Y_{pp}) + \delta T_f(Y_s) + \delta T_f(Y_t) + \sum_{i=1}^n [y_i T_f(\text{CH}_{y,i}) + p_i T_f(\text{CH}_{p,i}) + s_i T_f(\text{CH}_{s,i}) + t_i T_f(\text{CH}_{t,i}) + h_i T_f(\text{CH}_{h,i})], \quad (18)$$

где $T_f(Y_p)$ — вклад в температуру вспышки полярной группы, связанной с первичным атомом углерода (CH_2 -группой)³;

$\delta T_f(Y_{pp})$ — параметр, учитывающий отличия в свойствах функциональной группы, атом кислорода которой связан с метильным радикалом;
 $\delta T_f(Y_s), \delta T_f(Y_t)$ — поправки, учитывающие различия в свойствах функциональных групп, связанных со вторичным и третичным атомами углерода;

$T_f(\text{CH}_{y,i})$ — вклад в температуру вспышки CH -связей атомов углерода, находящихся в первом окружении полярной группы в связанном с ней i -м углеводородном радикале;

$T_f(\text{CH}_{p,i}), T_f(\text{CH}_{s,i}), T_f(\text{CH}_{t,i}), T_f(\text{CH}_{h,i})$ — вклады в температуру вспышки связей $\text{C}-\text{H}$ соответственно в метильных, метиленовых и метиновых радикалах, а также четвертичного атома углерода, не входящих в первое окружение полярной группы;

y_i, p_i, s_i, t_i, h_i — количество выделенных структурных фрагментов в i -м углеводородном радикале.

³ В данном случае использование авторами [24–27] термина “первичный атом углерода” по отношению к атому углероду метиленовой группы является некорректным.

Таблица 5. Значения структурных элементов в уравнении (18)

Структурный элемент	Сложные эфиры	Структурный элемент	Алканолы ¹⁾		Структурный элемент	Кетоны
$\text{CH}_{p,A}$	5,11	CH_p	5,83	6,53	CH_p	5,57
$\text{CH}_{s,A}$	7,92	CH_s	6,07	5,86	CH_s	6,75
$\text{CH}_{t,A}$	8,37	CH_t	1,92	-1,32	CH_t	11,18
$\text{CH}_{y,A}$	2,76	CH_y	5,83	7,29	CH_y	8,17
Y_p	-34,57	Y_p	-17,07	-23,29	Y_p	-65,98
Y_{pp}	-7,29	Y_{pp}	5,57	7,43	Y_{pp}	0,00
Y_s	0,71	Y_t	-22,12	-30,09	Y_t	—
$\text{CH}_{y,Ac}$	6,59					
$\text{CH}_{s,Ac}$	6,66	Y_s	-11,07	-16,01	Y_s	-14,72
$\text{CH}_{p,Ac}$	6,61					

¹⁾ В левой графе даны коэффициенты, полученные из выборки 23 спиртов, а правой — на основании выборки из 14 соединений. Индексы “А” и “Ас” указывают на атомы углерода спиртовой и кислотной частей молекулы сложного эфира соответственно.

Значения структурных элементов из (18) приведены в табл. 5.

Бразильскими исследователями для ациклических алканов, олефинов, ацетиленов и алкилбензолов предложено уравнение (19), построенное на основе индекса температуры вспышки N_{FP} [29–34], который определяется через дескриптор температуры кипения Y_{BP} [32, 35]:

$$T_{\text{всп}} = 23,369 N_{FP}^{2/3} + 20,010 N_{FP}^{1/3} + 31,901; \quad (19)$$

$$N_{FP} = 0,987 Y_{BP} + 0,176 D + 0,687 T + 0,712 B - 0,176; \quad (20)$$

$$Y_{BP} = 1,726 + 2,779 N_C + 1,716 M_3 + 1,564 M + 4,204 E_3 + 3,905 E + 5,007 P - 0,329 D + 0,241 G + 0,479 V + 0,967 T + 0,574 S + A_i, \quad (21)$$

где D — число 2,2-диметильных группировок (от любого конца молекулы ГВ);

T — число двух метильных радикалов у двух связанных друг с другом атомов углерода или у атомов C_1 и C_3 во фрагменте $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ основной цепи молекулы;

B — число бензольных колец в молекуле;

M_3, E_3 — число метильных и этильных групп у третьего углеродного атома (нумерация ведется от любого конца углеродной цепи молекулы);

M, E — число других метильных и этильных групп в молекуле ГВ;

P — число пропильных групп;

G — число геминальных замещений в любых положениях;

V — число вициальных алкильных замещений;

Таблица 6. Значения A_i в уравнении (21)

Тип алкина	A_i	Тип алкена	A_i	Тип бензола	A_i
1-алкин	-0,324	Монозамещенный алкен	-0,392	Монозамещенный бензол	1,313
2-алкин	1,261	Дизамещенный 2-алкен	-0,224	Орто-дизамещенный бензол	0,970
3-алкин	0,298	Дизамещенные 3-, 4-, 5- и другие алкены	-0,548	Мета-дизамещенный бензол	0,658
4-алкин	0,211	Геминально дизамещенный алкен	0,317	Пара-дизамещенный бензол	1,095
5-алкин	0,211	Дизамещенный 2-алкен	-0,224	1,2,3-тризамещенный бензол	1,947
6-алкин	0,211	Тризамещенный алкен	0,473	1,2,4-тризамещенный бензол	1,784
7-алкин и более	0,211	Тетразамещенный алкен	1,391	1,3,5-тризамещенный бензол	1,196

Таблица 7. Значения структурных коэффициентов первого порядка в формуле (22)

Группа	Значение	Группа	Значение	Группа	Значение
-CH ₃	0,6	-CH ₂	10,8	-CH<	12,2
>C<	12,4	CH ₂ =CH-	10,3	-CH=CH-	19,1
CH ₂ =C<	19,1	-CH=C<	37,9	>C=C<	0
CH ₂ =C=CH-	0	HC≡C-	21,8	-C≡C-	24,5
ACH	11,5	AC	20,5	ACCH ₃	23,8
ACCH ₂ -	31,5	ACCH<	36,4	CH ₃ CO-	47,4
CH ₂ CO-	69,7	-CHO	35,5	-COOH	97,3
CH ₃ COO-	53,0	-CH ₂ COO-	61,9	HCOO-	38,4
COO-	54,1	-OH	60,3	ACOH	68,5
CH ₃ O-	22,4	-CH ₂ O-	29,8	>CHO-	28,8
-O(CH ₂) ₂ OH	91,9	-CH ₂ O- (цикл)	28,1	-CH ₂ NH ₂	39,4
>CHNH ₂	33,6	CH ₃ NH-	0	-CH ₂ NH-	44,4
>CHNH-	41,3	CH ₃ N<	51,4	-CH ₂ N<	34,1
ACNH ₂	87,4	-CONH ₂	0	-CONHCH ₃	0
-CONHCH ₂ -	150,1	-CON(CH ₃) ₂	126,3	-CON(CH ₂) ₂	0
C ₃ H ₄ N	104,3	C ₅ H ₃ N	0	-CH ₂ SH	46,1
CH ₃ S-	0	-CH ₂ S-	63,8	>CHS-	0
I-	0	Br-	44,2	-CH ₂ Cl	37,6
>CHCl	37,8	C(F) ₃	-6,2	-CHCl ₂	0
-CCl ₃	105,8	ACCl	40,7	ACF	-15,7
	7,6		0		0
>CHNO ₂	0	AC-NO ₂	96,5	-CH ₂ NO ₂	81,5
C(F) ₂	0	C ₄ H ₃ S	0	-CH ₂ CN	69,7
CH ₂ =C=C<	0	-CH=C=CH-	0	(F)	0
(O)	6,7	(Cl)	47,6	>CHCO-	0
>C=N-	0	-CH=N-	38,8	(NH ₂)	0
-N=N-	0	(C≡N)	60,1	(NH)	0
O=C=N-	42,3	>CHSH	45,9	(NO ₂)	0
(SH)	0	(S)	17,8	-SO ₂ -	190,7

Окончание табл. 7

Группа	Значение	Группа	Значение	Группа	Значение
>C=S-	0	O=P<	0	>P-	2,7
>C=O*	0	-NHCO-	0	-N=O	0
(N)	0				

Примечание. AC — бензольный цикл; C₅H₄N, C₅H₃N — моно- и дизамещенный пиридин соответственно; C(F)₂, C(F)₃ — фрагменты соединения с двумя и тремя атомами F; C₄H₃S — монозамещенный тиафен; (F), (Cl), (O), (NH₂), (NH), (C≡N), (NO₂), (SH), (S) и (N) — другие фтор-, хлор-, кислород-, амино-, NH-, циано-, нитро-, меркапто-, серо- и азотсодержащие соединения, за исключением ранее упомянутых в табл. 7.

* За исключением вышеупомянутых.

S — квадрат отношения общего количества атомов углерода к числу атомов углерода в самой длинной цепи молекулы;

A_i — поправочный коэффициент (табл. 6).

Модель Константина-Гани (Constantinou and Gani) используется для определения ТВ органических соединений. Необходимо отметить, что формула (22) работает также в приближении к первому порядку, т. е. когда $\sum_j m_j S_j = 0$ [36]:

$$T_{всп} = \sum_i n_i F_i + \sum_j m_j S_j, \quad (22)$$

где F_i — структурный коэффициент i -го типа первого порядка (табл. 7), который присутствует n_i раз в молекуле ГВ;

S_j — структурный коэффициент j -го типа второго порядка, который присутствует m_j раз в молекуле ГВ.

Коэффициент β в реакции горения перед кислородом и стехиометрическая концентрация ГВ $C_{стx}$ также могут выступать в качестве дескрипторов для прогнозирования ТВ кетонов, карбоновых кислот, альдегидов, простых эфиров, галогеналканов, тиоэфиров, моно- и диалкиламинов (табл. 8) [11, 13, 16, 17, 19].

