

Д. С. КОРОЛЕВ, преподаватель кафедры пожарной безопасности технологических процессов, Воронежский институт ГПС МЧС России (Россия, 394052, г. Воронеж, ул. Краснознаменная, 231; e-mail: otrid@rambler.ru)

А. В. КАЛАЧ, д-р хим. наук, профессор, заместитель начальника по научной работе, Воронежский институт ГПС МЧС России (Россия, 394052, г. Воронеж, ул. Краснознаменная, 231; e-mail: a_kalach@mail.ru)

Д. В. КАРГАШИЛОВ, канд. техн. наук, начальник кафедры пожарной безопасности технологических процессов, Воронежский институт ГПС МЧС России (Россия, 394052, г. Воронеж, ул. Краснознаменная, 231)

УДК 614.841.12

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ВСПЫШКИ С ПОМОЩЬЮ НЕЙРОПАКЕТА КДС 1.0 НА ПРИМЕРЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ МАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Предложен нейропакет КДС 1.0. Рассмотрен процесс прогнозирования температуры вспышки сложных эфиров масляной кислоты методом, основанным на использовании молекулярных дескрипторов и искусственных нейронных сетей. Проводили верификацию данных, основываясь на некоторых справочных данных. Установлено, что полученные по данному методу результаты дают незначительную относительную погрешность по сравнению со справочными данными, которая не превышает 8 %. Показано, что данный метод позволяет с удовлетворительной точностью оценить пожароопасные свойства органических соединений.

Ключевые слова: прогнозирование; эфиры; температура вспышки; дескрипторы; нейронные сети.

DOI: 10.18322/PVB.2016.25.03.21-26

Рост масштабов производства, изменение технологий, выпуск новых веществ и материалов, в конечном счете, приводит к повышению пожарной опасности технологических линий, аппаратов и оборудования, а также хранилищ и складов готовой продукции. Это связано прежде всего с тем, что производственное оборудование и аппараты технологических установок размещаются на небольшом расстоянии друг от друга. Кроме того, в процессе производства перерабатывается большое количество горючих и легковоспламеняющихся жидкостей, которые, как правило, подвергаются воздействию высоких давлений и температур.

Например, сложные эфиры применяются практически во всех отраслях промышленности. Они входят в состав различных растворителей, лакокрасочных материалов, продуктов парфюмерной промышленности. Мировое производство сложных эфиров составляет порядка нескольких десятков миллионов тонн в год [1]. Кроме того, на рынке появляются все новые соединения. В связи с этим проблема разработки мероприятий, направленных на обеспечение пожарной безопасности объекта защиты, не теряет своей актуальности [2]. Сложившуюся проблему позволит решить разработка универсального метода прогнозирования пожароопасных свойств веществ.

Для решения поставленной задачи предлагается использовать метод прогнозирования пожароопасных свойств веществ на основе молекулярных дескрипторов и искусственных нейронных сетей. Ранее этот метод уже применялся нами [3–6] и успешно себя зарекомендовал. При прогнозировании пожароопасных свойств веществ этим методом не требуется существенных временных и материальных затрат [7].

О молекулярных дескрипторах как эмпирической закономерности изменения свойств веществ с изменением структуры было известно еще в середине XIX века. Она рассматривалась русским ученым Д. И. Менделеевым как взаимосвязь *строение – свойство*.

Молекулярные дескрипторы — это финальный результат логических и математических процедур, которые трансформируют химическую информацию, закодированную в рамках символического представления молекулы, в полезное число или результат какого-либо стандартизированного эксперимента. На рис. 1 представлена классификация основных молекулярных дескрипторов, применяемых в прогнозировании пожароопасных свойств соединений.

