

МИНИСТЕРСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО ДЕЛАМ ГРАЖДАНСКОЙ ОБОРОНЫ, ЧРЕЗВЫЧАЙНЫМ СИТУАЦИЯМ
И ЛИКВИДАЦИИ ПОСЛЕДСТВИЙ СТИХИЙНЫХ БЕДСТВИЙ

Академия Государственной противопожарной службы МЧС России

На правах рукописи



Копылов Павел Сергеевич

**ГАЗОВЫЕ ОГNETУШАЩИЕ СОСТАВЫ С КОРОТКИМ ВРЕМЕНЕМ
ЖИЗНИ В АТМОСФЕРЕ ДЛЯ ПОЖАРО – И ВЗРЫВОЗАЩИТЫ
ОБЪЕКТОВ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА**

Специальность: 2.10.1. Пожарная безопасность
(технические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Бегишев Ильдар Рафатович

Москва – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 ПРОБЛЕМЫ ПОИСКА ЗАМЕНИТЕЛЕЙ ОЗОНОРАЗРУШАЮЩИХ ОГNETУШАЩИХ ВЕЩЕСТВ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ.....	11
1.1 Газовое пожаротушение на объектах нефтегазового комплекса	11
1.2 Успех Монреальского протокола о веществах, разрушающих озоновый слой Земли, применительно к выводу из обращения озоноразрушающих огнетушащих веществ.....	16
1.3 Эмиссия парниковых газов как следствие правового регулирования потребления озоноразрушающих веществ в пожаротушении: пути преодоления проблемы.....	20
1.4 Газовые огнетушащие вещества с коротким временем жизни в атмосфере.....	24
1.5 Создание смесевых газовых огнетушащих веществ как способ сокращения эмиссии парниковых газов в атмосферу.....	34
1.6 Выводы по первой главе.....	36
ГЛАВА 2 РАСЧЕТ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ В АТМОСФЕРЕ НОВЫХ ГАЗОВЫХ ОГNETУШАЩИХ ВЕЩЕСТВ И МЕХАНИЗМОВ ДЕСТРУКЦИИ ХЛАДОНОВ 23 И 227ea В ПЛАМЕНИ СМЕСИ МЕТАН-КИСЛОРОД.....	39
2.1 Методика расчета времени жизни химического соединения в атмосфере.....	39
2.2 Расчёт времени жизни в атмосфере перспективных газовых огнетушащих веществ.....	40
2.3 Расчет механизма деструкции хладона 23 в пламени смеси метан- кислород.....	46
2.4 Расчет механизма деструкции хладона 227ea в пламени смеси метан- кислород.....	57

2.5 Выводы по второй главе.....	63
ГЛАВА 3 ОГNETУШАЩАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ НОВЫХ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ГАЗОВЫХ ОГNETУШАЩИХ ВЕЩЕСТВ И СМЕСЕЙ НА ИХ ОСНОВЕ.....	66
3.1 Экспериментальное оборудование и методика проведения эксперимента.....	66
3.2 Сравнительные испытания огнетушащей эффективности ФК 5-1-12 методом «Цилиндр» и в огневой камере.....	73
3.3 Огнетушащая эффективность перфтор-1,2-диметилциклобутана и перфторизогексенов.....	75
3.4 Огнетушащая эффективность смесей перфторизогексенов и фторированного кетона 5-1-12.....	81
3.5 Особенности взаимодействия с углеводородным пламенем смесей, содержащих трифторпропилен.....	82
3.6 Огнетушащая эффективность смесей гептафторидпропана с перфторизогексеном и фторированным кетоном 5-1-12.....	85
3.7 Выводы по третьей главе.....	90
ГЛАВА 4 ОГNETУШАЩАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ СМЕСЕВЫХ ГАЗОВЫХ ОГNETУШАЩИХ ВЕЩЕСТВ С УМЕНЬШЕННОЙ ДОЛЕЙ ПАРНИКОВЫХ ГАЗОВ В НИХ.....	93
4.1 Огнетушащая эффективность смесей пентафторбутана с короткоживущими газовыми огнетушащими веществами.....	93
4.2 Иодиды как наиболее перспективное средство снижения огнетушащей концентрации хладонов 23 и 227ea.....	95
4.3 Оценка огнетушащей эффективности смесей дибромметана с фторированными алканами.....	100
4.4 Предложения по внесению изменений в действующую нормативную базу в области применения газовых огнетушащих веществ.....	103
4.5 Выводы по четвертой главе.....	104
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	106

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	108
ПРИЛОЖЕНИЕ А (обязательное) Акты внедрения.....	127
ПРИЛОЖЕНИЕ Б (обязательное) Патент на изобретение «Газовый огнетушащий состав».....	134

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования определяется тем, что установками автоматического газового пожаротушения защищаются технологическое оборудование подготовки и переработки нефти, серверные, объекты электрохозяйства и аппаратуры контроля, относящиеся к нефтегазовому комплексу. В значительной степени в качестве агента в газовом пожаротушении используются галогензамещенные углеводороды (хладоны). Несмотря на успех Монреальского Протокола [1] по выводу из обращения озоноразрушающих пожаротушащих бромхладонов 1301, 1211 и 2402, сложившаяся международная правовая конструкция привела к тому, что на смену бромхладонам в газовом пожаротушении пришли предельные фторированные углеводороды, которые, как выяснилось, обладают парниковым эффектом. Производство этих веществ в соответствии с Кигалийской поправкой к Монреальскому Протоколу [2] к 2036 году должно быть сокращено на 85 %. Несмотря на широкомасштабный поиск, проводимый в последние десятилетия, было разработано всего лишь четыре газовых огнетушащих вещества (далее ГОТВ), обладающих коротким временем жизни в атмосфере (не более 181 дня). Они не попадают под действие Кигалийской поправки, но обладают рядом серьёзных недостатков (токсичность, высокая стоимость, в ряде случаев низкая огнетушащая эффективность). Ввиду отсутствия отечественных технологий производства короткоживущих газовых огнетушащих веществ вероятно снижение уровня защиты пожаро- взрывозащиты нефтегазового комплекса. Поэтому актуальным является продолжение работ по созданию новых ГОТВ с коротким временем жизни в атмосфере, не обладающих указанными недостатками.

Степень разработанности темы исследования. Работа является продолжением исследований в направлении, предложенном американскими учеными Стефани Скаггс [3,4], Дагом Мэттером и Робертом Тапскоттом [5,6], сформулировавших самую первую концепцию поиска новых газовых огнетушащих веществ, не обладающих парниковым воздействием на атмосферу

и создавших методику расчета времени жизни вещества в атмосфере, используемую в настоящем диссертационном исследовании. Поскольку подход Стефани Скаггс и Роберта Тэпскотта, несмотря на большой объем выполненных работ, позволил создать лишь небольшой ряд огнетушащих веществ, применение которых сильно ограничено их недостатками, в данной работе использованы существенно иные принципы подбора ингибиторов газофазного горения, базирующиеся на теории цепного горения Н.Н. Семенова [7], теории цепно-теплого взрыва В.В. Азатяна [8] и развитые А.Н. Баратовым [9], И.Р. Бегишевым [10, 11], С.Н. Копыловым [12–14], в том числе для решения прикладных задач обеспечения пожаровзрывобезопасности объектов нефтегазового комплекса.

Целью работы является разработка и определение характеристик огнетушащей эффективности новых газовых огнетушащих составов для пожаро- и взрывозащиты объектов нефтегазового комплекса.

Для достижения поставленной цели необходимо решить **следующие задачи:**

1. Создание принципиально новых газовых огнетушащих веществ, обладающих коротким временем в атмосфере.

2. Проведение оценки времени жизни в атмосфере, озоноразрушающего потенциала и потенциала глобального потепления для рассматриваемых в работе перспективных газовых огнетушащих веществ.

3. Проведение теоретических работ по разработке механизма превращения фторзамещенных алканов в пламени.

4. Нахождение способов увеличения эффективности существующих фторзамещенных газовых огнетушащих веществ.

Объект исследования – процесс объемного пожаротушения нефтегазового комплекса.

Предмет исследования – огнетушащая способность и эффективность новых газовых огнетушащих химических соединений, а также смесевых композиций на их основе применительно к горючим веществам, обращающимся на объектах нефтегазового комплекса.

Научная новизна работы:

– сформулирована новая концепция поиска перспективных ГОТВ с коротким временем жизни в атмосфере среди химических соединений, не содержащих атомов брома или йода, но обладающих слабыми химическими связями;

– проведён расчет времени жизни в атмосфере ряда перспективных газовых огнетушащих веществ для определения соединений, удовлетворяющих современным экологическим требованиям;

– исследована горючесть в воздухе этих веществ: перфторизогексена (два изомера: перфтор-2-метилпентен-2 (соединение с активной двойной связью) и перфтор-4-метилпентен-2 (соединение с неактивной двойной связью), а также его циклической производной перфтор-1,2-диметилциклобутана. Установлено, что все три вещества не имеют концентрационных пределов распространения пламени в воздухе при нормальных условиях, то есть являются не горючими;

– определены значения минимальной огнетушащей концентрации для двух изомеров перфторизогексена и его циклической производной;

– разработана схема деструкции в углеводородном пламени фторированных углеводородов – хладона 23 и хладона 227ea, позволяющая полностью описать экспериментально наблюдаемую картину их превращения в пламени.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в:

– определении принципиально новых классов газовых огнетушащих веществ, на основании нового подхода к подбору ингибиторов газофазного горения;

– создании принципиально новых ГОТВ, превосходящих по огнетушащей эффективности ближайший аналог – фторированный кетон ФК 5-1-12, на 18 – 25 % применительно к горючим веществам, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса;

– предложении на основании разработанного кинетического механизма наиболее эффективных добавок к хладонам, обладающим парниковым эффектом, которые повышают их огнетушащую эффективность;

– установлении того, что создание смесей ФК 5-1-12 с изомерами

перфторизогесена, его циклической производной, $C_4F_5H_5$ и C_3F_7I снижает его минимальную огнетушащую концентрацию для n-гептана с 4,4 % об. до 3,5 – 3,7 % об. Аналогичные эффекты наблюдаются при составлении смесей изомеров перфторизогесена, его циклической производной, $C_4F_5H_5$ и C_3F_7I , друг с другом;

– формулировании предложений по внесению изменений в действующую нормативную базу.

Методология и методы исследования. Для решения поставленных в работе задач используется метод расчета времени жизни вещества в атмосфере, а также кинетические методы расчета превращения сложного химического вещества в пламени. Для проверки новых ГОТВ на горючесть применяется экспериментальный метод бомбы постоянного объема. Огнетушащая эффективность новых ГОТВ по отношению к горению n-гептана определяется с помощью экспериментального метода «цилиндра». Данные, полученные при помощи метода «цилиндра», подтверждаются в огневой камере объемом 100 м³ испытательного стенда по определению показателей огнетушащей эффективности газовых огнетушащих веществ.

Положения, выносимые на защиту:

– новая концепция поиска перспективных ГОТВ с коротким временем жизни в атмосфере среди химических соединений, не содержащих атомов брома или йода, но обладающих слабыми химическими связями;

– результаты расчета времени жизни в атмосфере новых ГОТВ;

– результаты расчета схемы деструкции фторированных алканов в пламени метан-кислородной смеси;

– результаты экспериментальной оценки горючести и огнетушащей эффективности новых индивидуальных ГОТВ и смесей на их основе.

Степень достоверности полученных результатов подтверждается использованием математических методов обработки экспериментальных данных и применением апробированных и стандартизованных методов экспериментальных исследований; правильность выполненных расчетов доказывается удовлетворительной сходимостью полученных результатов расчета

с известными экспериментальными данными.

Материалы диссертационной работы реализованы:

– при разработке рабочего проекта автоматической установки газового пожаротушения на производственном объекте для обеспечения автоматической противопожарной защиты группы из 20 вентилируемых шкафов КиП и А ST-SV 120.80.30 объемом 288 л каждый в компании ООО «ТермоЭлектрика»;

– при создании рабочего проекта автоматической установки газового пожаротушения на производственном объекте для обеспечения противопожарной защиты помещений для размещения АСУ ТП, работающего в системах управления сложными технологическими процессами в компании ООО «ТПК Пожнефтехим»;

– при разработке рабочего проекта автоматической установки газового пожаротушения на объекте: «Строительство ГГРП в г. Стерлитамаке по филиалу ОАО «Газпром газораспределение УФА» в г. Стерлитамаке»;

– при разработке рабочего проекта автоматической установки газового пожаротушения на объекте: «Многофункциональный технологический и научно-образовательный комплекс «Квантум парк», г. Москва»;

– в учебном центре ФГБУ ВНИИПО МЧС России при осуществлении образовательной деятельности в рамках учебных программ повышения квалификации специалистов;

– при разработке проекта новой редакции СП 485.1311500.2020 «Системы противопожарной защиты. Установки пожаротушения автоматические. Нормы и правила проектирования» ФГБУ ВНИИПО МЧС России.

Апробация результатов исследования. Главные результаты работы доложены на 21 научной конференции, из которых основные:

– XXX Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы пожарной безопасности» (г. Балашиха, Всероссийский научно-исследовательский институт противопожарной обороны, МЧС России, 2018);

– VI Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии – ЛаПлаз-2020» (г. Москва, Научно-исследовательский ядерный университет «МИФИ», 2020);

– Международная научная конференция «FarEastCon-2020 – Международная мультидисциплинарная конференция по промышленному инжинирингу и современным технологиям» (г. Владивосток, Дальневосточный федеральный университет, 2020);

– XXII Всероссийская научная конференция с международным участием «Сопряженные задачи механики реагирующих сред, информатики и экологии», посвященная 100-летию со дня рождения академика Н.И. Яненко (г. Томск, Научно-исследовательский Томский государственный университет, 2021);

– Международная научная конференция «FarEastCon-2021 – Международная мультидисциплинарная конференция по промышленному инжинирингу и современным технологиям» (г. Владивосток, Дальневосточный федеральный университет, 2021);

– XI Международная научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов «Проблемы техносферной безопасности – 2022» (г. Москва, Академия ГПС МЧС России, 2022);

– XVI Всероссийский симпозиум по горению и взрыву (г. Суздаль, Научный совет РАН по горению и взрыву, 2022);

– XXXI Международная научно-техническая конференция «Системы безопасности – 2022» (г. Москва, Академия ГПС МЧС России, 2022);

– XXXV Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы пожарной безопасности» (г. Балашиха, Всероссийский научно-исследовательский институт противопожарной обороны, МЧС России, 2023).