Таблица 8. Уравнения для определения ТВ через β и C_{ctx}

Класс соединений	Уравнение
Кетоны	$t_{\text{всп}} = 9,1533\beta - 54,12; t_{\text{всп}} = -3,2545C_{\text{ctx}}^3 + 40,16C_{\text{ctx}}^2 - 174,48C_{\text{ctx}} + 255,9$
Простые эфиры	$T_{\text{всп}} = 149,6 + 15,652\beta - 0,244\beta^2; T_{\text{всп}} = 81,6 + 62,943\beta^{0,5};$ $T_{\text{всп}} = 368,24C_{\text{ctx}}^{-0,3704}$ при $4 \leq N_C \leq 16$
Карбоновые кислоты	$T_{\text{всп}} = 286,4 + 13,112\beta - 0,253\beta^2$ при $2 \leq N_C \leq 12;$ $T_{\text{всп}} = -0,04\beta^2 + 4,70\beta + 340,0$ при $13 \leq N_C \leq 26$
Альдегиды	$T_{\text{всп}} = 199,2 + 12,569\beta - 0,139\beta^2$ при $1 \leq N_C \leq 13; T_{\text{всп}} = \frac{1038,75 + 602C_{\text{ctx}}}{1 + 3,078C_{\text{ctx}}}$ при $1 \leq N_C \leq 13$
Хлоралканы	$T_{\text{всп}} = 189 + 7,72\beta^{1,5} - 0,632\beta^{2,5} + 0,08\beta^3$ при $1 \leq N_C \leq 18;$ $T_{\text{всп}} = 198,5 + \frac{64,99}{C_{\text{ctx}}} + \frac{774,8}{C_{\text{ctx}}^2} - \frac{1093,01}{C_{\text{ctx}}^3} + \frac{443,29}{C_{\text{ctx}}^4}$ при $2 \leq N_C \leq 18$
Бромалканы	$T_{\text{всп}} = -0,253\beta^2 + 14,5\beta + 211,4$ при $1 \leq N_C \leq 18;$ $T_{\text{всп}} = 200 + \frac{364,7}{C_{\text{ctx}}} - \frac{215,4}{C_{\text{ctx}}^2} + \frac{51,4}{C_{\text{ctx}}^3}$ при $1 \leq N_C \leq 18$
Иодалканы	$T_{\text{всп}} = 211,17 - 23,6\beta + 0,007\beta^3 + 66,4(\ln \beta)^2 + (390,77 \ln \beta)/\beta^2;$ $T_{\text{всп}} = 27,3C_{\text{ctx}} - 0,049C_{\text{ctx}}^3 + \frac{993,8 \ln C_{\text{ctx}}}{C_{\text{ctx}}} + \frac{565,24}{C_{\text{ctx}}^2} - 194,3$ при $1 \leq N_C \leq 12$
Фторалканы	$T_{\text{всп}} = 158 + 17,51\beta^{0,5} \ln \beta; T_{\text{всп}} = 154,24 + 262,16/C_{\text{ctx}}$ при $1 \leq N_C \leq 12$
Алкилмеркаптаны ¹⁾	$T_{\text{всп}} = 347,9 + 0,6\beta^2 - 0,08\beta^{2,5} - (347,3 \ln \beta)/\beta$ при $1 \leq N_C \leq 12;$ $T_{\text{всп}} = 414,1 - 52,4C_{\text{ctx}} + 65,6C_{\text{ctx}}^{0,5} - \frac{1,14}{\ln C_{\text{ctx}}} - \frac{271,3 \ln C_{\text{ctx}}}{C_{\text{ctx}}}$ при $2 \leq N_C \leq 12$
Тиоэфиры ¹⁾	$T_{\text{всп}} = 82,39 + 68,99\sqrt{\beta}$ при $2 \leq N_C \leq 16$
Моноалкиламины ¹⁾	$T_{\text{всп}} = (14,17 + 0,6(\ln \beta)^2)^2; T_{\text{всп}} = \sqrt{3110,58 + 123431,11/C_{\text{ctx}}}$ при $1 \leq N_C \leq 18$
Диалкиламины ¹⁾	$T_{\text{всп}} = -0,017\beta^3 + 0,543\beta^2 + 5,1\beta + 196,65$ при $1 \leq N_C \leq 16;$ $T_{\text{всп}} = \sqrt{(48638,54 + 261556,87 \cdot 2,7^{-C_{\text{ctx}}})}$ при $2 \leq N_C \leq 16$

¹⁾ Данные авторов.

Исходя из уравнений Лесли–Дженез (Leslie–Geniesse relation), Клапейрона–Клаузиуса (Clausius–Clapeyron), правила Трoutона (Trouton) и представления температуры кипения как функции структурных дескрипторов, выведена формула (23) для расчета ТВ многих классов органических соединений [8, 37]:

$$T_{\text{всп}} = \frac{\sum (n_i g_i) + \delta}{\lambda \ln (\delta \beta) + 1} + \varepsilon, \quad (23)$$

где n_i — количество i -х структурных групп;
 g_i — структурный дескриптор i -й структурной группы (табл. 9);
 $\delta, \lambda, \varepsilon$ — константы; для спиртов $\delta = -208,30$, $\lambda = 2,40$, $\varepsilon = 196,68$; для других органических соединений $\delta = -510,49$, $\lambda = 2,13$, $\varepsilon = 235,21$.

С помощью метода SGC (Structural Group Contribution) предложено полиномиальное уравнение 4-й степени для прогноза ТВ углеводородов [38]:

$$T_{\text{всп}} = 84,65 + 64,18 \sum_{i=1} \Phi_i - 5,6345 \left(\sum_{i=1} \Phi_i \right)^2 + 0,360 \left(\sum_{i=1} \Phi_i \right)^3 - 0,0101 \left(\sum_{i=1} \Phi_i \right)^4, \quad (24)$$

где Φ_i — структурный дескриптор (табл. 10).

В 2005 г. для формулы (24) были предложены альтернативные значения дескрипторов [39] (табл. 11).

Для циклических и ациклических алканов найдена формула (25), связывающая ТВ с количеством атомов углерода n_C и дескрипторами ISP и DSP [40]:

$$T_{\text{всп}} = A + 16,15N_C + 16,68ISP - 24,71DSP, \quad (25)$$

где A — константа; $A = 146,6$ (ациклические алканы), $A = 154,9$ (циклоалканы);

ISP — дескриптор, определяющий конфигурационные параметры, учитывается только для циклоалканов с $N_C \geq 7$, и в этом случае $ISP = 1$;

Таблица 9. Значения дескрипторов в уравнении (23)

Группа	g_i	Группа	g_i	Группа	g_i
$\equiv C-$ (HC)	256,43	$\equiv CH$ (HC)	-61,94	$=C<$ (HC)	483,40
$=C_R<$ (HC)	378,53	$=CH-$ (HC)	219,78	$=C_RH-$ (HC)	124,16
$=CH_2$ (HC)	-99,53	$>C<$ (HC)	561,32	$>C_R<$ (HC)	98,67
$>CH-$ (HC)	418,55	$>C_RH-$ (HC)	313,87	$>CH_2$ (HC)	191,61
$-C_RH_2-$ (HC)	122,22	$-CH_3$ (HC)	-59,62	$>CH-$	119,79
$>C_RH-$	201,98	$>CH_2$	162,43	$-C_RH_2-$	149,72
$-CH_3$	77,80	$=C<$	194,11	$=C_R<$	236,45
$=C=$	-239,01	$=CH-$	148,59	$=C_RH-$	163,28
$=CH_2$	37,56	$C_R-C_R=$	-59,24	$>C<$	108,68
$>C_R<$	130,20	$>C=O$	494,20	$>C_R=O$	551,77
$O=CH-$	437,19	$O=C_RO_R$	1192,63	$-COO-$	529,37
$-COOH$	1034,70	$O=C_RO_R C_R=O$	1750,35	$=O$	623,68
$-O-$	176,69	$-O_R-$	128,89	$-OH$ (спирты)	803,82
$-OH$ (фенолы)	806,21	$>N-$	153,69	$>NH$	354,79
$>N_RH$	325,82	$-NH_2$	362,58	$-N=$	196,10
$-N_R=$	243,93	$-N_R<$	369,80	$-N-C_a$	797,35
$-C\equiv N$	640,67	$N-C=O$ (амиды)	1193,67	$O=C=N-C_a$	697,80
$-C-NO_2$ (алифатический)	898,17	$-NO_2$	525,91	$-S-$	405,65
$-S_R-$	221,89	$-SH$	469,16	$-Br$	386,51
$-Cl$	251,85	$-F$	-55,41	$-I$	622,38
$-Si-$	89,55	$-O-$ (Si)	96,01		

Примечания: 1. Пометки в скобках (HC) и (Si) указывают на связь соответственно с углеводородным радикалом и атомом кремния. 2. Индекс "R" означает, что атом циклический. 3. C_a — ароматический атом углерода.

DSP — дескриптор, учитывающий заместители в циклоалканах; для циклопропанов и циклобутанов без заместителей или с метильными радикалами $DSP = 1$; для циклопентанов и циклогексанов с алкильным заместителем и $N_C \geq 10$ $DSP = (N_C - 9) \cdot 0,3$; для ациклических углеводородов с третбутильным фрагментом ($t-Bu-R$) и $n_C \geq 3$ в заместителе R $DSP = 0,3$; для ациклических алканов до бутана включительно $DSP = 4,25 - N_C$; во всех остальных случаях $ISP = DSP = 0$.

Модель BMLR (Best Multi Linear Regression) реализована для серии 68 алифатических и ароматических аминов. С помощью программы Codessa определены 165 дескрипторов для AM1-оптимизированных химических структур аминов. В результате обработки полученных данных получено уравнение (26) [41]:

$$t_{всп} = 337,96 - 735,48N_H + 4715,5(HDCA2) + 0,46(PPSA1), \quad (26)$$

где N_H — число атомов водорода;

$HDCA2$ — дескриптор водородной связи;

$PPSA1$ — частично положительная площадь поверхности.

Аналогичным путем на основе 350 дескрипторов и применения BMLR-подхода для прогнозирования ТВ органических пероксидов найдена зависимость (27) [41]:

$$t_{всп} = -6127,1 - 3,46N_H + 2,51(WNSA2) + 5300,2(FPSA3) - 3,55(PNSA3) + 1534,7V_{avg,C}, \quad (27)$$

где $WNSA2$ — площадь поверхности отрицательного заряда;

$FPSA3$, $PNSA3$ — площадь поверхности соответственно частичного положительного и отрицательного атомного заряда;

$V_{avg,C}$ — средняя валентность атома углерода.

Простое уравнение (28) предложено для расчета ТВ на основе структурных дескрипторов:

$$T_{всп} = \sum (n_i f_i)^a, \quad (28)$$

где n_i — количество i -х структурных фрагментов;

f_i — структурный дескриптор i -й группы (табл. 12);

a — коэффициент, $a = 0,3 \div 0,5$; для алканов и кремнийорганических соединений $a = 0,5$ [42].