Искусственные нейронные сети — это одно из научных направлений исследований в области ис-

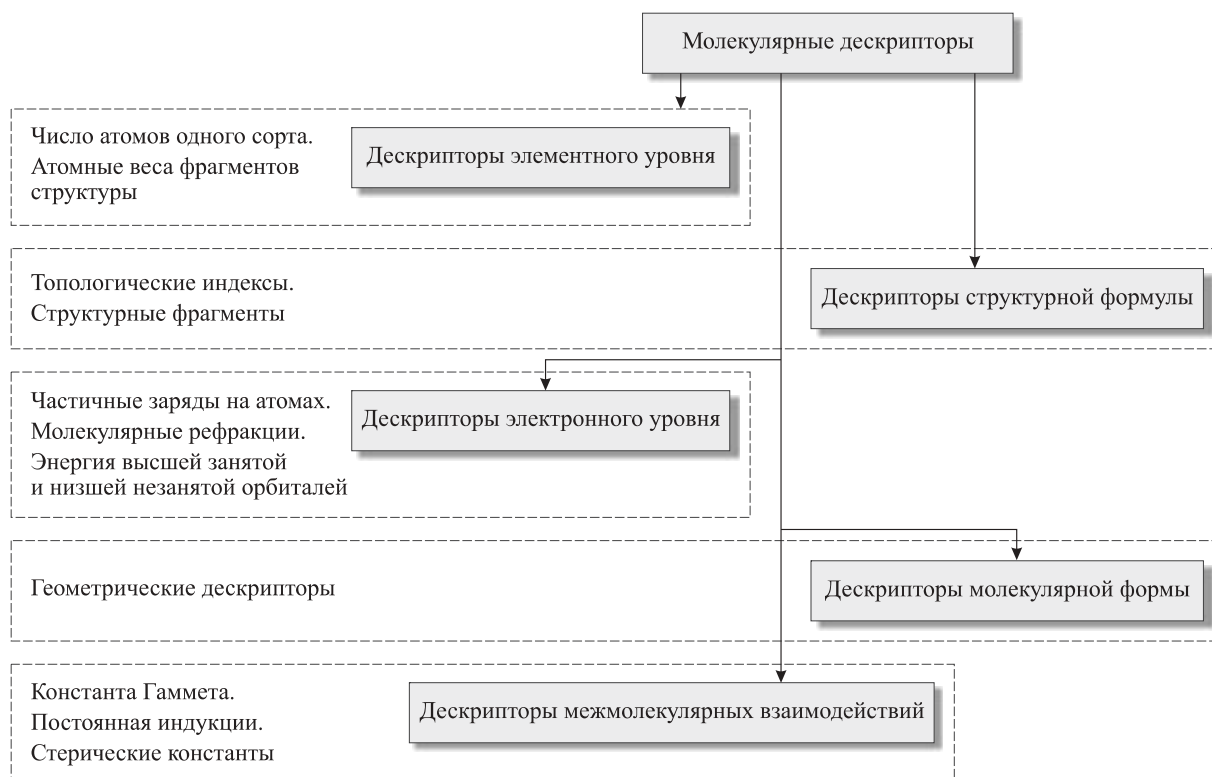


Рис. 1. Классификация основных молекулярных дескрипторов

кусственного интеллекта, которые нашли широкое применение в различных отраслях.

Прогнозирование будем осуществлять при помощи разработанного нами нейропакета КДС 1.0. Программа “Нейропакет КДС 1.0” позволяет:

- 1) загружать и просматривать базы данных, содержащие структуры химических соединений и их свойства;

- 2) осуществлять корреляцию вводимых данных;
- 3) статистически оценивать полученные модели;
- 4) использовать полученные нейросетевые модели для прогнозирования свойств веществ без проведения сложного эксперимента.