Публикации. По результатам диссертационного исследования опубликовано 34 научные работы, из них 5 – в изданиях, индексируемых в наукометрической базе Scopus и 4 – в изданиях, входящих в перечень ВАК, получен патент на изобретение.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы, включающего 162 наименования и 2 приложений. Содержание работы изложено на 136 страницах машинописного текста, включает в себя 36 таблиц и 43 рисунка.

ГЛАВА 1 ПРОБЛЕМЫ ПОИСКА ЗАМЕНИТЕЛЕЙ ОЗОНОРАЗРУШАЮЩИХ ОГNETУШАЩИХ ВЕЩЕСТВ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ

1.1 Газовое пожаротушение на объектах нефтегазового комплекса

Нефтегазовый комплекс характеризуется высоким уровнем пожарной опасности ввиду обращения больших объемов горючих газов легковоспламеняющихся и горючих жидкостей. За период с января 2019 года и по март 2022 на объектах добычи, транспортировки и переработки нефти и газа произошло 27 крупных пожаров (в 2019 – 10, 2020 – 5, 2021 – 7, 2022 – 5 [15]). Поскольку пожары такого типа характеризуются большими объемами горючей нагрузки, высокой скоростью распространения и возможностью образования взрывоопасных загазованных зон, для обеспечения противопожарной защиты широко применяется автоматическое газовое пожаротушение. Согласно данным [15], в 2019 – 2022 годах произошло 13 пожаров на объектах, защищенных автоматическими установками газового пожаротушения (АУГП), что составляет почти половину всех крупных пожаров в этот период. Во всех случаях пожар был оперативно потушен, что свидетельствует о критической важности применения объемных средств тушения.

В рамках настоящей диссертационной работы от ряда компаний рассматриваемого сектора были получены сведения о применяемых газовых огнетушащих веществах, их объемах в автоматических установках газового пожаротушения и объектах защиты [16 – 18]. В настоящем разделе приводятся результаты обработки этих данных.

Как следует из представленных материалов, перечень используемых ГОТВ включает углекислоту, инертные газы (азот, аргон и инерген), а также широкий спектр фторзамещенных углеводородов: хладон 23 (CF_3H), хладон 125 ($\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$), хладон 227ea ($\text{C}_3\text{F}_7\text{H}$), хладон 318ц (C_4F_8) и фторированный кетон ФК-5-12

(C₆F₁₂O). Применяемые объемы очень велики и даже по данным трех компаний [16,17,18] составляют десятки и сотни тонн: CO₂ – 260 т, фторированные ГОТВ – 70 т, инертные газы – 26 т. На рисунке 1.1 представлены массовые доли веществ, применяемых в газовом пожаротушении на объектах нефтегазового комплекса.

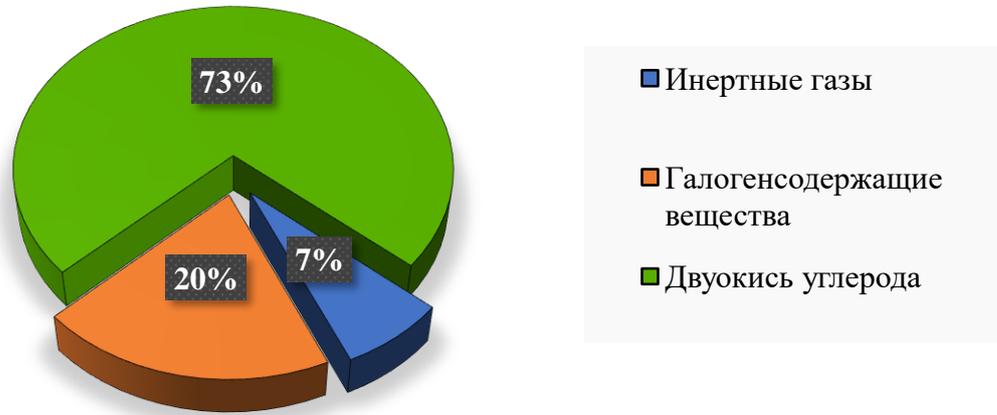


Рисунок 1.1 – Газовые огнетушащие вещества, применяемые на объектах нефтегазового комплекса

Как следует из рисунка 1.1, в структуре применяемых газовых средств пожаротушения преобладает углекислота, однако существенную долю занимают фторзамещенные ГОТВ.

Установки газового пожаротушения на объектах нефтегазового комплекса применяются для защиты газотурбинных электростанций (ГТЭС) и газопоршневых электростанций (ГПЭС), электрохозяйства (электрощитовые, кабельные каналы, электроподстанции, дизельгенераторные установки, аккумуляторные помещения и т.п.), технологических помещений и оборудования (парогазовые установки, газоперекачивающие агрегаты (ГПА), печи трубчатые блочные (ПТБ) для подогрева нефти, аппаратные и пр.), серверных, помещений и аппаратуры контроля технологических процессов (лаборатории, контроллерные, противоаварийная автоматика, газоизмерительные станции, приемно-сдаточные пункты и пр.), помещений для персонала. Для трех компаний [16 – 18], предоставивших сведения, структура защищаемых объектов показана на рисунке 1.2 (выборка 1601 объект).



Рисунок 1.2 – Структура защищаемых объектов

Анализ показывает, что углекислотные установки пожаротушения применяются в основном на объектах энергоснабжения (100 % из защищаемых 1073 объектов). Для обеспечения противопожарной защиты оборудования транспортной инфраструктуры (компрессорные установки, ГПА и ПТБ) используются фторированные углеводороды, азот и CO_2 (выборка – 53 объекта) их распределение показано на рисунке 1.3.

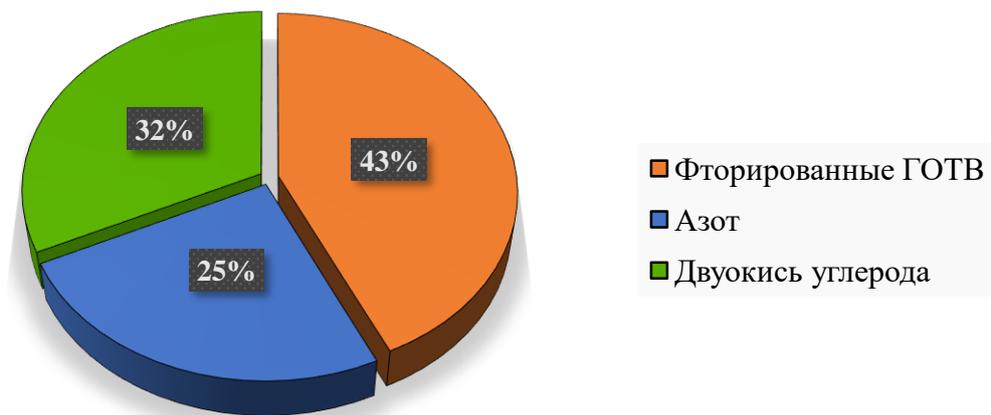


Рисунок 1.3 – Распределение газовых огнетушащих веществ для защиты оборудования транспортной инфраструктуры

Как следует из приведенных на рисунке 1.4 данных (выборка 331 объект), для тушения технологических помещений и производственного оборудования используются азот, аргон и фторсодержащие агенты.

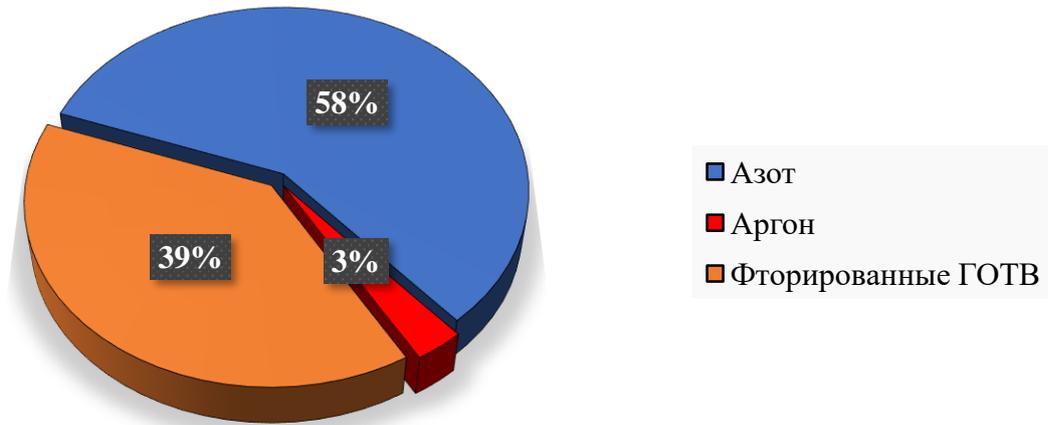


Рисунок 1.4 – Газовые агенты для тушения технологического оборудования

При этом азот применяется только на морских платформах в буровых, энергетических и технологических модулях (193 объекта); соответственно, основным ГОТВ для защиты наземного технологического оборудования подготовки и переработки нефти являются галогенированные углеводороды (Рисунок 1.5).

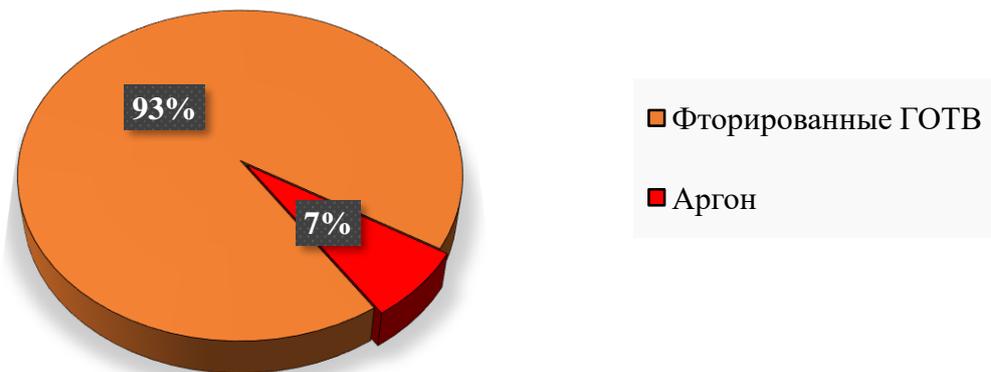


Рисунок 1.5 – Газовые огнетушащие вещества для защиты наземного технологического оборудования подготовки и переработки нефти

Фторированные углеводороды также имеют самую большую долю среди газовых средств тушения серверных (выборка 9 объектов), объектов электрохозяйства (62 объекта), помещений и аппаратуры контроля (15 объектов) (Рисунок 1.6).

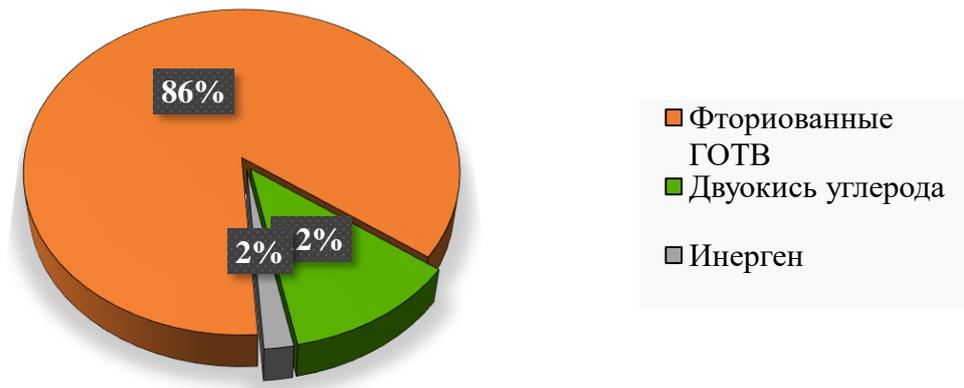


Рисунок 1.6 – Распределение газовых огнетушащих веществ для тушения серверных, объектов электрохозяйства, помещений и аппаратуры контроля

Кроме того, только фторированные ГОТВ применяются для защиты помещений для персонала (выборка 58 объектов).

С целью дальнейшего рассмотрения ситуации с применением галогенсодержащих агентов в газовом пожаротушении на объектах нефтегазового комплекса отметим, что чаще всего применяются хладоны 23, 125, 227еа и 318ц, а доля фторированного кетона ФК 5-1-12 не велика (Рисунок 1.7).

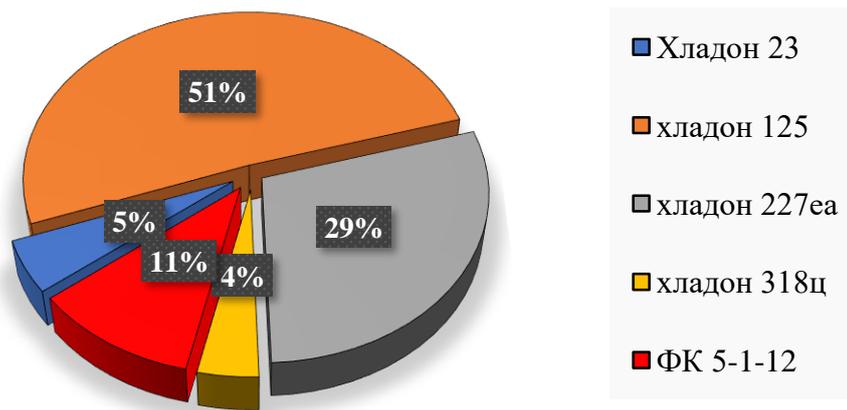


Рисунок 1.7 – Фторированные газовые огнетушащие вещества на объектах нефтегазового комплекса

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что во всех сферах применения объемных средств пожаротушения в нефтегазовом комплексе, кроме объектов энергетики и модулей морских платформ, основным ГОТВ с долей от 43 до 100 % в зависимости от области применения являются фторированные

углеводороды. При этом применение этих веществ практически безальтернативно, так как они обеспечивают короткое время подачи ГОТВ на тушение (в 6 раз меньше, чем время выпуска углекислоты [19]).