Для обозначения атомных фрагментов использовано общее обозначение Xn_c-n_h , где X — неводо-

Таблица 10. Значения структурного дескриптора Φ_i в уравнении (24)

Класс соединений	Группа	Φ_i	Группа	Φ_i
Алканы	-CH ₃	0,4832	>CH ₂	0,5603
	α- >CH-	0,5275	β- >CH-	0,5499
	γ- >CH-	0,4778	δ- >CH-	0,4543
	α- >C<	0,4008		
	-C ₂ H ₅ (боковая цепь)	1,0370	β- >C<	0,5281
Алкены, алкины, диены	=CH ₂	0,4078	=CH-	0,6037
	=CH- (цис)	0,5913	=CH- (транс)	0,6216
	α- >C=	0,7135	β- >C=	0,6550
	=C=	0,8659	≡CH	0,4475
	≡C-	0,8387		
Цикло-алканы, цикло-алкены	>CH ₂	0,6080	>CH-	0,4217
	α- >CH- (цис)	0,7148	α- >CH- (транс)	0,6986
	β- >CH- (цис)	0,6518	β- >CH- (транс)	0,4601
	γ- >CH- (цис)	0,7167	γ- >CH- (транс)	0,5899
	>C<	0,1847	=CH-	0,5287
Ароматические соединения	=CH-	0,6205	>CH ₂	1,5159
	>C= (конденсированный атом)	0,8898	>C=	0,6150
	>C= (орто)	0,7535	>C= (мета)	0,7384
	>C= (пара)	0,7675		

родный атом (углерод, азот, кислород, фтор, хлор, бром, иод, кремний, бор); n_c — число связей у сопряженного с атомом X атома углерода без учета связей с атомом X ; n_h — число атомов водорода у атома X . Например, терминальная амидная группа (-CONH₂) описывается тремя дескрипторами: C3-0, O1-0 и N3-2. Дополнительно введены поправки на цикл R_i , R_{ia} (индекс a указывает на ароматический цикл) [42, 43].

Модель SVR (Support Vector Regression) с технологией оптимизации PSO (Particle Swarm Optimization) в программном комплексе MatLAB реализована для предсказания температуры вспышки 792 органических соединений с использованием 65 структурных дескрипторов [44, 45]. В работах [44, 45] упущено описание способа нахождения дескрипторов, отмечено только, что для их расчета использовано нелинейное уравнение

$$f(x) = \sum_{i=1}^n (\alpha_i - \alpha_i^*) K(x, x_i) + b, \quad (29)$$

где $K(x, x_i)$ — радикальная базисная функция;

$$K(x, x_i) = \exp(-\gamma |x - x_i|).$$

Таблица 11. Альтернативные значения Φ_i в уравнении (24)

Группа	Алканы	Алкены	Цикло-алканы	Ароматические соединения
-COOH	4,9080	-	-	-
-COO-	2,2084	-	-	-
>C=O	2,1680	-	2,5063	-
-OH	2,8124	-	-	-
-O-	0,7968	-	1,2255	-
-C≡N (при наличии других групп)	2,9730	-	-	-
-NH ₂	1,6810	-	-	2,7258
>NH	1,3944	-	1,7017	-
>N-	0,0397	-	0,1914	-
=N-	-	-	-	1,4946
-NO ₂	3,7873	-	-	-
-N=C=O	2,4673	-	-	-
-SH	1,8679	-	-	-
-S-	1,7683	-	2,1806	-
=S	-	1,1682	-	-
>S=O	19,2244	-	-	-
-SO ₂ -	4,4017	-	-	-
>Si<	-0,3226	-	-	-
-F	0,0433	-	-	-
-Cl	1,4731	-	-	-
-Br	2,4598	-	-	-
-I	2,9295	-	-	-
-CHO	2,2456	-	-	-
-N=O	1,2313	-	-	-
HCOO-	2,4352	-	-	-
>N<	-	-	11,0596	-
-C≡N	1,2033	-	-	-
>N-NH ₂	2,6091	-	-	-
(N)>C=O	4,3463	-	-	-
>C=O (дополнительная группа)	1,8146	-	-	-
(O)>Si<	0,1590	-	-	-

Для органических соединений на основе линейно-регрессионного анализа с помощью программных комплексов EMMA и NASAWIN в сочетании с дескрипторным блоком FRAGMENT определены структурные дескрипторы и предложена формула (30). При этом отмечено, что расширение набора дескрипторов до 25 дает качество линейно-регрессионной модели, сопоставимое с качеством нейросетевой [46, 47]:

$$t_{\text{всп}} = a + \sum_{i=1}^m (n_i b_i f_i), \quad (30)$$

где a — константа;

Таблица 12. Значения f_i в уравнении (28)

Группа	f_i	Группа	f_i	Группа	f_i	Группа	f_i
C2-0	5095,8	C2-1	34899,7	C3-0	9179,7	C3-1	10473,6
C3-2	11380,7	N1-0	32605,9	N2-0	8697,9	N3-0	3925,1
N3-1	9193,0	N3-2	26436,5	O1-0	12376,1	O2-0	5153,6
O2-1	42113,9	F1-0	2745,3	Cl1-0	20155,2	Br1-0	42683,5
I1-0	48149,5	S1-0	46371,9	S2-0	19729,0	Si4-0	3730,1
Si4-1	11252,1	Si4-2	15097,2	Si4-3	25658,2	B ₂	-8600,2
B ₃	-19539,1	R ₃	38567,8	R ₄	17226,9	R ₅	8890,3
R _{5a}	18108,2	R ₆	9699,1	R _{6a}	2533,6	R _{>6}	17096,1

b_i — константа для i -го структурного дескриптора;

fr_i — структурный дескриптор.

Для 30 алканов и 14 циклопропанов рассчитана температура вспышки с помощью нейронной сетевой программы STATISTICA Neural Networks. В расчетах использована функция (31) и 16 структурных дескрипторов (относительная ошибка не превысила 4,3 %) [48]:

$$F(x) = [1 + \exp(-x)]^{-1}. \quad (31)$$

Иранские исследователи на основании анализа 1378 органических соединений из базы данных DIPPR 801 выделили 79 структурных элементов ГВ и провели прогнозирование ТВ на основе трехслойных нейросетей с применением программного пакета MatLAB [49].

Прогнозирование температуры вспышки через топологические и квантово-химические характеристики

На основании обработки данных справочной базы DIPPR 801 в модели PSO-SVR предложена формула (32) для определения ТВ органических соединений [50]:

$$T_{всп} = 22,26Hnar^2 - 400,00n_F + 9,16RTm_+ + 33,22nHDon^{2/3} + 128,47Ss^{1/3} - 80,67, \quad (32)$$

где $Hnar$ — гармонический топологический индекс Наруми;

n_F — число атомов фтора;

RTm_+ — максимальный индекс, отнесенный к весу атомных масс;

$nHDon$ — число атомов доноров для водородной связи;

Ss — сумма Киер-Холла электротопологических состояний.

В результате исследования с помощью QSPR (Quantitative Structure-Property Relationship) температуры вспышки моноалкенов выведено уравнение (33), в котором ТВ представлена как функция молекулярных дескрипторов $XV1SR$ (квадратный корень

индекса валентности первого порядка) и XVT (температурный индекс), которые получены с помощью программного пакета SAS [51]:

$$T_{всп} = -113,57 + 208,28XV1SR + 21291XVT. \quad (33)$$

Модель GA-MLR (Genetic Algorithm–Multiple Linear Regressions) использована с целью нахождения формулы (34) для расчета ТВ алканов в температурном интервале от 169 до 517 K [52]:

$$T_{всп} = 367,069 + 6,300(SCBO) - 397,659(Vep2) + 1,616(C-002), \quad (34)$$

где $SCBO$ — дескриптор, равный сумме порядков связи (количество связей к каждому атому без учета связей с водородом);

$Vep2$ — индекс, связанный с геометрией и размерами молекулы;

$C-002$ — параметр, равный числу метиленовых групп в молекуле.

При обработке экспериментальных данных по температуре вспышки⁴ 126 пиридинов получено уравнение

$$T_{всп} = 36,8 + 2,3X_{442} + 1409,1X_{237} + 84,0X_{221} + 55,3X_{82} + 101,3X_{357} - 21,9X_{178}. \quad (35)$$

Авторами [53] не приведена расшифровка дескрипторов в формуле (35), отмечено только, что они получены с помощью программы CODESSA.

В результате оптимизации химической структуры 207 кремнийорганических соединений с помощью программного комплекса HyperChem и расчета дескрипторов в программе Dragon для прогнозирования их ТВ предложена следующая линейная зависимость [54]:

$$T_{всп} = -195,463 - 16,521N_F + 59,405RDCHI + 349,826MANS1m + 2,079Mor02p + 10,433RTv, \quad (36)$$

где N_F — число атомов фтора;

⁴ При нахождении формулы (35) использовались данные по ТВ пиридинов, полученные как в закрытом, так и открытом тиглях [53].

RDCHI — индекс связей, который описывает размер и форму молекул;

MATS1m — дескриптор 2D-автокорреляции;

Mor02p — параметр 3D-*MORSE*, связанный с атомной поляризуемостью молекулы;

RTv — дескриптор GETAWAY, характеризующий атомные ван-дер-ваальсовы объемы молекулы.

С применением модели PSO-MLR (Particle Swarm Optimization–Multivariate Linear Regression) для серосодержащих соединений (меркаптаны, сульфиды, тиофены и полифункциональные соединения с общей брутто-формулой $C_xH_yO_vS_w$) в программном комплексе MatLAB получена формула

$$T_{\text{всп}} = 82,08(Ss)^2 - 26,90Jhetv + 499,86(HATS1m)^2 + 83,52, \quad (37)$$

где *Jhetv* — индекс Балабана (Balaban index);

HATS1m — индекс 3D-автокорреляции, характеризующий отношение левиредж-усиленной автокорреляции первой степени к весу атомных масс.

Все дескрипторы рассчитаны с помощью программы Dragon [55].

Переход от PSO-MLR к нейронной модели ANN позволяет повысить коэффициент корреляции с 0,918 до 0,946 [55].