Для описания строения молекул исследуемых соединений применяют дескрипторы структурной формулы — топологические индексы (Винера W ,

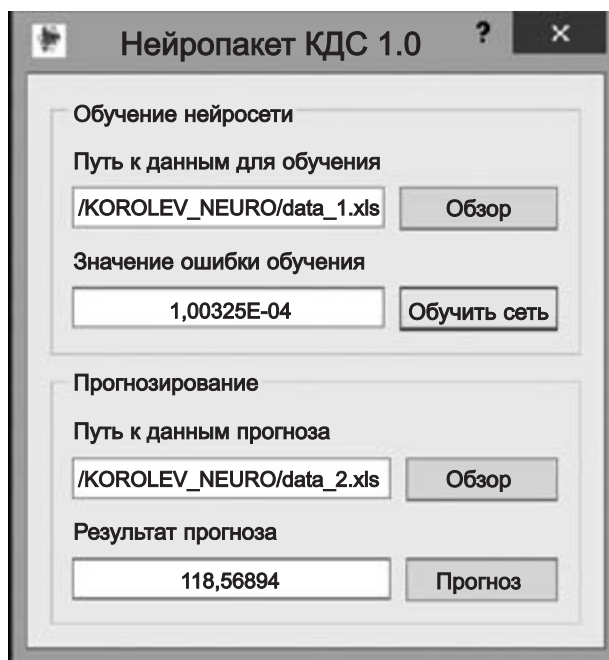
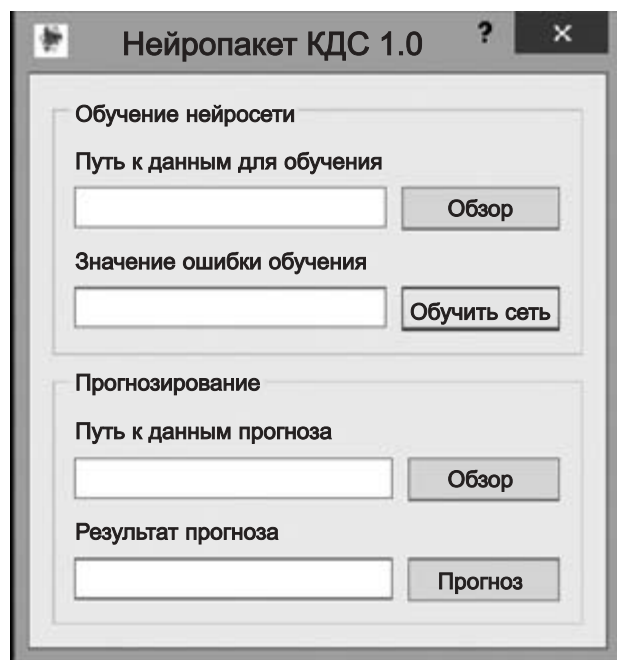


Рис. 2. Главное окно программы “Нейропакет КДС 1.0”