1.2 Успех Монреальского протокола о веществах, разрушающих озоновый слой Земли, применительно к выводу из обращения озоноразрушающих огнетушащих веществ

Путь к подписанию в 1987 году Монреальского Протокола о веществах, разрушающих озоновый слой Земли [1], был очень непрост. Он начался в 1970-х гг. с открытием американскими учеными Роулэндом и Молиной на основании данных НАСА эффекта уменьшения толщины озонового слоя планеты под влиянием хлорфторзамещенных углеводородов (ХФУ) [20,21]. В конце 1970-х гг. Правительство США ввело запрет на применение ХФУ в аэрозольных упаковках, что вызвало дискуссию о целесообразности подобных мер, по сути, не прекратившуюся до сих пор [21].

Обострение проблемы сохранения озонового слоя с открытием в начале 1980-х гг. «озоновой дыры» над Антарктидой и обнаружение отрицательного воздействия солнечной радиации на живые организмы, связанное с уменьшением толщины озонового слоя [21], привело к подписанию под эгидой ООН в 1985 году Венской рамочной конвенции о защите озонового слоя Земли [22] и в 1987 году – Монреальского Протокола о веществах, разрушающих озоновый слой Земли [1]. Протокол установил запрет на производство ряда галогензамещенных углеводородов, оказывающих разрушающее воздействие на стратосферный озон. Поддержка Монреальского Протокола абсолютным большинством стран, появление эффективных технических органов, обеспечивающих принятие решений в рамках Протокола, превратили документ в единственное на настоящий момент работающее международное экологическое соглашение [23].

Применительно к пожаротушению Монреальский Протокол содержит запрет

на производство бромированных хладонов 2402 ($C_2F_4Br_2$), 1301 (CF_3Br) и 1211 (CF_2ClBr). Мировое производство было полностью прекращено в 2009 году (Китай и Южная Корея) (Российская Федерация прекратила производство бромсодержащих огнетушащих веществ 20 декабря 2000 года); свертывание производства сопровождалось активным переходом на альтернативные огнетушащие вещества – к 2006 году потребность в бромхладонах сократилась на 96 % от первоначального уровня, хотя и остаются некоторые критические сферы их применения, где бромсодержащие хладоны активно используются, например, в гражданской авиации [24]. Несмотря на это, ввиду большого времени жизни указанных озоноразрушающих веществ (ОРВ) в атмосфере, их воздействие на озоновый слой по-прежнему велико. Из рисунка 1.8 [25] видно, например, что незначительное сокращение концентрации хладона 2402 в атмосфере началось только в 2005 г., спустя 5 лет с момента прекращения его производства, а для хладона 1301 (выпуск прекращен в 2009 г.) содержание в атмосфере на момент 2020 года все еще не началось сокращаться.

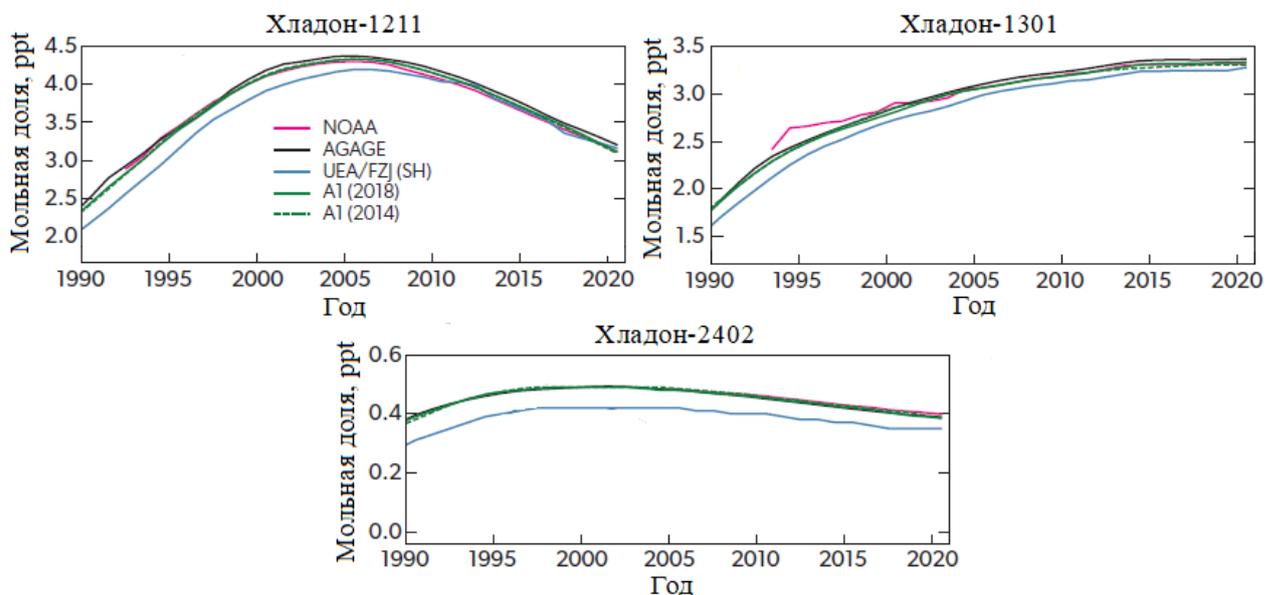


Рисунок 1.8 – Эмиссия бромхладонов в атмосферу [25]

Тем не менее долгосрочный общий положительный эффект от запрета на производство озоноразрушающих веществ уже начал проявляться: данные измерений по озоновому слою показывают, что его толщина на наиболее уязвимых участках начала увеличиваться, «озоновые дыры» начали затягиваться [26].

Советским Союзом Венская конвенция [22] была ратифицирована 18 июня 1986 г., а Монреальский протокол [1] – 10 ноября 1988 г. [27]. Данные международные обязательства явились основой всех решений, принятых Российской Федерацией как правопреемницей СССР в области обращения озоноразрушающих веществ.

Обращение ОРВ на территории Российской Федерации регулируется Постановлениями Правительства Российской Федерации. 8 мая 1996 г. было принято постановление Правительства № 563 [28], утвердившее Положение о порядке ввоза в Российскую Федерацию и вывоза из Российской Федерации озоноразрушающих веществ и содержащей их продукции, согласно которому ввоз в Российскую Федерацию и вывоз из Российской Федерации озоноразрушающих веществ и содержащей их продукции осуществляется по лицензиям, выдаваемым Министерством промышленности и торговли Российской Федерации. Постановление Правительства РФ от 5 мая 1999 г. № 490 [29] установило, что с 1 августа 2000 года производство ОРВ на территории Российской Федерации осуществляется по квотам, определяемым Министерством природных ресурсов Российской Федерации, при этом производство озоноразрушающих веществ с 20 декабря 2000 г. осуществляется только в тех случаях, когда эти вещества используются исключительно как сырье для производства других химических веществ, и в особых случаях, предусмотренных Монреальским протоколом.

Постановление [30] уточняет порядок ввоза и вывоза ОРВ из России: ввоз в Российскую Федерацию и вывоз из Российской Федерации озоноразрушающих веществ осуществляется только в случаях: использования этих озоноразрушающих веществ исключительно в качестве сырья для производства других химических соединений; в особых случаях их применения, предусмотренных Монреальским протоколом; транзитных перевозок их через Российскую Федерацию из государств и в государства, являющиеся Сторонами Монреальского протокола. Квоты на ввоз и вывоз определяются ежегодно постановлениями Правительства (например, [31]), при этом квоты на экспорт ОРВ из России не выдавались ни разу.

Такая правовая конструкция является уникальной среди стран, являющихся

сторонами Монреальского Протокола, и представляет собой наиболее успешный вариант реализации его положений, так как вопросы обращения ОРВ на территории страны полностью регулируются рыночными механизмами и не требуют введения в действие дорогостоящих национальных программ по выводу из обращения ОРВ и внедрению альтернатив и заменителей озоноразрушающих веществ. Применительно к огнетушащим бромсодержащим хладонам, после остановки производства хладона 2402 20 декабря 2000 года его запасы в стране оценивались более чем в 3000 тонн [32]. Наличие недорогих альтернатив и заменителей этого огнетушащего вещества привело к тому, что к 2006 году банк хладона 2402 составил только 960 тонн, а высвободившийся объем (более 2000 тонн) был использован химической промышленностью страны в качестве процессингового агента из-за его невысокой стоимости (порядка 5,5 доллара США за 1 кг в 2000 году) [32]. Сокращение предложения хладона 2402 вызвало рост его стоимости (до 18–25 долларов США за 1 кг в 2006 году [30] и до 40 долларов США за 1 кг в 2010 году [33]) и остановку его использования в качестве агента при производстве других химических веществ.

Начиная с 2006 года российский рынок хладона 2402 оценивается международными экспертами как хорошо сбалансированный без наличия избытков вещества, доступных для внешних рынков [34]. При этом произошло естественное сосредоточение вещества только в тех секторах, где его использование для целей пожаротушения критически необходимо (оборонный сектор, нефтегазовая промышленность) [34]. Данные по обращению хладона 2402 на российском рынке приведены в Таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Обращение хладона 2402 на российском рынке [34, 35]

Год	2007	2009	2010	2011	2012	2	2014				2021
Регенерированный объем, тонн	8	1	2	2	2	2	3				3
Ежегодное предложение свободного агента, тонн	1 0	2 0	2 4	2 5	2 5	2 8	3 0				28,0
Эмиссия, тонн	8	1	1	3	2	2	3				3,0
Банк, тонн	9	9	9	9	9	9	9				915,5

Необходимо также отметить, что Российская Федерация никогда не испытывала недостатка в ОРВ для обеспечения критических нужд страны, что также является уникальным случаем в мировой практике [32–34].

1.3 Эмиссия парниковых газов как следствие правового регулирования потребления озоноразрушающих веществ в пожаротушении: пути преодоления проблемы

Несмотря на успех Монреальского Протокола о веществах, разрушающих озоновый слой Земли [1] и национальных правовых систем стран, являющихся сторонами Монреальского Протокола, в том числе российской [28–31], по выводу из обращения озоноразрушающих веществ, необходимо отметить, что созданная правовая конструкция имеет и негативные последствия. В частности, внедрение в практику вместо ОРВ новых продуктов, прежде всего фторированных углеводородов (ГФУ) и гидрохлорфторуглеродов (ГХФУ), привело к возникновению специфических проблем, связанных с тем, что ГФУ не только обладают большим временем жизни в атмосфере, но и являются парниковыми газами, в тысячи раз превосходящими по тепловому воздействию на атмосферу углекислый газ.

В пожаротушении на смену бромхладонам 1211, 1301 и 2402 пришли ГФУ 23, 125, 227ea, 318ц и 134a, характеристики их воздействия на атмосферу приведены в Таблице 1.2 (данные по хладону 1301 в строчке 1 приведены для сравнения).

Таблица 1.2 – Экологические характеристики огнетушащих газов [33, 36]

№ п/п	Наименование	Озоноразрушающий потенциал (ODP)	Потенциал глобального потепления (GWP)	Время жизни в атмосфере, лет
1	Хладон1301	10	7140	65
2	ГФУ-23	0	14200	222
3	ГФУ-125	0	3420	28,2
4	ГФУ-227ea	0	3580	38,9
5	ГФУ-134a	0	1370	13,4
6	ГФУ-318ц	0	10300	> 3000

По мере расширения практики их применения стала нарастать и эмиссия этих газов в атмосферу, данные по основным ГФУ, применяемых в газовом пожаротушении приведены в Таблице 1.3 [37, 25].

Таблица 1.3 – Эмиссия фторированных углеводородов в атмосферу, тонн/год [37, 25]

Год	ГФУ-125	ГФУ-134а	ГФУ-227ea
1990	0	175	0
1995	200	17483	100
2000	5153	73681	1951
2005	19003	138174	4890
2010	33151	216328	7992
2013	43461	266695	9721
2015	50944	300668	10713
2020	92000	247000	63000

Необходимо отметить, что скорость нарастания концентрации ГФУ 23, 125, 227ea и 134a существенно выше, чем была в свое время скорость нарастания концентрации в атмосфере бромхладонов 1211, 1301 и 2402. Это связано с тем, что, в отличие от бромхладонов, указанные фторуглеводороды широко применяются не только в пожаротушении, но и в целом ряде других секторов (например, как хладагенты и пропелленты). В результате эмиссия ГФУ в атмосферу превышает к настоящему моменту 300 тыс. тонн в год, ГФУ обнаруживаются в атмосфере в заметных количествах (Рисунок 1.9 [25]).

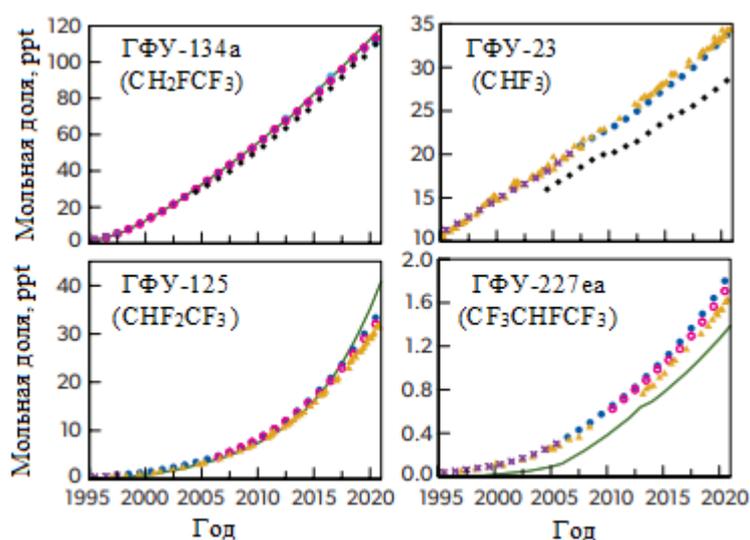


Рисунок 1.9 – Концентрация фторированных углеводородов в атмосфере [25]

Согласно существующим прогнозам (Рисунок 1.10), включающим базовый сценарий отсутствия каких-либо мер, ограничивающих выбросы парниковых газов и не приводящий к стабилизации количества парниковых газов в атмосфере, а также сценарии, учитывающие стабилизацию содержания CO_2 в атмосфере на уровнях 450 или 550 ppt, к 2050 году эмиссия ГФУ может составить порядка 9 гигатонн углекислотного эквивалента (13–20 % общего объема выбросов парниковых газов) [38].