Для кремнийорганических соединений предложены 6- и 13-дескрипторные QSPR-уравнения (38) и (39) на основе модели MLR (Multiple Linear Regression), молекулярные дескрипторы в которых также вычислены в программе Dragon [56]:

$$T_{\text{всп}} = 239,9566 - 3,6747(N_{\text{Cl}}) - 17,6729(n_{\text{HM}}) + 14,2319(Xu) + 0,8718(SPI) + 2,0345(MPC02) - 50,8682(X0) + 10,3444(X1) + 8,1776(X3) + 1,7189(X2v) + 28,6903(X0sol) + 43,2846(R5m^+) + 3,887(9H-051) + 9,6851(F02[C-F]); \quad (38)$$

$$T_{\text{всп}} = 241,5076 + 12,8651(N_{\text{Cl}}) + 20,3763(Xu) - 23,5925(X0) + 14,1528(X3) + 1,6728(X2v) + 5,9339(9H-051), \quad (39)$$

где N_{Cl} — число атомов Cl;

n_{HM} — число тяжелых атомов;

Xu — хи-индекс;

SPI — топологический индекс;

X0, *X1* и *X3* — индексы связи хи-0, хи-1 и хи-3;

MPC02 — индекс Gordon–Scantlebury;

X2v — индекс валентной связи хи-2;

X0sol — индекс связи сольватации;

$R5m^+$ — максимальная *R*-автокорреляция лага 5, отнесенная к весу атомных масс;

9H-051 — число атомов Н у α -углеродного атома;

$F02[C-F]$ — частота C–F-связи на топологической дистанции 2.

В программе Dragon рассчитано более 1000 дескрипторов для 151 спирта, геометрия которых была

оптимизирована с помощью методов MM+ и PM3. С применением подхода GFA-MARS (Genetic Function Approximation–Multivariate Adaptive Regression Splines) для прогнозирования ТВ спиртов предложена формула (40)⁵ [57]:

$$T_{\text{всп}} = 142,434(IVDM) + 74,317(G2e) - 131,058(nRNH2) + 102,298(Hy) - 256,945, \quad (40)$$

где *IVDM* — информационный индекс;

G2e — WHIM-дескриптор 2-й степени симметрии;

nRNH2 — число первичных аминогрупп;

Hy — гидрофильный фактор.

Для расчета ТВ альдегидов, сложных эфиров и ряда фармацевтических препаратов предложена формула (41) [58–63]:

$$t_{\text{всп}} = a + \sum_{i=1}^5 b_i x_i, \quad (41)$$

где x_1 и x_2 — гравитационные дескрипторы, учитывающие все связанные пары и все пары соответственно;

x_3 и x_4 — индексы Винера и Рандича соответственно;

x_5 — площадь поверхности молекулы.

Модели GFA (Genetic Function Approximation) и ANFIS (Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System) апробированы для определения температуры вспышки 95 сложных эфиров. Вычисления выполнены с помощью программы Materials Studio Software. При расчетах использованы пять молекулярных дескрипторов (*D/Dr05*, *IVDM*, *IC0*, *MATS5p*, *G2s*), полученных с применением программы Dragon [64]:

$$T_{\text{всп}} = 14,8235(D/Dr05) + 206,42085(IVDM) + 267,7560(IC0) - 34,3579(MATS5p) + 94,5397(G2s) - 885,2351. \quad (42)$$

Дескрипторы WHIN (Weighted Holistic Invariant Molecular) (*Sv*, *Se*, *Du*, *Vu*) и *Tis* (Topological Indices) (${}^3\chi^b$, ${}^1\chi^v$), рассчитанные в программных пакетах WHIN-3D/QSAR и POLY, использованы для прогнозирования ТВ галогенбензолов и галогентолуолов [65].

Модели PLS (Projection to Latent Structures) и PCA (Principal Component Analysis) для алифатических, циклических и ароматических аминов апробированы для расчета ТВ с помощью программы SIMCA-P 8.0. Дескрипторы для этих моделей найдены с помощью программного комплекса Tsar [66].

Применение молекулярных дескрипторов для вычисления ТВ органических веществ в настоящее время привлекает внимание многих исследователей. Наряду с вышеперечисленными, используются GTMC

⁵ Коэффициенты уравнения (40) в работе [57] приведены с точностью до 8-го знака после запятой. Такая точность является избыточной, поэтому их значения округлены до тысячных.

(Graphtheoretical Molecular Connectivity), GCM-ANN-PSO (Group Contribution Method–Artificial Neural Network–Particle Swarm Optimization), SVM (Support Vector Machines) и другие модели для прогноза ТВ [67–81]. В качестве недостатка применения молекулярных дескрипторов следует указать необходимость применения специального программного обеспечения, что резко снижает круг потенциальных пользователей этого способа прогнозирования температуры вспышки.

В заключение отметим, что наряду с дескрипторным способом расчета ТВ существуют сравнительный метод [82, 83] и подход, основанный на правиле углеродной цепи [11–14, 16–19, 84–86].

Авторы очень признательны Председателю Редакционного совета журнала “Пожаровзрывобезопасность” д-ру техн. наук, профессору, академику МАНЭБ А. Я. Корольченко за поддержку данного проекта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев С. Г., Смирнов В. В., Барбин Н. М. Температура вспышки. Часть II. Расчет через давление насыщенного пара // Пожаровзрывобезопасность. — 2012. — Т. 21, № 10. — С. 21–35.
2. Алексеев С. Г., Смирнов В. В., Алексеев К. С., Барбин Н. М. Температура вспышки. Часть III. Расчет через температуру кипения // Пожаровзрывобезопасность. — 2014. — Т. 23, № 3. — С. 30–43.
3. Боридко В. С. Программный комплекс для прогнозирования свойств сложных органических соединений на основе анализа неоднозначных зависимостей “структура–свойство”: дис. ... канд. техн. наук. — М., 2000. — С. 8–9.
4. Монахов В. Т. Показатели пожарной опасности веществ. — М.: Химия, 1972. — 152 с.
5. Монахов В. Т. Показатели пожарной опасности веществ и материалов. Анализ и предсказание. Газы и жидкости. — М.: ВНИИПО МЧС России, 2007. — 102 с.
6. Монахов В. Классификация легковоспламеняющихся жидкостей // Пожарное дело. — 1967. — № 2. — С. 25–26.
7. Евланов С. Ф. Температура вспышки в закрытом тигле и нижний температурный предел воспламенения жидкостей // Безопасность труда в промышленности. — 1991. — № 8. — С. 40. Цит. по [8].
8. Rowley J. Flammability limits, flash points, and their consanguinity: critical analysis, experimental exploration, and prediction: dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy. — Brigham Young University, 2010. — 261 p.
9. Shimy A. A. Calculating flammability characteristics of hydrocarbons and alcohols // Fire Technology. — 1970. — Vol. 6, No. 2. — P. 135–139. doi: 10.1007/BF02588900.
10. Vazhev V. V., Aldabergenov M. K., Vazheva N. V. Estimation of flash points and molecular masses of alkanes from their IR spectra // Petroleum Chemistry. — 2006. — Vol. 46, No. 2. — P. 136–139. (Нефтехимия. — 2006. — Т. 46, № 2. — С. 153–156). doi: 10.1134/S0965544106020125.
11. Смирнов В. В., Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Калач А. В. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. XI. Галогеналканы // Пожаровзрывобезопасность. — 2013. — Т. 22, № 4. — С. 13–21.
12. Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Алексеев К. С., Орлов С. А. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. I. Алканолаы // Пожаровзрывобезопасность. — 2010. — Т. 19, № 5. — С. 23–30.
13. 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.
14. Алексеев К. С., Барбин Н. М., Алексеев С. Г. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. VI. Альдегиды // Пожаровзрывобезопасность. — 2012. — Т. 21, № 9. — С. 29–37.
15. Агафонов И. А., Гаркушин И. К., Люстрицкая Д. В., Снопов С. Г. Анализ и прогнозирование пожароопасных свойств индивидуальных n-алканов // Пожаровзрывобезопасность. — 2009. — Т. 18, № 2. — С. 16–19.
16. Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Алексеев К. С., Орлов С. А. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. IV. Простые эфиры // Пожаровзрывобезопасность. — 2011. — Т. 20, № 9. — С. 9–16.
17. Алексеев К. С., Барбин Н. М., Алексеев С. Г. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. V. Карбоновые кислоты // Пожаровзрывобезопасность. — 2012. — Т. 21, № 7. — С. 35–46.
18. Алексеев К. С., Барбин Н. М., Алексеев С. Г. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. VIII. Сложные эфиры (часть 1) // Пожаровзрывобезопасность. — 2013. — Т. 22, № 1. — С. 31–57.