Таблица 1. Дескрипторы исследуемых сложных эфиров масляной кислоты

| Дескриптор | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Число атомов | 11 | 10 | 12 | 13 | 16 | 8 | 6 | 14 | 9 |
| Число атомов С | 9 | 8 | 10 | 11 | 14 | 6 | 4 | 12 | 7 |
| Относительное число атомов С | 0,81 | 0,8 | 0,83 | 0,84 | 0,87 | 0,75 | 0,67 | 0,86 | 0,78 |
| Число атомов О | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Относительное число атомов О | 0,18 | 0,2 | 0,16 | 0,15 | 0,12 | 0,25 | 0,33 | 0,14 | 0,22 |
| Количество связей | 10 | 9 | 11 | 12 | 15 | 7 | 5 | 13 | 8 |
| Количество одиночных связей | 9 | 8 | 10 | 11 | 14 | 6 | 4 | 12 | 7 |
| Относительное число одиночных связей | 0,9 | 0,88 | 0,9 | 0,91 | 0,93 | 0,85 | 0,8 | 0,92 | 0,88 |
| Число двойных связей | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Относительное число двойных связей | 0,1 | 0,111 | 0,09 | 0,08 | 0,06 | 0,14 | 0,2 | 0,08 | 0,13 |
| Молекулярный вес | 140,09 | 128,8 | 152,1 | 164,11 | 200,15 | 104,06 | 80,04 | 176,13 | 116,08 |
| Относительный молекулярный вес | 12,73 | 12,8 | 12,67 | 12,62 | 12,5 | 13 | 13,34 | 12,58 | 12,9 |
| Гравитационный индекс связей | 896,4 | 816,4 | 977,89 | 1059,5 | 1305,3 | 651,67 | 486,74 | 1191,9 | 734,93 |
| Гравитационный индекс пар | 1505,2 | 1401,5 | 1649,9 | 1794,6 | 2230,9 | 1065 | 745,49 | 2027,8 | 1254,7 |
| Индекс Винера | 202 | 150 | 265 | 340 | 647 | 75 | 31 | 428 | 108 |
| Индекс Рандича (0-го порядка) | 58,5 | 7,82 | 9,23 | 9,94 | 12,06 | 6,4 | 4,99 | 10,65 | 7,11 |
| Индекс Рандича (1-го порядка) | 5,3 | 4,08 | 5,8 | 6,30 | 7,8 | 3,8 | 2,81 | 6,81 | 4,31 |
| Индекс Рандича (2-го порядка) | 3,74 | 3,38 | 4,09 | 4,45 | 5,51 | 2,68 | 1,92 | 4,8 | 3,04 |
| Индекс Рандича (3-го порядка) | 2,33 | 2,08 | 2,58 | 2,82 | 3,58 | 1,56 | 1,39 | 3,08 | 1,83 |
| Индекс Киер-Хола (0-го порядка) | 5,316 | 4,81 | 5,81 | 6,31 | 7,81 | 3,81 | 2,82 | 6,82 | 4,32 |
| Индекс Киер-Хола (1-го порядка) | 2,36 | 2,11 | 2,61 | 2,86 | 3,61 | 1,61 | 1,11 | 3,11 | 1,86 |
| Индекс Киер-Хола (2-го порядка) | 1,11 | 0,99 | 1,24 | 1,36 | 1,74 | 0,74 | 0,51 | 1,49 | 0,87 |
| Индекс Киер-Хола (3-го порядка) | 0,48 | 0,42 | 0,54 | 0,6 | 0,79 | 0,3 | 6 | 0,67 | 0,36 |
| Индекс формы Киера (1-го порядка) | 10,6 | 9,63 | 11,63 | 12,63 | 15,63 | 7,63 | 4 | 13,63 | 8,63 |
| Индекс формы Киера (2-го порядка) | 7,73 | 6,74 | 8,72 | 9,71 | 12,69 | 4,78 | 0,67 | 10,71 | 5,76 |

Таблица 2. Результаты прогнозирования температуры вспышки сложных эфиров

| № п/п | Исследуемое вещество | Температура вспышки, °С | | Погрешность | |
|-------|----------------------|----------------------------|---------|----------------|------------------|
| | | Справочные данные [11, 12] | Прогноз | абсолютная, °С | относительная, % |
| 1 | Гексилбутират | 178 | 180 | 2 | 1,1 |
| 2 | Бутилбутират | – | 154 | – | – |
| 3 | Метилбутират | – | 139 | – | – |
| 4 | Амилбутират | – | 120 | – | – |
| 5 | Гептилбутират | 100 | 99 | 1 | 1 |
| 6 | Децилбутират | 120 | 129 | 9 | 7,5 |
| 7 | Изобутилбутират | 50 | 53 | 3 | 6 |
| 8 | Пропилбутират | – | 79 | – | – |
| 9 | Изопропилбутират | – | 62 | – | – |
| 10 | Изоамилбутират | – | 55 | – | – |
| 11 | Этилбутират | – | 118 | – | – |

Рандича χ) и геометрические дескрипторы — площадь поверхности молекулы S , гравитационные индексы G_1 (все связи) и G_2 (все пары). Указанные дескрипторы выбираются на основе сопоставления закономерностей изменения температуры вспышки в зависимости от строения молекул вещества [8–10].