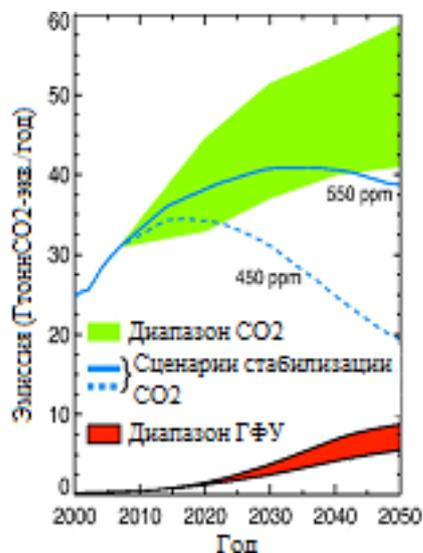


Рисунок 1.10 – Глобальная эмиссия CO_2 и фторированных углеводородов в 2000–2050 гг. [38]

Обеспокоенность многих стран сложившейся ситуацией привела к подписанию в октябре 2016 года Кигалийской поправки к Монреальскому протоколу [2], которая накладывает ограничения на производство ГФУ. К настоящему моменту Кигалийская поправка ратифицирована 155 странами [27], ратификация поправки Российской Федерацией состоялась в марте 2020 года [39].

Основные требования по сокращению производства ГФУ для развивающихся (A5) и развитых стран (A2) приведены в Таблице 1.4 [2].

Таблица 1.4 – Требования Кигалийской поправки по сокращению производства фторированных углеводородов [2]

Порядок сокращения	Страны A5 Группа 1	Страны A5 Группа 2	Страны A2
1	2	3	4
Год отсчета	2020–2022	2024–2026	2011–2013
Принцип сокращения	Среднегодовое потребление ГФУ	Среднегодовое потребление ГФУ	Среднегодовое потребление ГФУ
Год замораживания объемов производства	2024	2028	Не применяется

1	2	3	4
Шаг 1	2029 – сокращение на 10 %	2032 – сокращение на 10 %	2019 – сокращение на 10 %
Шаг 2	2035 – сокращение на 30 %	2037 – сокращение на 20 %	2024 – сокращение на 40 %
Шаг 3	2040 – сокращение на 50 %	2042 – сокращение на 30 %	2029 – сокращение на 70 %
Шаг 4	Отсутствует	Отсутствует	2034 – сокращение на 80 %
Итоговое сокращение объемов производства	2045 – сокращение на 80 %	2047 – сокращение на 85 %	2036 – сокращение на 85 %

A5 Группа 1 – развивающиеся страны, не входящие в группу 2; A5 Группа 2 – страны Персидского залива, Индия, Ирак, Пакистан.

Для Беларуси, Российской Федерации, Казахстана, Таджикистана и Узбекистана предусмотрены отличия графика от других стран группы A2: шаг 1 – 5 % сокращения в 2020 году и шаг 2 - 35 % сокращения в 2025 году.

Ожидаемый результат: уменьшение эмиссии парниковых газов на 3100 МТ эквивалента CO₂ к 2020 г. и на 88000 МТ эквивалента CO₂ к 2050 году. Из рисунка 1.11 [25] на примере ГФУ-134а и ГФУ-125 видно, что выбросы парниковых газов с момента принятия Кигалийкой поправки [39] начали постепенно снижаться относительно предполагаемого уровня выбросов без ограничительных мер (пунктирная линия на рисунке 1.11).

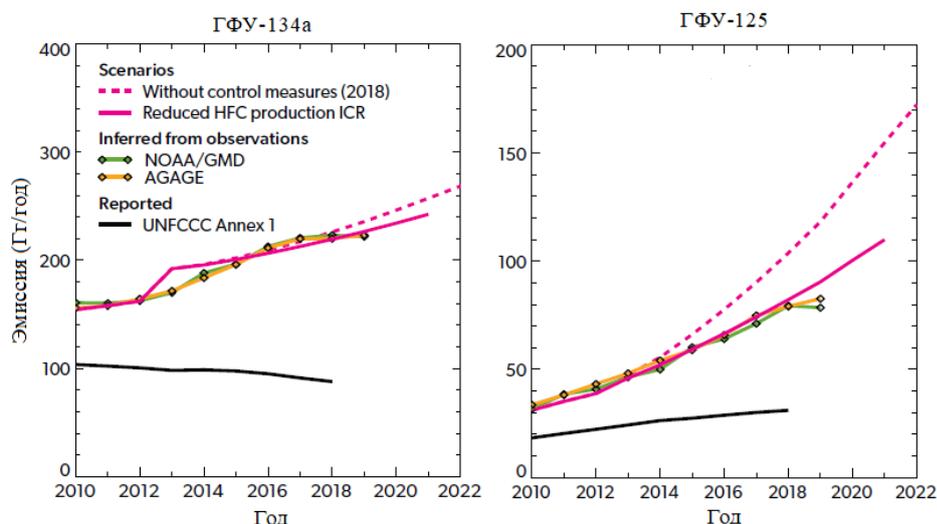


Рисунок 1.11 – Эмиссия фторированных углеводородов в атмосферу (Гт/год) начиная с 2010 года [25]

Согласно [2], российское производство фторированных углеводородов для целей пожаротушения к 2036 году сократится на 85 %, что будет представлять серьезную проблему, учитывая отсутствие отечественных технологий

производства газовых огнетушащих веществ, обладающих низким значением потенциала глобального потепления.

1.4 Газовые огнетушащие вещества с коротким временем жизни в атмосфере

Как было показано в предыдущем разделе, при принятии ограничительных мер по выбросам парниковых газов российское производство ГФУ для целей пожаротушения к 2036 году сократится на 85 %. Из включенных в Свод правил [19] под ограничения попадают основные химически активные вещества, применяемые в настоящее время на российском рынке: хладон 23 (CF_3H), хладон 125 ($\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$), хладон 227ea ($\text{C}_3\text{F}_7\text{H}$), хладон-236fa ($\text{C}_3\text{F}_6\text{H}_2$), время жизни которых в атмосфере составляет десятки лет (Таблица 1.5). Под ограничения не попадают только те продукты, время жизни которых в атмосфере составляет не более 181 дня. Считается, что за это время газовое вещество, выпущенное на поверхности Земли, достигает стратосферы [40]. Из всех галогенсодержащих газовых огнетушащих веществ, указанных в Приложении Д к [19], только хладоны 1311 (CF_3I), 21711 ($\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$) и фторированный кетон ФК-5-1-12 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, перфторэтил-изопропилкетон) обладают коротким временем жизни в атмосфере и, следовательно, не являются парниковыми газами и не попадают под действие Кигалийской поправки. Также коротким временем жизни в атмосфере обладает трифторбромпропен (2-ВТР, $\text{CF}_3\text{CBr}=\text{CH}_2$), являющийся новым огнетушащим веществом, не включённым в действующие нормативные документы.

Таблица 1.5 – Основные характеристики применяемых газовых огнетушащих веществ

Наименование характеристики	Хладон-125	Хладон-227ea	Хладон-236fa	Хладон-1311	Хладон-21711	ФК-5-1-12	2-ВТР
МОК, %об.	9,0 [19]	6,4 [19]	5,6 [41]	2,7 [42]	2,1 [12]	4,5 [43]	4,6 [44]
ODP	0 [45]	0 [45]	0 [45]	0 [45]	0 [45]	0 [43]	0 [44]
Время жизни в атмосфере	28,2 лет [46]	38,9 лет [46]	250,0 лет [46]	1,15 дня [47]	1,15 дня [47]	5 дней [43]	4,3 дня [44]
GWP	3420 [46]	3580 [46]	8000 [46]	<1 [46]	<1 [46]	<1 [43]	<1 [44]
Точка кипения, °С	-49,0 [45]	-17,0 [45]	-0,7 [45]	-22,5 [45]	40,0 [45]	49,2 [43]	34,0 [44]
Токсичность (NOAEL), %об.	7,5 [41]	9,0 [41]	10,0 [41]	0,4 [47]	0,4 [47]	10,0 [43]	0,5 [44]

Однако и эти продукты имеют скрытые негативные свойства. Хладон 217П1 (C_3F_7I , гептафторйодпропан) производится в России, обладает чрезвычайно коротким временем жизни в атмосфере и, соответственно, крайне низким значением потенциала глобального потепления (Таблица 1.5). Огнетушащая концентрация вещества также весьма низка (2,1 объемных % при тушении *n*-гептана [12]). Однако продукт очень токсичен (наименьший уровень отрицательного воздействия (NOAEL) составляет 0,4 объемных % [47], в 5 раз ниже огнетушащей концентрации) и очень дорог в производстве (минимум в 2 раза дороже любого другого хладона из [19]), из-за чего гептафторйодпропан на российском рынке практически не применяется. Аналогичными свойствами обладает другой йодсодержащий хладон –13П1.

В отличие от хладона 217П1, фторкетон ФК-5-1-12, также известный как Noves 1230 – вещество, на первый взгляд демонстрирующее только положительные свойства [48]: при отличных экологических показателях вещество обладает достаточно низкой огнетушащей концентрацией, при которой нетоксично. Не влияет на работающую электронику, не разрушает бумажные документы и художественные произведения. Ниже приводится анализ того, насколько показанные плюсы являются плюсами на самом деле.

Время жизни в атмосфере фторированного кетона ФК-5-1-12 действительно составляет 5 дней [43] – вещество имеет слабые внутримолекулярные связи и распадается в атмосфере вследствие фотолиза под воздействием ультрафиолета. Однако почему-то умалчивается о тех продуктах, которые образуются при этом. Согласно работе [49], при фотолизе и гидролизе ФК-5-1-12 в условиях атмосферы образуются гептафторпропан C_3F_7H с временем жизни в атмосфере 36,5 лет потенциалом глобального потепления $GWP=3300$, и перфтормасляная кислота $CF_3(CF_2)_2COOH$, которая является чрезвычайно стабильным токсичным продуктом, практически не выводимым из природной среды (период выведения из окружающей среды – несколько сотен лет), накапливающимся в ней и вызывающем необратимую деградацию биосферы (у высших организмов вызывает, в частности, необратимое поражение легких и печени). При этом,

согласно оценке [49], при текущей эмиссии ФК-5-1-12 в атмосферу порядка 30 тонн в год он ответственен за появление в осадках 0,6 нанограмма перфтормасляной кислоты на 1 литр осадков, т.е. за объем от 6 до 60 % перфтормасляной кислоты в атмосферных осадках.

Действительно, ФК-5-1-12 сам по себе не влияет на работающую электронику, не разрушает бумажные документы и художественные произведения. Однако известно также, что при длительном контакте с высокотемпературным полем фторкетон, так же, как и другие фторуглероды, разлагается с образованием высокотоксичных и коррозионно активных фторводорода и трифторуксусной кислоты, а также СО и СО₂, при этом концентрация фторводорода в несколько раз превышает концентрацию фтористого водорода, образующегося при разложении других огнетушащих фторуглеводородов (CF₃H, C₂F₅H, C₃F₇H): при разложении 1 молекулы ФК 5-1-12 образуется 10-12 молекул HF и 1-2 молекулы фторфосгена СОF₂, а при разложении, например, 1 молекулы хладона 227ea образуется 6-7 молекул HF, т.е. выход высокотоксичных продуктов у фторированного кетона в 1,4 – 2 раза больше [50].

В отличие от других фторзамещенных газовых огнетушащих веществ, ФК-5-1-12 при нормальных условиях – жидкость ($t_{\text{кипения}}=49\text{ }^{\circ}\text{C}$ [48]), возникают сложности при его применении (нужно правильно распылить вещество).

На рисунке 1.12 [51] показано, как наличие препятствий создает неоднородность огнетушащей среды в защищаемом помещении, что в итоге приводит к неуспеху тушения.

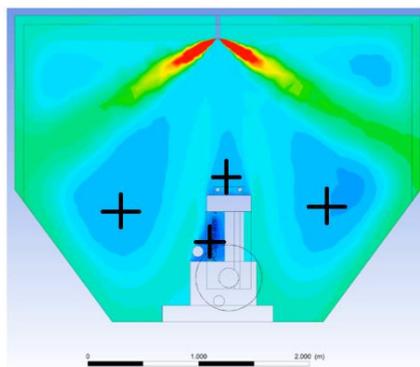


Рисунок 1.12 – Неоднородность огнетушащей среды при тушении судового двигательного отсека. Крестиками указаны зоны, где модельные очаги пожара не были потушены за 60 секунд [51]

Помимо этого, эксперименты [51] показывают, что огнетушащая концентрация фторированного кетона зависит от объема помещения, где проводятся испытания, и составляет 3,5 объемных % в цилиндрическом сосуде объемом 53 дм³, 4,2 объемных % в камере объемом 40 м³, 4,4 объемных % в 74 м³ и 4,5 объемных % в 100 м³ [52].

Как следует из данных Таблицы 1.5, трифторбромпропен, как и йодсодержащие хладоны, обладает чрезвычайно коротким временем жизни в атмосфере и, соответственно, крайне низким значением потенциала глобального потепления. Однако его огнетушащая концентрация более чем в два раза превышает огнетушащую концентрацию гептафторйодпропана (4,6 объемных % при тушении n-гептана [44], сравнима с огнетушащей концентрацией не содержащего атомов брома или йода ФК 5-1-12). При этом продукт очень токсичен (наименьший уровень отрицательного воздействия (NOAEL) составляет 0,5 объемных % [44], в 9,2 раза ниже огнетушащей концентрации, показатель хуже, чем у йодсодержащих хладонов). Высокая токсичность 2-ВТР сдерживает его применение в помещениях с постоянным или временным пребыванием людей.