19. Смирнов В. В., Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Животинская Л. О. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. IX. Хлоралканы // Пожаровзрывобезопасность. — 2013. — Т. 22, № 4. — С. 13–21.
20. Keshavarz M. H., Ghanbarzadeh M. Simple method for reliable predicting flash points of unsaturated hydrocarbons // Journal of Hazardous Materials. — 2011. — Vol. 193. — P. 335–341. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.07.044.
21. Keshavarz M. H. Estimation of flash points of saturated and unsaturated hydrocarbons // Indian Journal of Engineering & Materials Sciences. — 2012. — Vol. 19. — P. 269–278.
22. Xu W. Estimation of three group parameters for correlating basic physical properties of organic compounds // Journal of Chemical Industry and Engineering (China) / Hua Gong Xue Bao. — 1992. — Vol. 43, No. 2. — P. 222–229.
23. Wang K., Du Z., Wang J. A new method for predicting the flash points of organic compounds from the information of molecular component // Bulletin of Science and Technology (China). — 2002. — Vol. 18, No. 3. — P. 235–239. Цит. по [87].
24. Петров А. В., Батов Д. В., Мочалова Т. А. Применение аддитивно-группового метода для расчета характеристик горения кетонов // Вестник Ивановского института ГПС МЧС России. — 2008. — № 1. — С. 46–49.
25. Батов Д. В., Мочалова Т. А., Петров А. В. Описание и прогнозирование температуры вспышки сложных эфиров в рамках аддитивно-группового метода // Пожаровзрывобезопасность. — 2010. — Т. 19, № 2. — С. 15–18.
26. Батов Д. В., Мочалова Т. А., Петров А. В. Использование аддитивно-группового метода для расчета температуры вспышки спиртов, кетонов и сложных эфиров // Вестник Ивановского института ГПС МЧС России. — 2010. — № 1 (9). URL : <http://www.edu-fire37.ru/contact/vestnik/> (дата обращения: 21.04.2013 г.).
27. Batov D. V., Mochalova T. A., Petrov A. V. Additive group techniques for calculating the flash point of alcohols, ketones and esters // Russian Journal of Applied Chemistry. — 2011. — Vol. 84, No. 1. — P. 54–59 (Журнал прикладной химии. — 2011. — Т. 84, № 1. — С. 55–60). doi: 10.1134/S1070427211010095.
28. Батов Д. В. Термохимия растворов органических неэлектролитов в смешанных растворителях : дис. ... д-ра хим. наук. — Иваново, 2002. — 317 с.
29. Carroll F. A., Lin C.-Y., Quina F. H. Simple method to evaluate and to predict flash points of organic compounds // Industrial & Engineering Chemistry Research. — 2011. — Vol. 50, No. 8. — P. 4796–4800. doi: 10.1021/ie1021283.
30. Carroll F. A., Lin C.-Y., Quina F. H. Calculating flash point numbers from molecular structure: an improved method for predicting the flash points of acyclic alkanes // Energy Fuels. — 2010. — Vol. 24, No. 1. — P. 392–394. doi: 10.1021/ef900883u.
31. Carroll F. A., Lin C.-Y., Quina F. H. Improved prediction of hydrocarbon flash points from boiling point data // Energy Fuels. — 2010. — Vol. 24, No. 9. — P. 4854–4856. doi: 10.1021/ef1005836.
32. Godinho J. M., Carroll F. A., Quina F. H. A simple method to evaluate, correlate and predict boiling and flash points of alkynes // Journal of the Brazilian Chemical Society. — 2012. — Vol. 23, No. 10. — P. 1895–1899. doi: 10.1590/S0103-50532012005000064.
33. Godinho J. M., Lin C.-Y., Carroll F. A., Quina F. H. Group contribution method to predict boiling points and flash points of alkylbenzenes // Energy Fuels. — 2011. — Vol. 25, No. 11. — P. 4972–4976. doi: 10.1021/ef201121b.
34. Carroll F. A., Godino J. M., Quina F. H. Development of a simple method to predict boiling points and flash points of acyclic alkenes // Industrial & Engineering Chemistry Research. — 2011. — Vol. 50, No. 24. — P. 14221–14225. doi: 10.1021/ie201241e.
35. Palatinus J. A., Sams C. M., Beeston C. M., Carroll F. A., Argenton A. B., Quina F. H. Kinney revisited: an improved group contribution method for the prediction of boiling points of acyclic alkanes // Industrial & Engineering Chemistry Research. — 2006. — Vol. 45, No. 20. — P. 6860–6863. doi: 10.1021/ie0604425.
36. Stefanis E., Constantinou L., Panayiotou C. A group-contribution method for predicting pure component properties of biochemical and safety interest // Industrial & Engineering Chemistry Research. — 2004. — Vol. 43, No. 19. — P. 6253–6261. doi: 10.1021/ie0497184.
37. Rowley J. R., Rowley R. L., Wilding W. V. Estimation of the flash point of pure organic chemicals from structural contributions // Process Safety Progress. — 2010. — Vol. 29, No. 4. — P. 353–358. doi: 10.1002/prs.10401.
38. Albahri T. A. Flammability characteristics of pure hydrocarbons // Chemical Engineering Science. — 2003. — Vol. 58, No. 16. — P. 3629–3641. doi: 10.1016/S0009-2509(03)00251-3.

39. Wu Y.-S. Predictive model of flash point for pure organic substances: dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of master of sciences. — National Central University (China), 2005. — 36 p.
40. Keshavarz M. H., Motamedoshariati H., Ghanbarzadeh M. A reliable simple method for prediction of the flash points of saturated hydrocarbons in order to improve their safety // Chemistry: Bulgarian Journal of Science Education. — 2011. — Vol. 20, No. 6. — P. 58–75.
41. Fayet G., Rotricia P., Prana V., Adamo C. Prediction of physico-chemical properties for reach based on QSPR models // Chemical Engineering Transactions. — 2013. — Vol. 31. — P. 925–930. doi: 10.3303/CET1331155.
42. Mathieu D. Flash points of organosilicon compounds: how data for alkanes combined with custom additive fragments can expedite the development of predictive models // Industrial & Engineering Chemistry Research. — 2012. — Vol. 51, No. 43. — P. 14309–14315. doi: 10.1021/ie301800s.
43. Mathieu D. Inductive modeling of physico-chemical properties: flash point of alkanes // Journal of Hazardous Materials. — 2010. — Vol. 179, No. 1–3. — P. 1161–1164. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.03.081.
44. Lee C. J., Ko J. W., Lee G. Flash point prediction of organic compounds using a group contribution and support vector machine // Korean Journal of Chemical Engineering. — 2012. — Vol. 29, No. 2. — P. 145–153. doi: 10.1007/s11814-011-0164-8.
45. Lee C. J., Lee G., So W., Yoon E. S. A new estimation algorithm of physical properties based on a group contribution and support vector machine // Korean Journal of Chemical Engineering. — 2008. — Vol. 25, No. 3. — P. 568–574. doi: 10.1007/s11814-008-0096-0.
46. Баскин И. И. Моделирование свойств химических соединений с использованием искусственных нейронных сетей и фрагментных дескрипторов : дис. ... д-ра физ.-мат. наук. — М., 2009. — С. 176–180.
47. Zhokhova N. I., Baskin I. I., Palyulin V. A., Zefirov A. N., Zefirov N. S. Fragmental descriptors in QSPR: flash point calculations // Russian Chemical Bulletin. — 2003. — Vol. 52, No. 9. — P. 1885–1892. (Известия АН, серия хим. — 2003. — №9. — С. 1787–1793). doi: 10.1023/B:RUCB.0000009629.38661.4c.
48. Pan Y., Jiang J., Wang Z. Prediction of the flash points of alkanes by group bond contribution method using artificial neural networks // Frontiers of Chemical Engineering in China. — 2007. — Vol. 1, No. 4. — P. 390–394. doi: 10.1007/s11705-007-0071-z.
49. Gharagheizi F., Alamdari R. F., Angaji M. T. A new neural network-group contribution method for estimation of flash point temperature of pure components // Energy and Fuels. — 2008. — Vol. 22, No. 3. — P. 1628–1635. doi: 10.1021/ef700753t.
50. Bagheri M., Bagheri M., Heidari F., Fazeli A. Nonlinear molecular based modeling of the flash point for application in inherently safer design // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. — 2012. — Vol. 25, No. 1. — P. 40–51. doi: 10.1016/j.jlp.2011.06.025.
51. Nelson S. D., Seybold P. G. Molecular structure-property relationships for alkenes // Journal of Molecular Graphics and Modeling. — 2001. — Vol. 20, No. 1. — P. 36–53. doi: 10.1016/S1093-3263(01)00099-7.
52. Pan Y., Jiang J., Ding X., Wang R., Jiang J. Prediction of flammability characteristics of pure hydrocarbons from molecular structures // AIChE Journal. — 2010. — Vol. 56, No. 3. — P. 690–701. doi: 10.1002/aic.12007.
53. Murugan R., Grendze M. P., Toomey J. E., Katritzky A. R., Karelson M., Lobanov V., Rachwal P. Predicting physical-properties from molecular structure // Chemtech. — 1994. — Vol. 24, No. 6. — P. 17–23. doi: 10.1002/chin.199444268.
54. Pan Y., Jiang J., Wang R., Zhu X., Zhang Y. A novel method for predicting the flash points of organosilicon compounds from molecular structures // Fire and Materials. — 2013. — Vol. 37, No. 2. — P. 130–139. doi: 10.1002/fam.2118.
55. Bagheri M., Borhani T. N. G., Zahedi G. Estimation of flash point and autoignition temperature of organic sulfur chemicals // Energy Conversion and Management. — 2012. — Vol. 58. — P. 185–196. doi: 10.1016/j.encon-man.2012.01.014.
56. Chen C.-C., Liaw H.-J., Tsai Y.-J. Prediction of flash point of organosilicon compounds using quantitative structure property relationship approach // Industrial & Engineering Chemistry Research. — 2010. — Vol. 49, No. 24. — P. 12702–12708. doi: 10.1021/ie101381b.
57. Khajeh A., Modarress H. Quantitative structure-property relationship for flash points of alcohols // Industrial & Engineering Chemistry Research. — 2011. — Vol. 50, No. 19. — P. 11337–11342. doi: 10.1021/ie2004708.
58. 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. 70–73.