Главное окно программы и этапы работы представлены на рис. 2.

В настоящей работе в качестве объектов исследования выбран класс сложных эфиров масляной кислоты. Выбор данных веществ для анализа обусловлен широким спектром их применения и отсутствием их физико-химических свойств в справочной литературе. Из-за отсутствия возможности привести все дескрипторы 11 исследуемых веществ, в табл. 1 представлена только часть из них.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, с увеличением длины углеводородного радикала соединения наблюдается возрастание гравитационных индексов, индексов Винера и Рандича.

Таким образом, осуществляли прогнозирование температуры вспышки исследуемых сложных эфи-

ров масляной кислоты. В табл. 2 представлены полученные результаты и для сравнения справочные данные [11, 12].

При сравнении полученных результатов с некоторыми справочными данными видно, что средняя относительная погрешность не превышает 3,9 %.

Известно, что на величину топологического индекса Винера W существенно влияет длина молекулы, наличие в ее структуре разветвлений, а также природа заместителей. Аналогичная зависимость характерна и для геометрических индексов G_1 , G_2 и площади поверхности молекулы S . Индекс Винера и площадь поверхности молекулы возрастают при увеличении числа атомов углерода в цепи.

Метод прогнозирования на основе молекулярных дескрипторов и искусственных нейронных сетей позволяет с удовлетворительной точностью оценить показатели пожароопасных свойств веществ органических соединений и в отличие от стандартных расчетных методов не требует использования других экспериментальных данных (температуры кипения, давления насыщенного пара).

Кроме того, полученные результаты дадут возможность значительно расширить базу данных по горючей нагрузке, представленную в нормативной и справочной литературе, а также будут способствовать оперативному расчету категории помещения по пожарной и взрывопожарной опасности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пустовалова Л. М. Органическая химия. — Ростов : Феникс, 2003. — 320 с.
2. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности : Федер. закон от 22.07.08 № 123-ФЗ // Собр. законодательства РФ. — 2008. — № 30 (ч. I), ст. 3579.
3. Королев Д. С., Калач А. В. Категорирование помещений на основе дескрипторов и метода нейронных сетей // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. — 2015. — № 5. — С. 210–213.
4. Королев Д. С., Калач А. В., Каргашилов Д. В., Сорокина Ю. Н. Прогнозирование основных показателей пожаровзрывоопасности органических соединений с помощью дескрипторов и искусственных нейронных сетей, используемых в расчете пожарного риска // Пожаровзрывобезопасность. — 2015. — Т. 24, № 9. — С. 32–38. DOI: 10.18322/PVB.2015.24.09.32-38.
5. Королев Д. С., Калач А. В., Рудаков О. Б. Прогнозирование пожароопасных свойств веществ // Безопасность в техносфере. — Т. 4, № 5. — С. 3–6. DOI: 10.12737/16957.
6. 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.
7. ГОСТ 12.1.044–89*. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. — Введ. 01.01.1991. — М. : Стандартинформ, 2006. — 100 с.
8. Ngoc Lan Mai, Yoon-Mo Koo. Quantitative prediction of lipase reaction in ionic liquids by QSAR using COSMO-RS molecular descriptors // Biochemical Engineering Journal. — 2014. — Vol. 87. — P. 33–40. DOI: 10.1016/j.bej.2014.03.010.
9. Varnek A., Fourches D., Hoonakker F., Solov'ev V. P. Substructural fragments: an universal language to encode reactions, molecular and supramolecular structures // Journal of Computer-Aided Molecular Design. — 2005. — Vol. 19, No. 9–10. — P. 693–703. DOI: 10.1007/s10822-005-9008-0.
10. Baskin I., Varnek A. Building a chemical space based on fragment descriptors // Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening. — 2008. — Vol. 11, No. 8. — P. 661–668. DOI: 10.2174/138620708785739907.
11. Корольченко А. Я., Корольченко Д. А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения : справочник: в 2 ч. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Пожнаука, 2004. — Ч. I. — 713 с.
12. Корольченко А. Я., Корольченко Д. А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения : справочник: в 2 ч. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Пожнаука, 2004. — Ч. II. — 774 с.