Применяемые в настоящее время короткоживущие ГОТВ были разработаны в результате реализации масштабных исследовательских программ, выполнявшихся в течение последних тридцати лет. Все эти исследования базировались на подходах, изложенных в двух фундаментальных работах Стефани Скаггс [3], Дага Мэттера и Роберта Тэпскотта [6]. Согласно [3], наиболее перспективные ГОТВ должны удовлетворять следующим требованиям по составу и структуре их молекулы: наличие двойной связи для уменьшения времени жизни в атмосфере, наличие атомов F для предотвращения горючести вещества, количество атомов углерода в молекуле – не более трех, наличие атомов I или Br для обеспечения высокой огнетушащей эффективности. Работа [6] содержит приводимую ниже Таблицу 1.6, в которой обозначены приоритеты в поиске перспективных ГОТВ.

Таблица 1.6 – Приоритеты поиска перспективных газовых огнетушащих веществ [6]

Группа веществ	Рекомендация		
	Высокий приоритет	Дальнейшее изучение	Краткий анализ
Йодсодержащие алканы		X	
Йодсодержащие алкены		X	
Бромсодержащие алканы	X		
Йодсодержащие эфиры			X
Бромсодержащие эфиры		X	
Бромсодержащие спирты			X
Фторсодержащие кетоны		X	
Нитрилы			X
Фтор- и фторбромамины	X		
Сульфоксиды			X
Фосфорсодержащие эфиры	X		
Фосфонитрилы		X	
Соединения меди			X
Соединения марганца	X		
Соединения железа		X	
Соединения олова	X		

К настоящему моменту перечень веществ, приведённых в таблице 1.6, полностью отработан. Применительно к йодсодержащим углеводородам в работах [12, 3, 53, 9] определено время жизни в атмосфере, озоноразрушающий потенциал, токсичность, продукты разложения в пламени, растворимость в веществе азота при хранении для C_3FI , C_2F_5I , C_3F_7I , C_4F_9I , CH_3I , CH_2I_2 . Как говорилось выше, из всего перечня исследованных йодсодержащих веществ нашли применение в качестве ГОТВ только C_3FI и C_3F_7I ; остальные кандидаты не подходят по показателям токсичности (класс опасности 3); ряд веществ также имеет слишком высокую точку кипения.

В классе бромфторалкенов было исследовано десять веществ [5,54 – 57]. Как уже отмечалось выше, из данного класса химических соединений применение нашёл только трифторбромпропен (2-ВТР). Основным недостатком всех бромфторалкенов является высокая токсичность (NOAEL менее 0,5 %). Бромфторалкены бутенового ряда имеют высокую точку кипения (54 °С и выше), что-либо сильно ограничивает их применение в качестве ГОТВ, либо делает такое применение невозможным. При этом огнетушащая концентрация бромфторпропенов, несмотря на наличие атома брома в молекуле, достаточно велика (на 30 % выше, чем у озоноразрушающего хладона 1301). Это связано с тем, что у всех исследованных бромфторпропенов, помимо наличия двойной связи,

замещение фтором водорода в молекуле не полное. Поэтому при воздействии бромфторпропена на пламя, после отщепления атома брома оставшаяся часть молекулы вовлекается в процесс горения, что приводит к уменьшению огнетушащего воздействия исходного вещества на пламя.

В работе [58] показано, что бромфторэфиры, в большинстве своём имеющие точку кипения порядка 80 °С, имеют ненулевой потенциал разрушения озонового слоя, и в силу этого не могут рассматриваться в качестве перспективного огнетушащего вещества.

Бромфторамины [6], хотя и имеют низкое значение огнетушащей концентрации (2,4 % об. при тушении n-гептана), вследствие высокой точки кипения (более 70 °С) в качестве ГОТВ применяться не могут.

Как следует из данных [59], многие фторированные кетоны эффективно поглощают ультрафиолетовые лучи, деградируя в атмосфере, и вследствие этого имеют очень короткие времена жизни в атмосфере. Из пяти рассмотренных кандидатов только ФК-5-1-12 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$), обладающий помимо отличных экологических показателей также низкой токсичностью при приемлемой огнетушащей концентрации (см. Таблицу 1.5), в настоящее время применяется в качестве газового огнетушащего вещества.

В работе [4] проведено исследование девяти нитридов фосфора (фосфазенов) как перспективных огнетушащих веществ. Показано, что несмотря на значение огнетушащей концентрации при тушении n-гептана, близкой к 1 % об., фосфазены не могут использоваться в качестве ГОТВ, так как точка кипения большинства из них превышает 110 °С. Исследованные в [60] восемь фосфинов и фосфонатов обладают в 3 – 5 раз более низкой огнетушащей эффективностью по отношению к n-гептану, чем фосфазены, при этом часть этих веществ самовозгораются при контакте с воздухом, а другие разлагаются с образованием белого дыма.

Учитывая общий объём исследований, выполненных в соответствии с приведенной в таблице 1.6 программой, можно заключить, что дальнейший поиск новых перспективных ГОТВ среди упомянутых в таблице 1.6 классов веществ нецелесообразен. Однако нельзя сказать, что возможности такого поиска

полностью исчерпаны.

В частности, в [61] было показано, что не полностью галогензамещенные углеводородные молекулы, содержащие два и более атомов брома, должны обладать коротким временем жизни в атмосфере вследствие фотолиза. Для применения в качестве огнетушащих веществ наиболее перспективными считаются дибромиды [61]. Эти вещества, в частности, дифтордибромметан и дибромметан (бромистый метилен) не упомянуты в перечне запрещенных веществ Монреальского Протокола [1]. При этом бромистый метилен ранее широко использовался в качестве компонента огнетушащих смесей (составы «7» (20 % C_2H_5Br , 80 % CH_2Br_2), БМ (70 % C_2H_5Br , 30 % CH_2Br_2)). В дальнейшем будет проведена оценка времени жизни в атмосфере дифтордибромметана и дибромметана для решения вопроса о возможности их использования в качестве ГОТВ, удовлетворяющих всем современным экологическим требованиям.

Как уже упоминалось выше, в [3] наличие двойной связи в молекуле потенциального огнетушащего вещества рассматривалось только с точки зрения уменьшения времени жизни вещества в атмосфере. Однако известно [8,13], что двойная связь может обеспечивать высокую ингибирующую эффективность различных веществ по отношению к процессам газофазного горения. Необходимо отметить, что приведенные в [8,13] результаты были получены при воздействии на заранее перемешанные смеси горючих газов ряда обладающих двойной связью углеводородных ингибиторов, которые сами являются горючими веществами и, соответственно, не могут применяться в качестве ГОТВ. Однако перспективные для газового пожаротушения агенты могут обнаружиться в других классах соединений с двойной связью, в частности, среди полностью фторированных олефинов. Начальный представитель этого ряда – тетрафторэтилен (C_2F_4) является горючим газом, имеющим в смеси с воздухом концентрационные пределы распространения пламени 4,0 – 60,0 % об. [62], температуру самовоспламенения 190 °С и являющийся взрывоопасным газом при давлении выше 0,25 МПа [45]. Однако уже следующее вещество в гомологическом ряду – гексафторпропилен (C_3F_6) – является негорючим газом (не имеет концентрационных пределов

распространения пламени в воздухе [63]). Гексафторпропилен тем не менее не может рассматриваться в как ГОТВ, поскольку имеет очень высокую токсичность (летальная концентрация 0,3 % об. [64]).

Наиболее перспективными кандидатами на применение в качестве ГОТВ среди перфторолефинов могут считаться перфторизогексены (C_6F_{12}): перфтор-4-метилпентен-2, также известный как ФОЛ-62 ($CF_3CF=CFCF(CF_3)_2$, соединение с неактивной двойной связью), и перфтор-2-метилпентен-2 ($((CF_3)_2C=CFCF_2CF_3$, соединение с активной двойной связью). Согласно [45], перфторизогексены являются трудногорючими жидкостями (температура воспламенения отсутствует, температура самовоспламенения 395 °С [65]). Данные о наличии у них концентрационных пределов отсутствуют. Токсичность ФОЛ-62 невелика (класс опасности 4 [44]). В статье [65] указывается, что перфторизогексены являются озонобезопасными и не являются парниковыми газами, однако найти какие-либо литературные данные о времени жизни в атмосфере этих веществ не удалось. Хотя рассматриваемые вещества являются достаточно тяжелыми (молярная масса 300 г/моль), их точка кипения лежит в диапазоне 45 – 50 °С, что также позволяет рассматривать их в качестве перспективного огнетушащего агента.

Еще одним возможным направлением обнаружения новых ГОТВ, обладающих коротким временем жизни в атмосфере, является поиск среди соединений с напряженной химической связью (связями) в молекуле. Такими соединениями, в частности, могут быть некоторые циклические соединения, например, фторзамещенные циклоалканы.

Перфторциклопропан (C_3F_6)- простейший циклоалкан, трехчленный цикл которого обладает значительной энергией напряжения (~ 115 кДж/моль, [66]) и повышенной по сравнению с другими циклоалканами химической активностью. Вещество не токсично (применяется в офтальмологии при проведении хирургических операций [67]). Углы ССС в циклопропане составляют 60° (рисунок 1.13); малая величина угла ССС по сравнению с углом между sp^3 -гибризованными орбиталями (109,5°) позволяет предположить, что при образовании связей С — С в циклопропане не достигается максимальное

перекрывание атомных орбиталей. Такие связи называют "банановыми" (τ -связями), по своему характеру они являются промежуточными между σ - и π -связями, поэтому циклопропан может вести себя подобно олефинам. Однако, благодаря слабости "банановой" связи (длины связей С-С в незамещенном циклопропане составляют 0,151 нм; замещение атомов водорода в циклопропане атомами фтора удлинит связи С-С, делая их еще более слабыми [66]), циклопропан легко раскрывает кольцо в различных реакциях, в том числе легко разрушается в процессах гидролиза, что делает вещество нестойким при хранении, а его дальнейшее рассмотрение в качестве перспективного ГОТВ нецелесообразным.

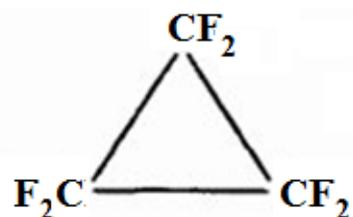


Рисунок 1.13 – Структура молекулы перфторциклопропана

В отличие от молекулы перфторциклопропана, имеющей форму равностороннего треугольника, молекула перфторциклобутана (C_4F_8) – квадрат; соответственно, углы ССС в ней равны 90° (рисунок 1.14). Соответственно, меньшее отклонение углов ССС в молекуле перфторциклобутана от значения $109,5^\circ$ делает их менее напряженными, чем молекулы циклопропана (энергия напряжения составляет 109,2 кДж/моль, [68]). В результате молекула перфторциклобутана значительно менее охотно вступает в реакции с раскрытием кольца и оказывается более стабильной, что позволяет использовать перфторциклобутан в широком спектре применений, в том числе в качестве огнетушащего вещества [19].

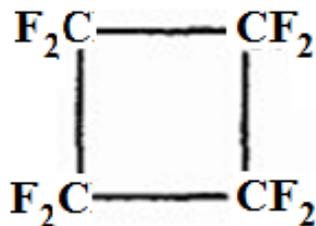


Рисунок 1.14 – Структура молекулы перфторциклобутана

Однако относительная инертность перфторциклобутана сказывается и на его экологических свойствах: при времени жизни в атмосфере более 3000 лет и GWP=10300 [36] C_4F_8 является парниковым газом и подпадает под ограничения Кигалийской поправки к Монреальскому Протоколу [2].

Таким образом, задача поиска перспективных ГОТВ среди перфторированных циклоалканов может быть сформулирована следующим образом: связь между атомами С-С в цикле должна быть сильнее, чем в молекуле перфторциклопропана, но слабее, чем в молекуле перфторциклобутана. В этом случае можно ожидать, что молекула вещества окажется достаточно прочной, чтобы обеспечить стабильность вещества при хранении, но при этом будет сравнительно легко разрушаться в условиях стратосферы, обеспечивая короткое время жизни в атмосфере.

Рассмотрим перфтор-1,2-диметилциклобутан (C_6F_{12}) в качестве перспективного ГОТВ. Структурная формула вещества представлена на рисунке 1.15.

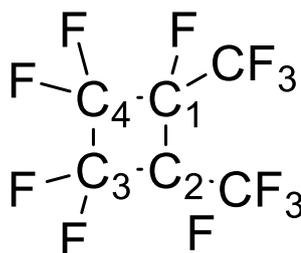


Рисунок 1.15 – Структура молекулы перфтор-1,2-диметилциклобутана

В таблице 1.7 приведены расчетные значения энергий разрыва С-С-связей в перфтор-1,2-диметилциклобутане. Нумерация атомов С в таблице 1.7 соответствует нумерации атомов С на рисунке 1.15.

Таблица 1.7 – Относительные энергии (ΔE_0) разрыва С-С-связей в перфтор-1,2-диметилциклобутане [69]

Разрываемая связь	C_1-C_2	C_2-C_3	C_3-C_4
ΔE_0 , кДж/моль	208,66	256,45	285,18

Для перфторциклобутана, используя значение длины связи С-С в его молекуле, равное 0,1548 нм [68], на основании данных работы [70] получаем,

что энергия разрыва связи С-С в его молекуле $\Delta E_0=351,67$ кДж/моль.

Для оценки энергии разрыва связи С-С в молекуле перфторциклопропана воспользуемся тем, что эта связь (τ -связь) по своему характеру является промежуточной между σ - и π - связями. Согласно [71], с энергетической точки зрения τ -связь представима как 17 % энергии σ -связи и 83 % энергии π -связи. Поскольку энергия σ -связи составляет 357 кДж/моль, а энергия π -связи – 105 кДж/моль [72], получаем для перфторциклопропана значение $\Delta E_0=147,84$ кДж/моль.