59. Калач А. В., Сорокина Ю. Н., Карташова Т. В., Спичкин Ю. В. Оценка пожароопасных свойств органических соединений с применением дескрипторов // Пожаровзрывобезопасность. — 2013. — Т. 22, № 2. — С. 18–22.
60. Калач А. В., Карташова Т. В., Сорокина Ю. Н. Применение дескрипторов при прогнозировании пожароопасных свойств фармацевтических препаратов // Пожарная безопасность. — 2013. — № 3. — С. 105–108.
61. Сорокина Ю. Н., Карташова Т. В., Калач А. В., Облиенко М. В. Прогнозирование пожароопасных свойств фармацевтических препаратов // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. — 2012. — № 3. — С. 18–20.
62. Калач А. В., Карташова Т. В., Сорокина Ю. Н., Облиенко М. В. Прогнозирование пожароопасных свойств органических соединений с применением дескрипторов // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. — 2012. — № 3. — С. 20–22.
63. Калач А. В., Сорокина Ю. Н., Карташова Т. В., Спичкин Ю. В. Применение метода расчета дескрипторов при прогнозировании температуры вспышки органических соединений // Научный вестник Воронежского ГАСУ. Строительство и архитектура. — 2012. — № 4 (28). — С. 136–141.
64. Khajeh A., Modarress H. QSPR prediction of flash point of esters by means of GFA and ANFIS // Journal of Hazardous Materials. — 2010. — Vol. 179, No. 1–3. — P. 715–720. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.03.060.
65. Chiorboli C., Gramatica P., Piazza R., Pino A., Todeshini R. 3D-modelling and prediction by WHIM descriptors. Part 7. Physico-chemical properties of haloaromatics. Comparison between WHIM and topological descriptors // SAR and QSAR in Environmental Research. — 1997. — Vol. 7, No. 1–4. — P. 133–150. doi: 10.1080/10629369708039128.
66. Andersson P. M., Sjöström M., Wold S., Lundstedt T. Comparison between physicochemical and calculated molecular descriptors // Journal of Chemometrics. — 2000. — Vol. 14, No. 5–6. — P. 629–642. doi: 10.1002/1099-128X(200009/12)14:5/6<629::AID-CEM606>3.0.CO;2-M.
67. Pogliani L. Model of twelve properties of a set of organic solvents with graph-theoretical and/or experimental parameters // Journal of Computational Chemistry. — 2010. — Vol. 31, No. 2. — P. 295–307. doi: 10.1002/jcc.21319.
68. Lazzús J. A. Prediction of flash point temperature of organic compounds using a hybrid method of group contribution + neural network + particle swarm optimization // Chinese Journal of Chemical Engineering. — 2010. — Vol. 18, No. 5. — P. 817–823. doi: 10.1016/S1004-9541(09)60133-6.
69. Lazzús J. A. Neural network-particle swarm modeling to predict thermal properties // Mathematical and Computer Modelling. — 2013. — Vol. 57, No. 9–10. — P. 2408–2418. doi: 10.1016/j.mcm.2012.01.003.
70. Patel S. J. Integrating safety issues in optimizing solvent selection and process design: dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy. — Texas A&M University, 2010. — 145 p.
71. Patel S. J., Ng D., Mannan M. S. QSPR flash point prediction of solvents using topological indices for application in computer aided molecular design // Industrial & Engineering Chemistry Research. — 2010. — Vol. 49, No. 17. — P. 7378–7387. doi: 10.1021/ie9000794.
72. Patel S. J., Ng D., Mannan M. S. QSPR flash point prediction of solvents using topological indices for application in computer aided molecular design // Industrial & Engineering Chemistry Research. — 2010. — Vol. 49, No. 17. — P. 8282–8287. doi: 10.1021/ie101378h.
73. Pan Y., Jiang J., Wang R., Cao H., Zhao J. Quantitative structure-property relationship studies for predicting flash points of organic compounds using support vector machines // QSAR & Combinatorial Science. — 2008. — Vol. 27, No. 8. — P. 1013–1019. doi: 10.1002/qsar.200810009.
74. Patel S. J., Ng D., Mannan M. S. QSPR flash point prediction of solvents using topological indices for application in computer aided molecular design // Industrial & Engineering Chemistry Research. — 2009. — Vol. 48, No. 15. — P. 8282–8287. doi: 10.1021/ie101378h.
75. Patel S. J., Ng D., Mannan M. S. QSPR flash point prediction of solvents using topological indices for application in computer aided molecular design // Industrial & Engineering Chemistry Research. — 2009. — Vol. 48, No. 15. — P. 7378–7387. doi: 10.1021/ie9000794.
76. Передерин Ю. В. Многофакторный анализ и прогноз свойств органических соединений // Ползуновский вестник. — 2008. — № 3. — С. 61–62.
77. Передерин Ю. В. Прогнозирование свойств высокоэнергетических композитов с использованием информационных технологий : автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Бийск, 2013. — 19 с.
78. Teteh J., Suzuki T., Metcalfe E., Howells S. Quantitative structure-property relationships for the estimation of boiling point and flash point using a radial basis function neural network // Journal of Chemical Information and Computer Sciences. — 1999. — Vol. 39, No. 3. — P. 491–507. doi: 10.1021/ci980026y.

79. *Astray G., Gálvez J. F., Mejuto J. C., Moldes O. A., Montoya I.* Esters flash point prediction using artificial neural networks // *Journal of Computational Chemistry*. — 2013. — Vol. 34, No. 5. — P. 355–359. doi: 10.1002/jcc.23139.
80. *Pan Y., Jiang J., Wang Z.* Quantitative structure-property relationship studies for predicting flash points of alkanes using group bond contribution method with back-propagation neural network // *Journal of Hazardous Materials*. — 2007. — Vol. 147, No. 1–2. — P. 424–430. doi: 10.1016/j.jhaz-mat.2007.01.025.
81. *Hoesterey B. L., Meuzelaar H. L. C., Pugmire R. J.* Investigation of structure/property relationships of selected C5–C10 hydrocarbons using canonical correlation analysis of multisource data // *Energy Fuels*. — 1989. — Vol. 3, No. 6. — P. 730–734. doi: 10.1021/ef00018a013.
82. *Korol'chenko Ya. A., Bobkov A. S., Zhuravlev V. S., Lant'khova L. V.* Calculating the flash point of inflammable liquids // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. — 1969. — Vol. 5, No. 8. — P. 556–558 (Химия и технология топлив и масел. — 1969. — № 8. — С. 16–18). doi: 10.1007/BF00727794.
83. *Шебеко Ю. Н., Иванов А. В., Корольченко А. Я., Алехина Э. Н., Бармакова А. А., Терешина Н. А.* Инструкция по расчету температуры вспышки и воспламенения горючих жидкостей № 4р-82. — М.: ВНИИПО, 1983. — 36 с.
84. *Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Алексеев К. С., Орлов С. А.* Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. III. Кетоны (часть 2) // *Пожаровзрывобезопасность*. — 2011. — Т. 20, № 7. — С. 8–13.
85. *Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Смирнов В. В.* Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. VII. Нитроалканы // *Пожаровзрывобезопасность*. — 2012. — Т. 21, № 12. — С. 22–24.
86. *Алексеев С. Г., Алексеев К. С., Животинская Л. О., Барбин Н. М.* Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. X. Сложные эфиры (часть 2) // *Пожаровзрывобезопасность*. — 2013. — Т. 22, № 5. — С. 9–19.
87. *Liu X., Liu Z.* Research progress on flash point prediction // *Journal of Chemical & Engineering Data*. — 2010. — Vol. 55, No. 9. — P. 2943–2950. doi: 10.1021/jc1003143.

Материал поступил в редакцию 12 ноября 2013 г.

English

FLASH POINT. PART IV. THE DESCRIPTORS METHOD

ALEXEEV S. G., Candidate of Chemistry Sciences, Associate Professor, Corresponding Member of WASCs, Senior Researcher of Science and Engineering Centre "Reliability and Safety of Large Systems" of Ural Branch of Russian Academy of Sciences (Studencheskaya St., 54a, Yekaterinburg, 620049, Russian Federation); Senior Researcher of Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia (Mira St., 22, Yekaterinburg, 620062, Russian Federation; e-mail address: Alexshome@mail.ru)

ALEXEEV K. S., Postgraduate Student of Science and Engineering Centre "Reliability and Safety of Large Systems" of Ural Branch of Russian Academy of Sciences (Studencheskaya St., 54a, Yekaterinburg, 620049, Russian Federation)

SMIRNOV V. V., Lecturer of Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia (Mira St., 22, Yekaterinburg, 620062, Russian Federation); Postgraduate Student of Science and Engineering Centre "Reliability and Safety of Large Systems" of Ural Branch of Russian Academy of Sciences (Studencheskaya St., 54a, Yekaterinburg, 620049, Russian Federation; e-mail address: s_vitaly2006@list.ru)

BARBIN N. M., Doctor of Technical Sciences, Head of Chemistry Department of Ural State Agrarian University (Karla Libknekhta St., 42, Yekaterinburg, 620075, Russian Federation); Senior Researcher of Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia (Mira St., 22, Yekaterinburg, 620062, Russian Federation; e-mail address: NMBarbin@mail.ru)

ABSTRACT

Survey of procedures of the descriptors method of forecasting of flash point of organic liquids is given. This method is conditionally subdivided on four types. The first type is based on the physico-chemical and fire-hazard indices of fluids. The indicator variables, reflecting presence or lack of any structural fragment or substituent, are used in the second type. The third type is built on the topological coefficients characterizing features of a molecular structure. Stereo-electronic or Quantum-chemical

performances, which are related to the space structure of a molecule and electronic parameters of atoms, are applied in the fourth type.

Keywords: flash point; calculation; forecast; descriptor.

REFERENCES

1. Alexeev S. G., Smirnov V. V., Barbin N. M. Temperatura vspyshki. Chast II. Raschet cherez davleniye nasyshchennogo para [Flash Point. Part II. Calculation via partial pressure]. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2012, vol. 21, no. 10, pp. 21–35.
2. Alexeev S. G., Smirnov V. V., Alexeev K. S., Barbin N. M. Temperatura vspyshki. Chast III. Raschet cherez temperaturu kipeniya [Flash Point. Part III. Calculation via a boiling temperature]. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2014, vol. 23, no. 3, pp. 30–43.
3. Boridko V. S. *Programmnyy kompleks dlya prognozirovaniya svoystv slozhnykh organicheskikh soyedineniy na osnove analiza neodnoznachnykh zavisimostey “struktura – svoystvo”*. Dis. kand. tekhn. nauk [Programm complex for forecasting of properties of the complex organic compounds on the basis of the analysis of ambiguous dependences “structure – property”. Cand. tech. sci. diss.]. Moscow, 2000, pp. 8–9.
4. Monakhov V. T. *Pokazateli pozharnoy opasnosti veshchestv* [Fire hazard indices of organic compounds]. Moscow, Khimiya Publ., 1972. 152 p.
5. Monakhov V. T. *Pokazateli pozharnoy opasnosti veshchestv i materialov. Analiz i predskazaniye. Gazy i zhidkosti* [Fire hazard indices of compounds and substances. Analysis and prediction. Gases and liquids]. Moscow, VNIPO Publ., 2007. 102 p.
6. Monakhov V. Klassifikatsiya legkovosplamenyayushchikhsya zhidkostey [Classification flammable liquids]. *Pozharnoye delo — Fire Action*, 1967, no. 2, pp. 25–26.
7. Evlanov S. F. Temperatura vspyshki v zakrytom tige i nizhniy temperaturnyy predel vosplamneniya zhidkostey [Closed-cup flash point and lower temperature limit of ignition of liquids]. *Bezopasnost truda v promyshlennosti — Safety of Work in the Industry*, 1991, no. 8, p. 40. Cited by [8].
8. Rowley J. *Flammability limits, flash points, and their consanguinity: critical analysis, experimental exploration, and prediction. PhD diss.* Brigham Young University, 2010. 261 p.
9. Shimy A. A. Calculating flammability characteristics of hydrocarbons and alcohols. *Fire Technology*, 1970, vol. 6, no 2, pp. 135–139. doi: 10.1007/BF02588900.
10. Vazhev V. V., Aldabergenov M. K., Vazheva N. V. Estimation of flash points and molecular masses of alkanes from their IR spectra. *Petroleum Chemistry*, 2006, vol. 46, no. 2, pp. 136–139. doi: 10.1134/S0965544106020125.
11. Smirnov V. V., Alexeev S. G., Barbin N. M., Kalach A. V. Svyaz pokazateley pozharnoy opasnosti s khimicheskim stroyeniyem. XI. Galogenalkany [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. XI. Haloalkanes]. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2013, vol. 22, no. 4, pp. 13–21.
12. Alexeev S. G., Barbin N. M., Alexeev K. S., Orlov S. A. Svyaz pokazateley pozharnoy opasnosti s khimicheskim stroyeniyem. I. Alkanoly [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. I. Alcohols]. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2010, vol. 19, no. 5, pp. 23–30.
13. Alexeev S. G., Barbin N. M., Alexeev K. S., Orlov S. A. Svyaz pokazateley pozharnoy opasnosti s khimicheskim stroyeniyem. II. Ketony (chast 1) [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. II. Ketones (part 1)]. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2011, vol. 20, no. 6, pp. 8–15.
14. Alexeev K. S., Barbin N. M., Alexeev S. G. Svyaz pokazateley pozharnoy opasnosti s khimicheskim stroyeniyem. VI. Aldegidy [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. VI. Aldehydes]. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2012, vol. 21, no. 9, pp. 29–37.
15. Agafonov I. A., Garkushin I. K., Lyustritskaya D. V., Snopov S. G. Analiz i prognozirovaniye pozharoopasnykh svoystv individualnykh *n*-alkanov [The analysis and forecasting of fire-dangerous properties of individual *n*-alkanes]. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2009, vol. 18, no. 2, pp. 16–19.
16. Alexeev S. G., Barbin N. M., Alexeev K. S., Orlov S. A. Svyaz pokazateley pozharnoy opasnosti s khimicheskim stroyeniyem. IV. Prostyye efiry [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. IV. Ethers]. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2011, vol. 20, no. 9, pp. 9–16.