Материал поступил в редакцию 27 января 2016 г.

Для цитирования: Королев Д. С., Калач А. В., Каргашилов Д. В. Прогнозирование температуры вспышки с помощью нейрорепакета КДС 1.0 на примере сложных эфиров масляной кислоты // Пожаровзрывобезопасность. — 2016. — Т. 25, № 3. — С. 21–26. DOI: 10.18322/PVB.2016.25.03.21-26.

FORECASTING OF FLASH POINT BY MEANS OF KDS 1.0 NEUROPACKAGE ON THE EXAMPLE OF ESTERS OF OLEIC ACID

KOROLEV D. S., Lecturer of Fire Safety Technological Processes Department, Voronezh Institute of State Firefighting Service of Emercom of Russia (Krasnoznamennaya St., 231, Voronezh, 394052, Russian Federation; e-mail address: otrid@rambler.ru)

KALACH A. V., Doctor of Chemical Sciences, Professor, Deputy Head of the Institute for Research, Voronezh Institute of State Firefighting Service of Emercom of Russia (Krasnoznamennaya St., 231, Voronezh, 394052, Russian Federation; e-mail address: a_kalach@mail.ru)

KARGASHILOV D. V., Candidate of Technical Sciences, Head of Fire Safety Technological Processes Department, Voronezh Institute of State Firefighting Service of Emercom of Russia (Krasnoznamennaya St., 231, Voronezh, 394052, Russian Federation)

ABSTRACT

In article topical issue — lack of physical and chemical properties of the new synthesized substances is brought up. These properties will allow workers of supervising activity to develop systems of ensuring fire safety on objects of protection. Operability of such systems is reached by an exception of the combustible environment or a source of ignition.

On the example of esters of oleic acid which are used practically in all areas of the industry and are made according to help data in number of more than several tens millions tons per year, it was succeeded to predict flash point, one of the most important fire-dangerous indicators of properties of substance, by means of KDS 1.0 neuropackage developed by us. The Neyropaket KDS 1.0 program allows: to load and look through the databases containing structures of chemical compounds and their properties; to carry out correlation of the entered data; statistically to estimate the received models; to use the received neural network models for forecasting of properties of substances, without carrying out difficult experiment.

It's carried out verification of data based on some help data. Besides, flash point of esters of oleic acid data about which are absent in reference books was predicted. It gives the chance to make a start from the received values by development of systems of ensuring fire safety.

On the basis of knowledge of flash point it is possible to perform calculation of category of the room which is necessary for establishment of requirements of fire safety.

Such approach to forecasting of fire-dangerous property of substance is based on the description of structure of a molecule by means of molecular descriptors and establishment of quantitative correlations between the found values by means of artificial neural networks.

During research of flash point the artificial neural network allowing to predict values with a margin error, not exceeding 8 %, in comparison with help data was simulated.

Besides, the way of forecasting of fire-dangerous properties of substances based on use of molecular descriptors and artificial neural networks allows to draw a conclusion on possibility of application of such way for forecasting of other fire-dangerous properties of organic substances.

Keywords: forecasting; esters; flash point; descriptors; neural networks.