Таким образом, относительные энергии разрыва С-С-связей в перфтор-1,2-диметилциклобутане оказываются больше, чем значение ΔE_0 для перфторциклопропана, но меньше, чем значение ΔE_0 для перфторциклобутана, и можно ожидать, что перфтор-1,2-диметилциклобутан окажется достаточно стабильным при хранении, проявляя при этом высокую огнетушащую эффективность при низком значении времени жизни этого вещества в атмосфере.

С точки зрения физических свойств перфтор-1,2-диметилциклобутан может применяться в качестве ГОТВ, так как, согласно собственным данным автора, его температура кипения составляет 43 °С. Данных по токсичности этого вещества обнаружить не удалось, однако, учитывая низкую токсичность ближайших гомологов рассматриваемого вещества – перфторпропана и перфторбутана, а также отсутствие влияния перфтор-1,2-диметилциклобутана на токсичность промышленно выпускаемого ФОЛ-62, в состав которого он входит в качестве примеси [65], можно заключить, что перфтор-1,2-диметилциклобутан имеет класс опасности не ниже 4.

1.5 Создание смесевых газовых огнетушащих веществ как способ сокращения эмиссии парниковых газов в атмосферу

Поскольку полностью отказаться от использования фторированных алканов в пожаротушении нельзя, уменьшить объемы их использования в качестве ГОТВ

можно путем создания газовых огнетушащих смесей, один из компонентов которой – вещество, обладающее большим значением GWP (например, один из хладонов ряда CF_3H , $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{H}$), а другой – химическое соединение, обладающее коротким временем жизни в атмосфере. Эффект от создания смесевых агента будет максимальным, если его огнетушащая концентрация окажется ниже, чем огнетушащая концентрация входящего в состав смеси продукта с большим временем жизни в атмосфере.

К настоящему времени известно только одно подобное смесевое ГОТВ – разработанный профессором А.Н. Баратовым состав ТФМ-18И, представляющий собой смесь CF_3H и йодистого метила (CH_3I) [19]. Необходимо отметить, что целенаправленная реализация этого подхода возможна, если известен механизм превращения соединений вида $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{H}$ в пламени – только в этом случае можно ожидать, что составляющие смесь компоненты смогут взаимно усилить действие друг друга (будет получен синергетический эффект). Однако до настоящего времени нет устоявшихся представлений о том, каков механизм деструкции фторсодержащих алканов в пламени. Даже относительно начальной стадии превращения вещества существует широкий спектр мнений. Так, авторы [73] полагают, что основной реакцией расходования CF_3H является его реакция с атомарным водородом:



В то же время, согласно [14,74], трифторметан в основном потребляется в реакциях:



а в [75] утверждается, что за потребление CF_3H в пламени ответственна реакция его распада:



Наконец, авторы статьи [76] вообще отрицают химическое воздействие трифторметана на пламя, полагая его разбавителем.

Также характерно, что сколько-нибудь значимых работ в области разработки

механизма превращения фторированных ГОТВ в пламени после 2010 года опубликовано не было.

Таким образом, для продолжения исследований в направлении создания смесевых ГОТВ на основе фторированных алканов необходимо разработать схему (механизм) деструкции этих веществ в пламени, которая должна удовлетворительно описывать экспериментально наблюдаемую картину их воздействия на процессы газофазного горения. При наличии такого механизма возможен целенаправленный подбор средств управления превращением фторсодержащих хладонов в пламени, что может привести к существенному суммарному эффекту при создании газовых огнетушащих смесей [77].

1.6 Выводы по первой главе

1. Анализ статистических данных показал, что в 2019 – 2022 годах произошло 13 пожаров на объектах, относящихся к нефтегазовому комплексу и защищенных автоматическими установками газового пожаротушения (АУГП), что составляет почти половину всех крупных пожаров в этот период. Во всех случаях пожар был оперативно потушен, что свидетельствует о критической важности применения объемных средств тушения.

2. Из рассмотренного объема данных следует, что во всех сферах применения объемных средств пожаротушения в нефтегазовом комплексе, кроме объектов энергетики и модулей морских платформ, основным газовым огнетушащим веществом с долей от 43 до 100 % в зависимости от области применения являются фторированные углеводороды.

3. Показано, что правовое регулирование обращения ОРВ на территории Российской Федерации создало не имеющую аналогов в мире ситуацию, когда вопросы обращения озоноразрушающих веществ успешно регулируются только рыночными механизмами и не требуют введения дорогостоящих национальных программ по выводу из обращения ОРВ. Российская Федерация никогда не

испытывала недостатка в ОРВ для обеспечения критических нужд страны. Таким образом российский опыт правового регулирования обращения озоноразрушающих веществ можно признать наиболее успешным среди всех стран, являющихся сторонами Монреальского Протокола.

4. Выявлено, что следствием применения Монреальского Протокола о веществах, разрушающих озоновый слой Земли и национальных норм правового регулирования стран, являющихся сторонами Монреальского Протокола, стало увеличение выбросов парниковых газов в атмосферу, что повлекло за собой принятие международных ограничительных мер по сокращению их эмиссии. Показано, что после ратификации Российской Федерацией Кигалийской поправки к Монреальскому Протоколу российское производство ГФУ для целей пожаротушения к 2036 году должно сократится на 85 %, что будет представлять серьезную проблему из-за отсутствия отечественных технологий производства газовых огнетушащих веществ, обладающих низким значением потенциала глобального потепления.

5. На примере фторированного кетона 5-1-12 показано, что для правильной оценки воздействия вещества на атмосферу необходимо учитывать продукты его превращения и обоснована необходимость продолжения исследований по поиску короткоживущих газовых огнетушащих веществ, не образующих при разложении перфтормасляной кислоты. Выявлена необходимость изменения методов испытаний тяжелых газовых огнетушащих веществ для учета неоднородности их распределения в помещении.

6. Показано, что существующие газовые огнетушащие вещества с коротким временем жизни в атмосфере обладают рядом недостатков, которые ограничивают их применение. Обоснована целесообразность поиска новых ГОТВ с коротким временем жизни в атмосфере среди углеводородов, содержащих два атома брома в молекуле (дибромидов).

7. Сформулирована новая концепция поиска перспективных газовых огнетушащих веществ с коротким временем жизни в атмосфере среди химических соединений, не содержащих атомов брома или йода, но обладающих слабыми

химическими связями, в частности, полностью фторированных олефинов и циклоалканов.

8. Показано, что в настоящее время отсутствуют общепризнанные взгляды на механизм превращения фторсодержащих ГОТВ в пламени. Для продолжения исследований в направлении создания смесевых газовых огнетушащих композиций на основе фторированных алканов необходимо разработать схему деструкции этих веществ в пламени, которая будет удовлетворительно описывать экспериментально наблюдаемую картину их воздействия на процессы газофазного горения. Выявление особенностей механизма превращения фторированных алканов в пламени сделает возможным целенаправленный подбор средств управления этим процессом и откроет путь к созданию высокоэффективных газовых огнетушащих смесей с минимальным содержанием парниковых газов.

ГЛАВА 2 РАСЧЕТ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ В АТМОСФЕРЕ НОВЫХ ГАЗОВЫХ ОГНЕТУШАЩИХ ВЕЩЕСТВ И МЕХАНИЗМОВ ДЕСТРУКЦИИ ХЛАДОНОВ 23 И 227ea В ПЛАМЕНИ СМЕСИ МЕТАН-КИСЛОРОД

2.1 Методика расчета времени жизни химического соединения в атмосфере

За время жизни химического соединения в атмосфере принято считать время, за которое начальная концентрация исследуемого вещества в атмосфере уменьшится в e раз. Подробно методика расчета данного параметра изложена в работе [78], также работа по изучению времени распада химического соединения в атмосфере проводилась российскими учеными, основные результаты которой изложены в [79]. Ниже приведены основные формулы для определения времени жизни химического соединения в атмосфере.

Для определения времени жизни вещества в атмосфере принимается несколько допущений:

- 1) тропосфера рассматривается как квазиоднородная среда, в которой перемешивание происходит в течение нескольких суток;
- 2) не учитывается неоднородность распределения частиц, определяемая расстоянием от источника их образования по горизонтали и по вертикали.

Время жизни химического соединения в атмосфере t определяется по формуле (2.1), учитывающей процессы разрушения вещества при взаимодействии с радикалами ОН, тропосферным озоном, фотодеструкции и вымывания вещества из атмосферы осадками:

$$t = \frac{1}{k_{\text{ОН}}[\text{ОН}] + \frac{1}{t_{\text{фото}}} + k_{\text{в}} + k_{\text{O}_3}[\text{O}_3]}, \quad (2.1)$$

где $k_{\text{ОН}}$ – константа скорости реакции взаимодействия рассматриваемого соединения с гидроксильными радикалами;

$t_{\text{фото}}$ – время снижения концентрации вещества в e раз за счет фотодиссоциации;

$k_{\text{в}}$ – константа выведения вещества из атмосферы за счет физических

взаимодействий (соответствует времени снижения концентрации вещества в e раз за счет процессов физического выведения вещества из атмосферы);

k_{O_3} – константа скорости реакции взаимодействия рассматриваемого соединения с озоном;

$[OH]$ и $[O_3]$ – средние концентрации гидроксильных радикалов и озона в тропосфере.

Время фотодиссоциации определяется выражением (2.2):

$$\frac{1}{t_{\text{фото}}} = \int_{290\text{нм}}^{700\text{нм}} S(\lambda)I(\lambda)\varphi(\lambda)d\lambda, \quad (2.2)$$

где $S(\lambda)$ – поперечное сечение поглощения данного соединения в зависимости от длины волны;

$I(\lambda)$ – интенсивность солнечного света в тропосфере в зависимости от длины волны;

$\varphi(\lambda)$ – квантовый выход фоторазрушения рассматриваемого соединения [78].

2.2 Расчёт времени жизни в атмосфере перспективных газовых огнетушащих веществ

Данный раздел посвящен расчету времени жизни в атмосфере веществ, предложенных к рассмотрению в главе 1 настоящей работы в качестве ГОТВ. Ниже приводятся результаты определения времени жизни для дибромметана с использованием более точных переменных, чем в статье [79], дифтордибромметана, 1,2-диметилциклобутана, перфтор-2-метилпентена-2 и перфтор-4-метилпентена-2.

Расчёт времени жизни в атмосфере CH_2Br_2

Оценка времени жизни в атмосфере CH_2Br_2 осуществлялась с

использованием формулы (2.1). В расчете принимались значения $[OH] = 9,7 \cdot 10^5$ молекул/см³ [80], $k_{OH} = 1,11 \cdot 10^{-13}$ см³ · молекул⁻¹ · с⁻¹ [81].

Для оценки влияния фотохимических процессов на выведение дибромметана из атмосферы с учетом данных работы [82] в диапазоне длин волн от 290 до 340 нм получен спектр поглощения CH₂Br₂ и спектр солнечного излучения для осредненного значения содержания озона в тропосфере [21] (рисунок 2.1).

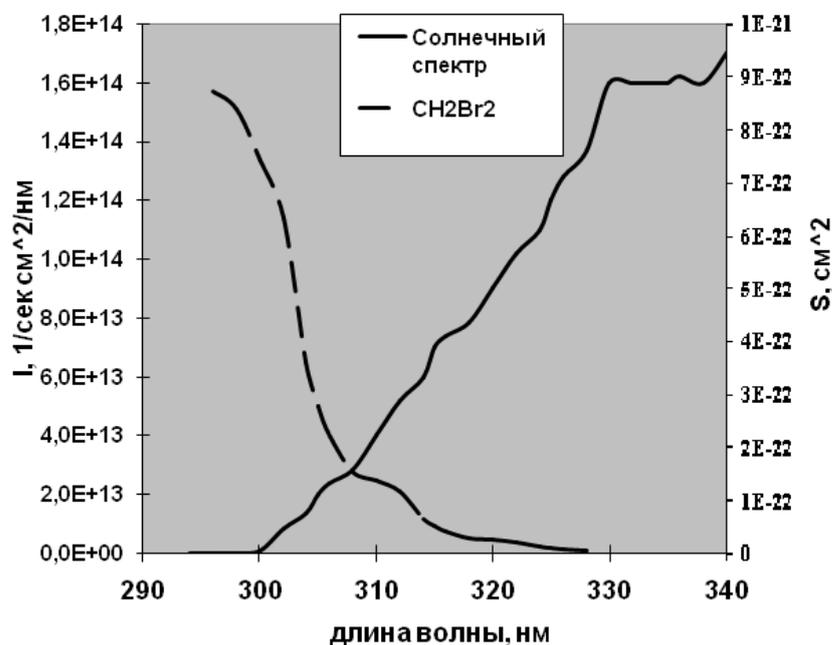


Рисунок 2.1 – Спектр поглощения бромистого метилена и солнечный спектр в тропосфере при положении солнца в зените (толщина озонового слоя 3 мм) [21]

Тогда для квантового выхода $\varphi(\lambda) = 1$ [82] с использованием формулы (2.2), получаем, что время разрушения дибромметана в тропосфере за счет фотохимических процессов составляет 2 года.

В расчете принято значение константы вымывания вещества из атмосферы k_v , равное $6 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹ [83].

Расчет потенциала Гиббса показывает, что в условиях характерных для тропосферы температур реакция:



не идет, что подтверждается сведениями из кинетической базы данных [84].

Воспользовавшись формулой 2.1 вычисляем значение времени жизни в атмосфере для дибромметана равное 1476563 сек, или 17 суток.

Поскольку полученное значение t в 10,6 раза меньше характерного времени достижения эмитированным на поверхности Земли веществом стратосферы (181 день), бромистый метилен очень быстро разрушается в тропосфере и его потенциал озоноразрушающего действия следует принять равным нулю; кроме того, продукты с таким временем жизни в атмосфере имеют потенциал глобального потепления не более 1, то есть не являются парниковыми газами [85]. Таким образом, исследованное вещество безопасно для атмосферы [86].