17. Alexeev K. S., Barbin N. M., Alexeev S. G. Svyaz pokazateley pozharnoy opasnosti s khimicheskim stroeniyem. V. Karbovoyye kisloty [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. V. Carboxylic acids]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2012, vol. 21, no. 7, pp. 35–46.
18. Alexeev S. G., Alexeev K. S., Barbin N. M. Svyaz pokazateley pozharnoy opasnosti s khimicheskim stroeniyem. VIII. Slozhnyye efiry (chast 1) [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. VIII. Esters (part 1)]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2013, vol. 22, no. 1, pp. 31–57.
19. Smirnov V. V., Alexeev S. G., Barbin N. M. Svyaz pokazateley pozharnoy opasnosti s khimicheskim stroeniyem. IX. Khlorkany [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. IX. Chloroalkanes]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2013, vol. 22, no. 4, pp. 13–21.
20. Keshavarz M. H., Ghanbarzadeh M. Simple method for reliable predicting flash points of unsaturated hydrocarbons. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, vol. 193, pp. 335–341. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.07.044.
21. Keshavarz M. H. Estimation of flash points of saturated and unsaturated hydrocarbons. *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*, 2012, vol. 19, pp. 269–278.
22. Xu W. Estimation of three group parameters for correlating basic physical properties of organic compounds. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China) / Hua Gong Xue Bao*, 1992, vol. 43, no. 2, pp. 222–229.
23. Wang K., Du Z., Wang J. A new method for predicting the flash points of organic compounds from the information of molecular component. *Bulletin of Science and Technology (China)*, 2002, vol. 18, no. 3, pp. 235–239. Cited by [87].
24. Petrov A. V., Batov D. V., Mochalova T. A. Primeneniye additivno-grupпового metoda dlya rascheta kharakteristik goreniya ketonov [Using of additive group method for calculating the flash point of ketones]. *Vestnik Ivanovskogo instituta GPS MChS Rossii — Bulletin of Ivanovo Institute of Fire Service of Emercom of Russia*, 2008, no. 1, pp. 46–49.
25. Batov D. V., Mochalova T. A., Petrov A. V. Opisaniye i prognozirovaniye temperatury vspyshki slozhnykh efirov v ramkakh additivno-grupпового metoda [Description and prediction of flash temperature of esters within the limits of additive-group method]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2010, vol. 19, no. 2, pp. 15–18.
26. Batov D. V., Mochalova T. A., Petrov A. V. Ispolzovaniye additivno-grupпового metoda dlya rascheta temperatury vspyshki spirtov, ketonov i slozhnykh efirov [Using of additive group method for calculating the flash point of alcohols, ketones and esters]. *Vestnik Ivanovskogo instituta GPS MChS Rossii — Bulletin of Ivanovo Institute of Fire Service of Emercom of Russia*, 2010, no. 1 (9). Available at: <http://www.edu-fire37.ru/contact/vestnik/> (Accessed 20 January 2013).
27. Batov D. V., Mochalova T. A., Petrov A. V. Additive group techniques for calculating the flash point of alcohols, ketones and esters. *Journal of Applied Chemistry*, 2011, vol. 84, no. 1, pp. 54–59. doi: 10.1134/S1070427211010095.
28. Batov D. V. *Termokhimiya rastvorov organicheskikh neelektrolitov v smeshannykh rastvoritelyakh*. Dis. dokt. khim. nauk [Thermochemistry of solutions of organic non-electrolytes in mixed solvents. Dr. chem. sci. diss.]. Ivanovo, 2002. 317 p.
29. Carroll F. A., Lin C.-Y., Quina F. H. Simple method to evaluate and to predict flash points of organic compounds. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, vol. 50, no. 8, pp. 4796–4800. doi: 10.1021/ie1021283.
30. Carroll F. A., Lin C.-Y., Quina F. H. Calculating flash point numbers from molecular structure: an improved method for predicting the flash points of acyclic alkanes. *Fuels*, 2010, vol. 24, no. 1, pp. 392–394. doi: 10.1021/ef900883u.
31. Carroll F. A., Lin C.-Y., Quina F. H. Improved prediction of hydrocarbon flash points from boiling point data. *Energy Fuels*, 2010, vol. 24, no. 9, pp. 4854–4856. doi: 10.1021/ef1005836.
32. Godinho J. M., Carroll F. A., Quina F. H. A simple method to evaluate, correlate and predict boiling and flash points of alkynes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2012, vol. 23, no. 10, pp. 1895–1899. doi: 10.1590/S0103-50532012005000064.
33. Godinho J. M., Lin C.-Y., Carroll F. A., Quina F. H. Group contribution method to predict boiling points and flash points of alkylbenzenes. *Energy Fuels*, 2011, vol. 25, no. 11, pp. 4972–4976. doi: 10.1021/ef201121b.
34. Carroll F. A., Gordino J. M., Quina F. H. Development of a simple method to predict boiling points and flash points of acyclic alkenes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, vol. 50, no. 24, pp. 14221–14225. doi: 10.1021/ie201241e.

35. Palatinus J. A., Sams C. M., Beeston C. M., Carroll F. A., Argenton A. B., Quina F. H. Kinney revisited: an improved group contribution method for the prediction of boiling points of acyclic alkanes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, vol. 45, no. 20, pp. 6860–6863. doi: 10.1021/ie0604425.
36. Stefanis E., Constantinou L., Panayiotou C. A group-contribution method for predicting pure component properties of biochemical and safety interest. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, vol. 43, no. 19, pp. 6253–6261. doi: 10.1021/ie0497184.
37. Rowley J. R., Rowley R. L., Wilding W. V. Estimation of the flash point of pure organic chemicals from structural contributions. *Process Safety Progress*, 2010, vol. 29, no. 4, pp. 353–358. doi: 10.1002/prs.10401.
38. Albahri T. A. Flammability characteristics of pure hydrocarbons. *Chemical Engineering Science*, 2003, vol. 58, no. 16, pp. 3629–3641. doi: 10.1016/S0009-2509(03)00251-3.
39. Wu Y.-S. *Predictive model of flash point for pure organic substances. Master thesis*. National Central University (China), 2005. 36 p.
40. Keshavarz M. H., Motamedoshariati H., Ghanbarzadeh M. A reliable simple method for prediction of the flash points of saturated hydrocarbons in order to improve their safety. *Chemistry: Bulgarian Journal of Science Education*, 2011, vol. 20, no. 6, pp. 58–75.
41. Fayet G., Rotricia P., Prana V., Adamo C. Prediction of physico-chemical properties for reach based on QSPR models. *Chemical Engineering Transactions*, 2013, vol. 31, pp. 925–930. doi: 10.3303/CET1331155.
42. Mathieu D. Flash points of organosilicon compounds: how data for alkanes combined with custom additive fragments can expedite the development of predictive models. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, vol. 51, no. 43, pp. 14309–14315. doi: 10.1021/ie301800s.
43. Mathieu D. Inductive modeling of physico-chemical properties: flash point of alkanes. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, vol. 179, no. 1–3, pp. 1161–1164. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.03.081.
44. Lee C. J., Ko J. W., Lee G. Flash point prediction of organic compounds using a group contribution and support vector machine. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2012, vol. 29, no. 2, pp. 145–153. doi: 10.1007/s11814-011-0164-8.
45. Lee C. J., Lee G., So W., Yoon E. S. A new estimation algorithm of physical properties based on a group contribution and support vector machine. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2008, vol. 25, no. 3, pp. 568–574. doi: 10.1007/s11814-008-0096-0.
46. Baskin I. I. *Modelirovaniye svoystv khimicheskikh soyedineniy s ispolzovaniyem iskusstvennykh neyronnykh setey i fragmentnykh deskriptorov. Dis. dokt. fiz.-mat. nauk* [Modeling of properties of chemical compounds with using of artificial neural networks and fragmental descriptors. Dr. phys. and math. sci. diss.]. Moscow, 2009, pp. 176–180.
47. Zhokhova N. I., Baskin I. I., Palyulin V. A., Zefirov A. N., Zefirov N. S. Fragmental descriptors in QSPR: flash point calculations. *Russian Chemical Bulletin*, 2003, vol. 52, no. 9, pp. 1885–1892. doi: 10.1023/B:RUCB.0000009629.38661.4c.
48. Pan Y., Jiang J., Wang Z. Prediction of the flash points of alkanes by group bond contribution method using artificial neural networks. *Frontiers of Chemical Engineering in China*, 2007, vol. 1, no. 4, pp. 390–394. doi: 10.1007/s11705-007-0071-z.
49. Gharagheizi F., Alamdari R. F., Angaji M. T. A new neural network-group contribution method for estimation of flash point temperature of pure components. *Energy and Fuels*, 2008, vol. 22, no. 3, pp. 1628–1635. doi: 10.1021/ef700753t.
50. Bagheri M., Bagheri M., Heidari F., Fazeli A. Nonlinear molecular based modeling of the flash point for application in inherently safer design. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2012, vol. 25, no. 1, pp. 40–51. doi: 10.1016/j.jlp.2011.06.025.
51. Nelson S. D., Seybold P. G. Molecular structure-property relationships for alkenes. *Journal of Molecular Graphics and Modeling*, 2001, vol. 20, no. 1, pp. 36–53. doi: 10.1016/s1093-3263(01)00099-7.
52. Pan Y., Jiang J., Ding X., Wang R., Jiang J. Prediction of Flammability characteristics of pure hydrocarbons from molecular structures. *AIChE Journal*, 2010, vol. 56, no. 3, pp. 690–701. doi: 10.1002/aic.12007.
53. Murugan R., Grendze M. P., Toomey J. E., Katritzky A. R., Karelson M., Lobanov V., Rachwal P. Predicting physical-properties from molecular structure. *Chemtech*, 1994, vol. 24, no. 6, pp. 17–23. doi: 10.1002/chin.199444268.
54. Pan Y., Jiang J., Wang R., Zhu X., Zhang Y. A novel method for predicting the flash points of organosilicon compounds from molecular structures. *Fire and Materials*, 2013, vol. 37, no. 2, pp. 130–139. doi: 10.1002/fam.2118.