REFERENCES

1. Pustovalova L. M. *Organicheskaya khimiya* [Organic chemistry]. Rostov, Feniks Publ., 2003. 320 p.
2. Technical regulations for fire safety requirements. Federal Law on 22. 07. 2008 No. 123. *Sobraniye zakonodatelstva RF — Collection of Laws of the Russian Federation*, 2008, no. 30 (part I), art. 3579 (in Russian).
3. Korolev D. S., Kalach A. V. Kategorirovaniye pomeshcheniy na osnove deskriptorov i metoda neyronnykh setey [Categorization of areas based on the descriptors and neural networks method]. *Vestnik BGTU im. Shukhova — Bulletin of BSTU named after V. G. Shukhov*, 2015, no. 5, pp. 210–213.

4. Korolev D. S., Kalach A. V., Kargashilov D. V., Sorokina Yu. N. Prognozirovaniye osnovnykh pokazateley pozharovzryvoopasnosti organicheskikh soyedineniy s pomoshchyu deskriptorov i iskusstvennykh neyronnykh setey, ispolzuyemykh v raschete pozhnogo riska [Forecast of major indicators of fire and inflammation organic compounds using descriptors and artificial neural networks used in the evaluation of fire risk]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2015, vol. 24, no. 9, pp. 32–38. DOI: 10.18322/PVB.2015.24.09.32-38.
5. Korolev D. S., Kalach A. V., Rudakov O. B. Prognozirovaniye pozharoopasnykh svoystv veshchestv [Forecasting of fire-dangerous properties of substances]. *Bezopasnost v tekhnosfere — Safety in Technosphere*, 2015, vol. 4, no. 5, pp. 3–6. DOI: 10.12737/16957.
6. Kalach A. V., Kartashova T. V., Sorokina Yu. N., Oblienko M. V. Prognozirovaniye pozharoopasnykh svoystv organicheskikh soyedineniy s primeneniym deskriptorov [Prediction of fire hazardous properties of organic compounds using descriptors]. *Pozhnaya bezopasnost — Fire Safety*, 2013, no. 1, pp. 70–73.
7. 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, Standartinform Publ., 2006. 100 p. (in Russian).
8. Ngoc Lan Mai, Yoon-Mo Koo. Quantitative prediction of lipase reaction in ionic liquids by QSAR using COSMO-RS molecular descriptors. *Biochemical Engineering Journal*, 2014, vol. 87, pp. 33–40. DOI: 10.1016/j.bej.2014.03.010.
9. Varnek A., Fourches D., Hoonakker F., Solov'ev V. P. Substructural fragments: an universal language to encode reactions, molecular and supramolecular structures. *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, 2005, vol. 19, no. 9-10, pp. 693–703. DOI: 10.1007/s10822-005-9008-0.
10. Baskin I., Varnek A. Building a chemical space based on fragment descriptors. *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening*, 2008, vol. 11, no. 8, pp. 661–668. DOI: 10.2174/138620708785739907.
11. Korolchenko A. Ya., Korolchenko D. A. *Pozharovzryvoopasnost veshchestv i materialov i sredstva ikh tusheniya: spravochnik. 2-e izd.* [Fire and explosion hazard of substances and materials and their means of fighting. Reference book. 2nd ed.]. Moscow, Pozhnauka Publ., 2004. Part I, 713 p.
12. Korolchenko A. Ya., Korolchenko D. A. *Pozharovzryvoopasnost veshchestv i materialov i sredstva ikh tusheniya: spravochnik. 2-e izd.* [Fire and explosion hazard of substances and materials and their means of fighting. Reference book. 2nd ed.]. Moscow, Pozhnauka Publ., 2004. Part II, 774 p.

For citation: Korolev D. S., Kalach A. V., Kargashilov D. V. Prognozirovaniye temperatury vspyshki s pomoshchyu neyropaketa KDS 1.0 na primere slozhnykh efirov maslyanoy kisloty [Forecasting of flash point by means of KDS 1.0 neuropackage on the example of esters of oleic acid]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2016, vol. 25, no. 3, pp. 21–26. DOI: 10.18322/PVB.2016.25.03.21-26.