Расчёт времени жизни в атмосфере CF_2Br_2

Согласно [79], средняя концентрация гидроксильных радикалов в тропосфере составляет $9,7 \cdot 10^5$ молекул/см³. При температуре 298 К константа скорости взаимодействия CF_2Br_2 составляет $5,0 \cdot 10^{-16}$ см³/(молекул·с) [87]. Тогда $k_{\text{OH}}[\text{OH}] = 4,85 \cdot 10^{-10}$ с⁻¹.

Для дифтордибромметана квантовый выход фоторазрушения близок к единице [82], поэтому время его фоторазрушения определяется интегралом перекрытия спектра поглощения и спектра солнечного излучения в тропосфере. Поскольку данные по средней интенсивности солнечного света в тропосфере найти не удалось, нами проведен оценочный расчет с использованием спектра прямого солнечного излучения при разных эффективных толщинах озонового слоя. Результаты расчета приведены на рисунках 2.2 и 2.3.

На Рисунке 2.2 показаны спектр поглощения дифтордибромметана (согласно [87]) и спектр солнечного излучения при эффективной толщине озонового слоя 3 мм (согласно [82]), что соответствует положению солнца в зените. При расчете использованы данные [87].

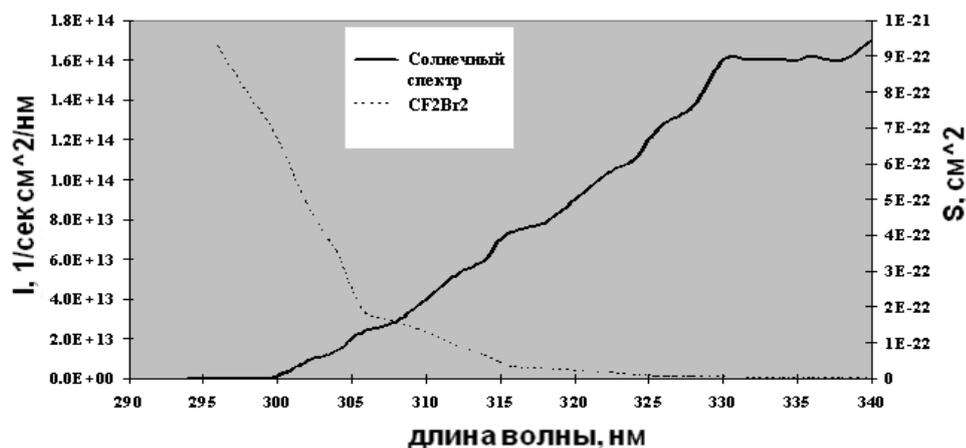


Рисунок 2.2 – Спектр поглощения CF_2Br_2 и солнечный спектр в тропосфере при положении солнца в зените (толщина озонового слоя 3 мм) [87]

На Рисунке 2.3 показан спектр перекрывания солнечного излучения и поглощения CF_2Br_2 при эффективной толщине озонового слоя 3 мм. Площадь под спектром перекрывания характеризует значение интеграла

$$\int_{290\text{нм}}^{700\text{нм}} S(\lambda)I(\lambda)\varphi(\lambda)d\lambda.$$

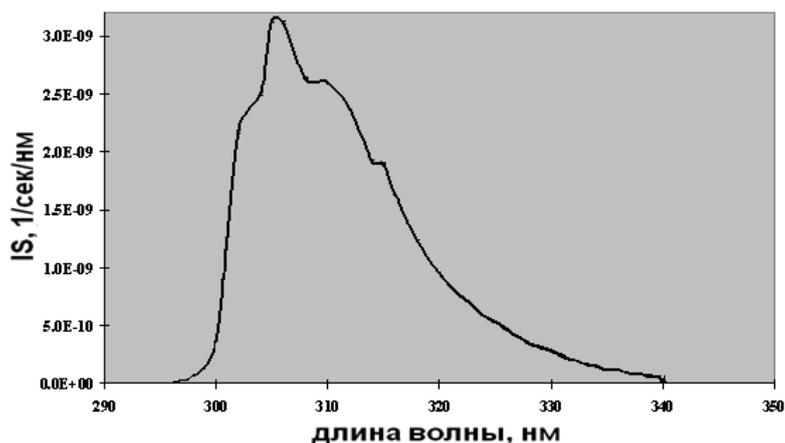


Рисунок 2.3 – Перекрывание спектров солнечного излучения и поглощения CF_2Br_2 при эффективной толщине озонового слоя 3 мм [87]

Расчетное значение интеграла $\int_{290\text{нм}}^{700\text{нм}} S(\lambda)I(\lambda)\varphi(\lambda)d\lambda$ составляет при толщине озонового слоя 3 мм $5,115 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$. Тогда $t_{\text{фото}} = 1,95 \cdot 10^7 \text{ с}$, или 0,619 года.

Данных по значению параметра k_b в литературе обнаружить не удалось, поэтому в расчете принимаем $k_b=0$. Каких-либо указаний на существенность

реакции дифтордибромметана с озоном нам обнаружить не удалось, поэтому в данной работе влияние этого процесса на время жизни CF_2Br_2 в атмосфере не рассматривается.

На основании полученных результатов получаем, что время жизни дифтордибромметана в тропосфере составляет 19531822 сек, или 226 дней. При этом основным механизмом выведения CF_2Br_2 из атмосферы является фотолиз. Т.к. время жизни дифтордибромметана в атмосфере превышает 6 месяцев, продукт не является сверхкороткоживущим агентом (VSLS) и достигнет стратосферы. В силу этого дальнейшему рассмотрению как огнетушащее вещество CF_2Br_2 не подлежит [88].

Расчёт времени жизни в атмосфере C_6F_{12}

В данном разделе проведен расчет времени жизни в атмосфере для 1,2-диметилциклобутана, перфтор-2-метилпентена-2 и перфтор-4-метилпентена-2, имеющих общую формулу C_6F_{12} .

Структурная формула перфтор 1,2 диметилциклобутана показана на рисунке 2.4:

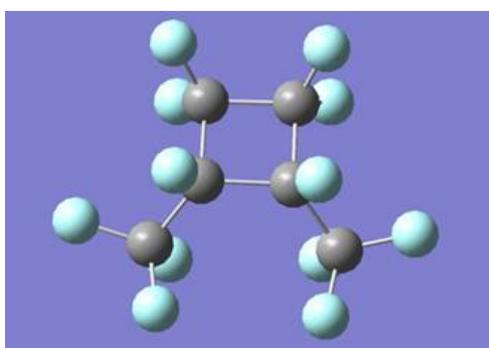


Рисунок 2.4 – Пространственно-структурная формула перфтор 1,2-диметилциклобутана (C_6F_{12}). Темные шарики означают атомы С, а светло-голубые – атомы F

Можно видеть, что молекула представляет собой бутановое кольцо с присоединенными к нему с одной стороны кольца двумя метильными группами CF_3 . Эти особенности строения молекулы C_6F_{12} используются в дальнейшем

при решении поставленных задач.

На Рисунке 2.5 показан спектр поглощения C_6F_{12} в коротковолновой ультрафиолетовой области 110-200 нм, рассчитанный с помощью программы квантово-механических расчетов Gaussian 09 [89]. Для перевода «поглощательной способности», отложенной по оси ординат, в привычные единицы для сечений поглощения света S , $см^2$, нужно воспользоваться коэффициентом $1,66 \cdot 10^{-21}$. Тогда получаем, что максимальное сечение поглощения C_6F_{12} на длине 130 нм составляет $1,36 \cdot 10^{-18} см^2$, а на длине волны 163 нм – $8,63 \cdot 10^{-19} см^2$. Для сравнения укажем, что максимальное сечение поглощения хлорфторуглерода-11 (CFC-11, $CFCl_3$) (который в дальнейшем будет использоваться нами в качестве репера сравнения) на длине волны 176 нм (где интенсивность солнечного излучения больше, чем на длинах волн 130 и 163 нм) составляет $3,24 \cdot 10^{-18} см^2$ [90]. Отсюда следует, что сток по каналу фотодиссоциации не может обеспечить C_6F_{12} время жизни, меньшее времени жизни CFC-11, которое составляет 45 лет ($1,42 \cdot 10^9$ сек) [91].

Таким образом, для расчета принимаем $t_{\text{фото}} = 1,42 \cdot 10^9$ сек.

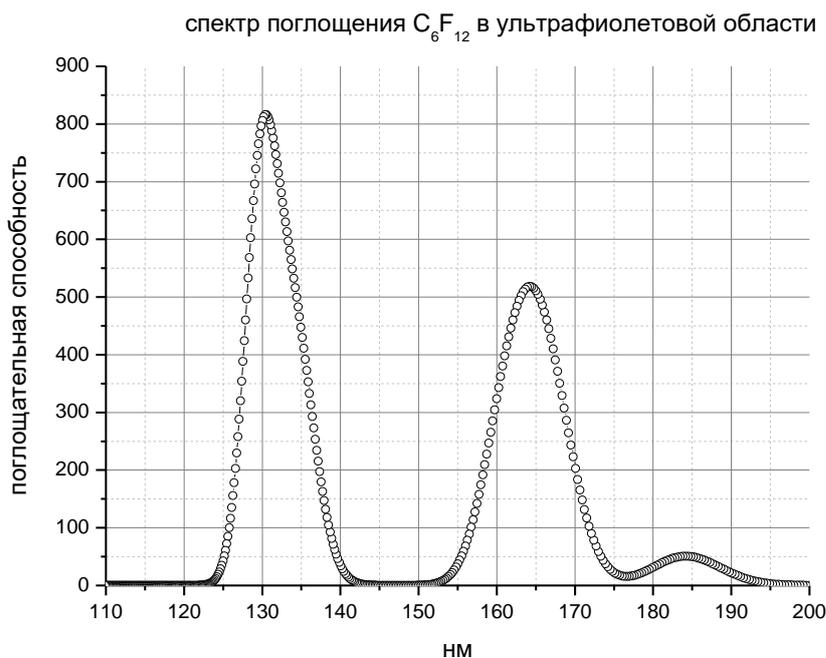


Рисунок 2.5 – Спектр поглощения C_6F_{12} в диапазоне длин волн 110-200 нм, рассчитанный с помощью программы квантово-механических расчетов [89]

Химическое воздействие на C_6F_{12} возможно через реакции с ОН радикалами:



Константа скорости этой химической реакции для перфтор-1,2-диметилциклобутана не известна. Поэтому мы воспользовались кинетическими данными о реакции другого соединения с тем же элементным составом, C_6F_{12} , перфтор-2-метилпент-2-ен, константа скорости реакции которого с ОН равна $2,17 \cdot 10^{-15} (T/298)^{3,90} e^{8,68/RT} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, где R —газовая постоянная, равная $8,31 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}$, T —температура в Кельвинах [84]. Структурная формула этого соединения показана на Рисунке 2.6. Можно видеть, что, как и исследуемое соединение, наш аналог представляет собой углеродный скелет, окруженный атомами фтора. В [69] на основании рассмотрения данных по энергии разрыва связей, делается вывод о том, что перфтор-1,2-диметилциклобутан, перфтор-2-метилпентен-2 и перфтор-4-метилпентен-2 обладают одинаковыми свойствами, вступая в реакцию с ОН. Таким образом, мы принимаем, что $k(T)_{C_6F_{12}} = 2,17 \cdot 10^{-15} (T/298)^{3,90} e^{8,68/RT} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$.

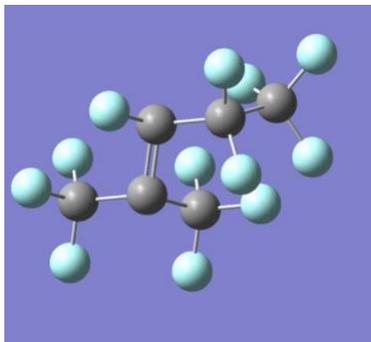


Рисунок 2.6 – Структурная формула перфтор-2-метилпентен-2

Данных по значению параметра k_b в литературе обнаружить не удалось, поэтому в расчете принимаем $k_b=0$. Каких-либо указаний на существенность реакции C_6F_{12} с озоном нам обнаружить также не удалось, поэтому в данной работе влияние этого процесса на время жизни C_6F_{12} в атмосфере не рассматривается.

Подстановка данных в формулу для расчета t дает время жизни C_6F_{12} в атмосфере $1,5 \cdot 10^6$ сек (17,4 суток). Основным механизмом выведения C_6F_{12} из атмосферы являются его реакция с гидроксильными радикалами. C_6F_{12} является веществом, быстро разрушающимся в тропосфере и удовлетворяющим всем современным экологическим требованиям, предъявляемым к таким продуктам [92,93].

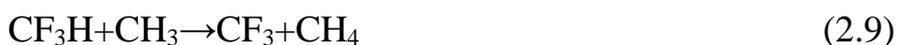
2.3 Расчет механизма деструкции хладона 23 в пламени смеси метан-кислород

Механизм деструкции трифторметана в пламени рассчитывался на основании экспериментально измеренных концентраций промежуточных веществ (H, O, OH, CH, CH₂, CH₃, CF, CF₂, CF₃, CFO) [94] в пламени бедной, богатой и стехиометрической смеси метана с кислородом при атмосферном начальном давлении. Расчет проводился для диапазона температур 600 – 1200 К. Постадийный механизм строился путем сравнения скоростей элементарных реакций с учетом только тех элементарных реакций, кинетические параметры которых известны.

Используемое в расчетах выражение для константы скорости химической реакции имеет вид: $k(T) = A(T/298)^n e^{E_a/RT}$ см³с⁻¹, где R – газовая постоянная, равная 8,314472·10⁻⁰³ кДж/моль·К, T – температура (К), E_a – энергия активации элементарной реакции, кДж/моль. Размерность предэкспоненциального множителя A для бимолекулярных реакций – молек./ (см³·с), для тримолекулярных реакций – молек²/ (см⁶·с).