55. Bagheri M., Borhani T. N. G., Zahedi G. Estimation of flash point and autoignition temperature of organic sulfur chemicals. *Energy Conversion and Management*, 2012, vol. 58, pp. 185–196. doi: 10.1016/j.encon-man.2012.01.014.
56. Chen C.-C., Liaw H.-J., Tsai Y.-J. Prediction of flash point of organosilicon compounds using quantitative structure property relationship approach. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, vol. 49, no. 24, pp. 12702–12708. doi: 10.1021/ie101381b.
57. Khajeh A., Modarress H. Quantitative structure-property relationship for flash points of alcohols. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, vol. 50, no. 19, pp. 11337–11342. doi: 10.1021/ie2004708.
58. Kalach A. V., Kartashova T. V., Sorokina Yu. N., Obliyenko M. V. Prognozirovaniye pozharoopasnykh svoystv organicheskikh soyedineniy s primeneniym deskriptorov [Prediction of fire hazardous properties of organic compounds using descriptors]. *Pozharnaya bezopasnost — Fire Safety*, 2013, no. 1, pp. 70–73.
59. Kalach A. V., Sorokina Yu. N., Kartashova T. V., Spichkin Yu. V. Otsenka pozharoopasnykh svoystv organicheskikh soyedineniy s primeneniym deskriptorov [Evaluation of the fire hazards properties of organic compounds by using descriptors]. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2013, vol. 22, no. 2, pp. 18–22.
60. Kalach A. V., Kartashova T. V., Sorokina Yu. N. Primeneniye deskriptorov pri prognozirovanii pozharoopasnykh svoystv farmatsevticheskikh preparatov [Application of descriptors for prediction of fire hazard properties of pharmaceutical preparations]. *Pozharnaya bezopasnost — Fire Safety*, 2013, no. 3, pp. 105–108.
61. Sorokina Yu. N., Kartashova T. V., Kalach A. V., Obliyenko M. V. Prognozirovaniye pozharoopasnykh svoystv farmatsevticheskikh preparatov [Prediction of fire hazardous properties of pharmaceutical preparations]. *Vestnik Voronezhskogo instituta GPMChS Rossii — Bulletin of Voronezh Institute of Fire Service of Emercom of Russia*, 2012, no. 3, pp. 18–20.
62. Kalach A. V., Kartashova T. V., Sorokina Yu. N., Obliyenko M. V. Prognozirovaniye pozharoopasnykh svoystv organicheskikh soyedineniy s primeneniym deskriptorov [Prediction of fire hazardous properties of organic compounds by using descriptors]. *Vestnik Voronezhskogo instituta GPMChS Rossii — Bulletin of Voronezh Institute of Fire Service of Emercom of Russia*, 2012, no. 3, pp. 20–22.
63. Kalach A. V., Sorokina Yu. N., Kartashova T. V., Spichkin Yu. V. Primeneniye metoda rascheta deskriptorov pri prognozirovanii temperatury vspyshki organicheskikh soyedineniy [Application of the method of calculation of descriptors in predicting the flash point of organic compounds]. *Nauchnyy vestnik Voronezhskogo GASU. Stroitelstvo i arkhitektura — Scientific Herald of the Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering. Construction and Architecture*, 2012, no. 4 (28), pp. 136–141.
64. Khajeh A., Modarress H. QSPR prediction of flash point of esters by means of GFA and ANFIS. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, vol. 179, no. 1–3, pp. 715–720. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.03.060.
65. Chiorboli C., Gramatica P., Piazza R., Pino A., Todeshini R. 3D-modelling and prediction by WHIM descriptors. Part 7. Physico-chemical properties of haloaromatics. Comparison between WHIM and topological descriptors. *SAR and QSAR in Environmental Research*, 1997, vol. 7, no. 1–4, pp. 133–150. doi: 10.1080/10629369708039128.
66. Andersson P. M., Sjöström M., Wold S., Lundstedt T. Comparison between physicochemical and calculated molecular descriptors. *Journal of Chemometrics*, 2000, vol. 14, no. 5–6, pp. 629–642. doi: 10.1002/1099-128X(200009/12)14:5/6<629::AID-CEM606>3.0.CO;2-M.
67. Pogliani L. Model of twelve properties of a set of organic solvents with graph-theoretical and/or experimental parameters. *Journal of Computational Chemistry*, 2010, vol. 31, no. 2, pp. 295–307. doi: 10.1002/jcc.21319.
68. Lazzús J. A. Prediction of flash point temperature of organic compounds using a hybrid method of group contribution + neural network + particle swarm optimization. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2010, vol. 18, no. 5, pp. 817–823. doi: 10.1016/S1004-9541(09)60133-6.
69. Lazzús J. A. Neural network-particle swarm modeling to predict thermal properties. *Mathematical and Computer Modelling*, 2013, vol. 57, no. 9–10, pp. 2408–2418. doi: 10.1016/j.mcm.2012.01.003.
70. Patel S. J. Integrating safety issues in optimizing solvent selection and process design. PhD diss. Texas A&M University, 2010. 145 p.
71. Patel S. J., Ng D., Mannan M. S. QSPR flash point prediction of solvents using topological indices for application in computer aided molecular design. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, vol. 49, no. 17, pp. 7378–7387. doi: 10.1021/ie9000794.

72. Patel S. J., Ng D., Mannan M. S. QSPR flash point prediction of solvents using topological indices for application in computer aided molecular design. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, vol. 49, no. 17, pp. 8282–8287. doi: 10.1021/ie101378h.
73. Pan Y., Jiang J., Wang R., Cao H., Zhao J. Quantitative structure-property relationship studies for predicting flash points of organic compounds using support vector machines. *QSAR & Combinatorial Science*, 2008, vol. 27, no. 8, pp. 1013–1019. doi: 10.1002/qsar.200810009.
74. Patel S. J., Ng D., Mannan M. S. QSPR flash point prediction of solvents using topological indices for application in computer aided molecular design. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, vol. 48, no. 15, pp. 8282–8287. doi: 10.1021/ie101378h.
75. Patel S. J., Ng D., Mannan M. S. QSPR flash point prediction of solvents using topological indices for application in computer aided molecular design. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, vol. 48, no. 15, pp. 7378–7387. doi: 10.1021/ie9000794.
76. Perederin Yu. V. Mnogofaktornyy analiz i prognoz svoystv organicheskikh soyedineniy [The multifactor analysis and the forecast of properties of organic compounds]. *Polzunovskiy vestnik — The Polzunov's bulletin*, 2008, no. 3, pp. 61–62.
77. Perederin Yu. V. *Prognozirovaniye svoystv vysokoenergeticheskikh kompozitov s ispolzovaniyem informatsionnykh tekhnologiy. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Forecasting of properties of high-energy composites with use of information technology. Cand. tech. sci. diss. thesis]. Biysk, 2013. 19 p.
78. Tetteh J., Suzuki T., Metcalfe E., Howells S. Quantitative structure-property relationships for the estimation of boiling point and flash point using a radial basis function neural network. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 1999, vol. 39, no. 3, pp. 491–507. doi: 10.1021/ci980026y.
79. Astray G., Gálvez J. F., Mejuto J. C., Moldes O. A., Montoya I. Esters flash point prediction using artificial neural networks. *Journal of Computational Chemistry*, 2013, vol. 34, no. 5, pp. 355–359. doi: 10.1002/jcc.23139.
80. Pan Y., Jiang J., Wang Z. Quantitative structure-property relationship studies for predicting flash points of alkanes using group bond contribution method with back-propagation neural network. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, vol. 147, no. 1–2, pp. 424–430. doi: 10.1016/j.jhaz-mat.2007.01.025.
81. Hoesterey B. L., Meuzelaar H. L. C., Pugmire R. J. Investigation of structure/property relationships of selected C5–C10 hydrocarbons using canonical correlation analysis of multisource data. *Energy Fuels*, 1989, vol. 3, no. 6, pp. 730–734. doi: 10.1021/ef00018a013.
82. Korol'chenko Ya. A., Bobkov A. S., Zhuravlev V. S., Lant'ykhova L. V. Calculating the flash point of inflammable liquids. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 1969, vol. 5, no. 8, pp. 556–558. doi: 10.1007/BF00727794.
83. Shebeko Yu. N., Ivanov A. V., Korol'chenko A. Ya., Alekhina E. N., Barmakova A. A., Tereshina N. A. *Instruktsiya po raschetu temperatury vspyshki i vosplamneniya goryuchikh zhidkostey № 4r-82* [Manual no. 4r-82. Calculation of flash and fire points for combustion liquids]. Moscow, VNIPO Publ., 1983. 36 p.
84. Alexeev S. G., Barbin N. M., Alexeev K. S., Orlov S. A. Svyaz pokazateley pozharной opasnosti s khimicheskim stroeniym. III. Ketony (chast 2) [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. III. Ketones (part 2)]. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2011, vol. 20, no. 7, pp. 8–13.
85. Alexeev S. G., Barbin N. M., Smirnov V. V. Svyaz pokazateley pozharной opasnosti s khimicheskim stroeniym. VII. Nitroalkany [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. VII. Nitroalkanes]. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2012, vol. 21, no. 12, pp. 22–24.
86. Alexeev S. G., Alexeev K. S., Zhivotinskaya L. O., Barbin N. M. Svyaz pokazateley pozharной opasnosti s khimicheskim stroeniym. X. Slozhnyye efiry (chast 2) [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. X. Esters (part 2)]. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2013, vol. 22, no. 5, pp. 9–19.
87. Liu X., Liu Z. Research progress on flash point prediction. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010, vol. 55, no. 9, pp. 2943–2950. doi: 10.1021/je1003143.