Расчет стадии расходования CF₃H

Согласно имеющимся кинетическим данным, возможны реакции CF₃H с H, O, OH, радикалами CH₃, а также тепловой распад молекулы трифторметана (реакция взаимодействия с любой частицей в системе (M)):



Кинетические параметры этих реакций имеют вид: для реакции (2.5) $A_{2.5}=0,83 \cdot 10^{-16}$, $n_{2.4}=0$, $E_{a2.5}=240$ кДж/моль [95]; для реакции (2.6) $A_{2.6}=3,67 \cdot 10^{-13}$, $n_{2.6}=2,74$, $E_{a2.6}=42,32$ кДж/моль [96]; для реакции (2.7) $A_{2.7}=8,3 \cdot 10^{-12}$, $n_{2.7}=0$, $E_{a2.7}=44,9$ кДж/моль [97]; для реакции (2.8) $A_{2.8}=1,43 \cdot 10^{-13}$, $n_{2.8}=1,55$, $E_{a2.8}=15,37$ кДж/моль [98]; для реакции (2.9) $A_{2.9}=8,82 \cdot 10^{-20}$, $n_{2.9}=0$, $E_{a2.9}=0$ кДж/моль [99].

Результаты расчета стадии расходования CF_3H приведены в таблицах 2.1 – 2.3. Выделены реакции, вносящие существенный вклад в расходование трифторметана.

Таблица 2.1 – Расчёт вклада реакций (2.5) – (2.9) (в %) в расходование CF_3H при горении стехиометрической метан-кислородной смеси

Т, К	600	800	1000	1200
реакция (2.5)	0	0	0	0
реакция (2.6)	20	56	77	87
реакция (2.7)	4	6	5	3
реакция (2.8)	76	38	18	10
реакция (2.9)	0	0	0	0

Таблица 2.2 – Расчёт вклада реакций (2.5) – (2.9) (в %) в расходование CF_3H при горении богатой метан-кислородной смеси

Т, К	600	800	1000	1200
реакция (2.5)	0	0	0	0
реакция (2.6)	20	56	77	87
реакция (2.7)	4	6	5	3
реакция (2.8)	76	39	18	9
реакция (2.9)	0	0	0	0

Таблица 2.3 – Расчёт вклада реакций (2.5) – (2.9) (в %) в расходование CF_3H при горении бедной метан-кислородной смеси

Т, К	600	800	1000	1200
реакция (2.5)	0	0	0	0
реакция (2.6)	0	1	3	6
реакция (2.7)	5	13	20	24
реакция (2.8)	95	86	77	70
реакция (2.9)	0	0	0	0

Из полученных данных следует, что трифторметан реагирует с образованием радикала CF_3 . Реакция распада CF_3H в пламени метанкислородной смеси любого состава (бедная, богатая, стехиометрическая) не значима. Таким образом, при превращении трифторметана в пламени имеет место не его распад вследствие

высокой температуры, а превращение вещества при его взаимодействии с Н, О и ОН. Этот вывод опровергает классические представления о том, что превращение исходных реагентов в пламени протекает по молекулярному пути [100–102], распространенные до настоящего времени.

Реакция CF_3H с атомарным водородом играет существенную роль при горении богатых и оклостехиометрических смесей, а в бедных смесях преобладают окислительные процессы. Процесс (2.6), способен эффективно конкурировать с основной стадией разветвления реакционных цепей $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$, следовательно, первая стадия превращения трифторметана в пламени вносит значительный вклад в ингибирование реакции горения метана в кислороде в случае богатых и оклостехиометрических смесей, а в бедных смесях эффект ингибирования слабеет. Необходимо отметить, что окислительные процессы взаимодействия CF_3H с О и ОН, не внося вклад в ингибирование, обеспечивают дополнительное тепловыделение и тем самым ухудшают условия подавления горения бедных смесей.

Расчет стадии расходования CF_3

Согласно имеющимся кинетическим данным, возможны реакции CF_3 с Н, О, ОН, H_2 , радикалами CF_3 и атомарным водородом в присутствии третьей частицы (М):



Кинетические параметры этих реакций имеют вид: для реакции (2.10) $A_{2.10} = 0,03 \cdot 10^{-25,4}$, $n_{2.10} = -1$, $E_{a2.10} = 0$ кДж/моль [103]; для реакции (2.11)

$A_{2.11}=8,85 \cdot 10^{-11}$, $n_{2.11}=0$, $E_{a2.11}=0$ кДж/моль [104]; для реакции (2.12) $A_{2.12}=1,54 \cdot 10^{-13}$, $n_{2.12}=0$, $E_{a2.12}=0$ кДж/моль [105]; для реакции (2.13) $A_{2.13}=0,67 \cdot 10^{-11}$, $n_{2.13}=0$, $E_{a2.13}=0$ кДж/моль [106]; для реакции (2.14) $A_{2.14}=0,03 \cdot 10^{-28,15}$, $n_{2.14}=-1$, $E_{a2.14}=0$ кДж/моль [103], для реакции (2.15) $A_{2.15}=0,17 \cdot 10^{-10,68}$, $n_{2.15}=0$, $E_{a2.15}=0$ кДж/моль [103].

Результаты расчета стадии расходования радикала CF_3 приведены в таблицах 2.4 – 2.6. Выделены реакции, вносящие существенный вклад в расходование CF_3 .

Таблица 2.4 – Расчёт вклада реакций (2.10) – (2.15) (в %) в расходование CF_3 при горении стехиометрической метанкислородной смеси

Т, К	600	800	1000	1200
Реакция (2.10)	0	0	0	0
Реакция (2.11)	99	99	98	98
Реакция (2.12)	0	0	0	0
Реакция (2.13)	1	1	2	2
Реакция (2.14)	0	0	0	0
Реакция (2.15)	0	0	0	0

Таблица 2.5 – Расчёт вклада реакций (2.10) – (2.15) (в %) в расходование CF_3 при горении богатой метан-кислородной смеси

Т, К	600	800	1000	1200
Реакция (2.10)	0	0	0	0
Реакция (2.11)	100	100	100	100
Реакция (2.12)	0	0	0	0
Реакция (2.13)	0	0	0	0
Реакция (2.14)	0	0	0	0
Реакция (2.15)	0	0	0	0

Таблица 2.6 – Расчёт вклада реакций (2.10) – (2.15) (в %) в расходование CF_3 при горении бедной метан-кислородной смеси

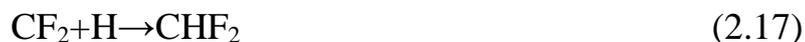
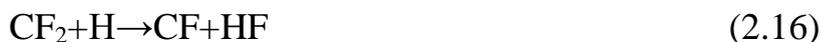
Т, К	600	800	1000	1200
Реакция (2.10)	0	0	0	0
Реакция (2.11)	56	49	38	31
Реакция (2.12)	1	1	2	2
Реакция (2.13)	43	50	60	67
Реакция (2.14)	0	0	0	0
Реакция (2.15)	0	0	0	0

Из полученных данных следует, что радикал CF_3 реагирует с образованием радикала CF_2 и фторфосгена COF_2 ; восстановления исходного вещества (трифторметана) не происходит.

В стехиометрической и богатой смесях реакции с участием CF_3 почти на 100 % протекают за счет взаимодействия с атомарным водородом. В бедной смеси роль реакции CF_3 с атомарным водородом уменьшается, а возрастает роль окислительных процессов с участием O и OH.

Расчет стадии расходования CF_2

Согласно имеющимся кинетическим данным, возможны реакции CF_2 с H, O, OH, радикалами CF_2 , молекулярным кислородом, а также реакция распада CF_2 в присутствии любой частицы (M):



Реакции (2.21) и (2.22) протекают при температуре ниже 600 К [103], реакция (2.23) – при температуре более 2600 К [103], поэтому в расчете не учитываются.

Кинетические параметры этих реакций имеют вид: для реакции (2.16) $A_{2.16} = 3,9 \cdot 10^{-11}$, $n_{2.16} = 0$, $E_{a2.16} = 0$ кДж/моль [106]; для реакции (2.17) $A_{2.17} = 7,38 \cdot 10^{-19}$, $n_{2.17} = -0,32$, $E_{a2.17} = 32,2$ кДж/моль [106]; для реакции (2.18) $A_{2.18} = 0,17 \cdot 10^{-10}$, $n_{2.18} = 0$, $E_{a2.18} = 0$ кДж/моль [105]; для реакции (2.19) $A_{2.19} = 1,6 \cdot 10^{-10}$, $n_{2.19} = 0$, $E_{a2.19} = 0$ кДж/моль [98]; для реакции (2.20) $A_{2.20} = 4 \cdot 10^{-11}$, $n_{2.20} = 0$, $E_{a2.20} = 0$ кДж/моль [107].

Результаты расчета стадии расходования радикала CF_2 приведены в таблицах 2.7 – 2.9. Выделены реакции, вносящие существенный вклад в расходование CF_2 .

Таблица 2.7 – Расчёт вклада реакций (2.16) – (2.20) (в %) в расходование CF_2 при горении стехиометрической метан-кислородной смеси

Т, К	600	800	1000	1200
реакция (2.16)	64	57	46	39
реакция (2.17)	0	0	0	0
реакция (2.18)	3	3	4	5
реакция (2.19)	26	32	40	45
реакция (2.20)	7	8	10	11

Таблица 2.8 – Расчёт вклада реакций (2.16) – (2.20) (в %) в расходование CF_2 при горении богатой метан-кислородной смеси

Т, К	600	800	1000	1200
реакция (2.16)	99	99	99	98
реакция (2.17)	0	0	0	0
реакция (2.18)	0	0	0	0
реакция (2.19)	1	1	1	2
реакция (2.20)	0	0	0	0

Таблица 2.9 – Расчёт вклада реакций (2.16) – (2.20) (в %) в расходование CF_2 при горении бедной метан-кислородной смеси

Т, К	600	800	1000	1200
реакция (2.16)	2	1	1	1
реакция (2.17)	0	0	0	0
реакция (2.18)	8	8	8	8
реакция (2.19)	72	73	73	73
реакция (2.20)	18	18	18	18

Из полученных данных следует, что радикал CF_2 реагирует с образованием радикала CF , фторфосгена COF_2 , CFO и HF .

В богатой смеси реакции с участием CF_2 почти на 100 % протекают за счет взаимодействия с атомарным водородом. В стехиометрической и бедной смесях роль реакции CF_2 с атомарным водородом уменьшается, а возрастает роль окислительных процессов с участием O и OH .

Расчет стадии расходования COF_2

Из литературы известна только одна реакция расходования COF_2 :



Согласно [108], эта реакция имеет следующие кинетические параметры:

$A_{2.24}=7,47 \cdot 10^{-11}$, $n_{2.24}=0$, $E_{a2.24}=95,62$ кДж/моль. Поскольку реакция только одна, принимаем, что фторфосген расходуется в реакциях с атомарным водородом в 100 % случаев для любой расчетной температуры.

Расчет стадии расходования CF

Согласно имеющимся кинетическим данным, возможны реакции CF с H и молекулярным кислородом:



Кинетические параметры этих реакций имеют вид: для реакции (2.25) $A_{2.25}=0,33 \cdot 10^{-10}$, $n_{2.25}=0$, $E_{a2.25}=0$ кДж/моль [109]; для реакции (2.26) $A_{2.26}=6,08 \cdot 10^{-11}$, $n_{2.26}=0$, $E_{a2.26}=78,9$ кДж/моль [110].

Результаты расчета стадии расходования радикала CF приведены в таблицах 2.10 – 2.12. Выделены реакции, вносящие существенный вклад в расходование CF.

Таблица 2.10 – Расчёт вклада реакций (2.25) – (2.26) (в %) в расходование CF при горении стехиометрической метан-кислородной смеси

T, K	600	800	1000	1200
реакция (2.25)	100	100	100	100
реакция (2.26)	0	0	0	0

Таблица 2.11 – Расчёт вклада реакций (2.25) – (2.26) (в %) в расходование CF при горении богатой метан-кислородной смеси

T, K	600	800	1000	1200
реакция (2.25)	100	99	94	81
реакция (2.26)	0	1	6	19

Таблица 2.12 – Расчёт вклада реакций (2.25) – (2.26) (в %) в расходование CF при горении бедной метан-кислородной смеси

T, K	600	800	1000	1200
реакция (2.25)	100	100	100	100
реакция (2.26)	0	0	0	0

Из полученных данных следует, что абсолютно доминирующей реакцией является реакция с молекулярным кислородом.

Расчет стадии расходования CFO

Согласно имеющимся кинетическим данным, возможны реакции CFO с H, O, OH, радикалом CFO и реакция распада с участием любой частицей (M):



Кинетические параметры этих реакций имеют вид: для реакции (2.27) $A_{2.27}=4,15 \cdot 10^{-11}$, $n_{2.27}=0$, $E_{a2.27}=0$ кДж/моль [111]; для реакции (2.28) $A_{2.28}=9,96 \cdot 10^{-11}$, $n_{2.28}=0$, $E_{a2.28}=0$ кДж/моль [97]; для реакции (2.29) $A_{2.29}=1,7 \cdot 10^{-10}$, $n_{2.29}=0$, $E_{a2.29}=0$ кДж/моль [105]; для реакции (2.30) $A_{2.30}=10^{-9}$, $n_{2.30}=0$, $E_{a2.30}=28,2$ кДж/моль [112]; для реакции (2.31) $A_{2.31}=3,7 \cdot 10^{-11}$, $n_{2.31}=0$, $E_{a2.31}=0,32$ кДж/моль [13].

Результаты расчета стадии расходования радикала CFO приведены в таблицах 2.13 – 2.15. Выделены реакции, вносящие существенный вклад в расходование CFO.

Таблица 2.13 – Расчёт вклада реакций (2.27) – (2.31) (в %) в расходование CFO при горении стехиометрической метан-кислородной смеси

T, K	600	800	1000	1200
реакция (2.27)	40	20	11	8
реакция (2.28)	10	6	6	5
реакция (2.29)	16	11	9	9
реакция (2.30)	34	63	74	78
реакция (2.31)	0	0	0	0

Таблица 2.14 – Расчёт вклада реакций (2.27) – (2.31) (в %) в расходование CFO при горении богатой метан-кислородной смеси

T, K	600	800	1000	1200
реакция (2.27)	92	76	59	49
реакция (2.28)	0	0	0	0
реакция (2.29)	0	0	1	1
реакция (2.30)	8	24	40	50
реакция (2.31)	0	0	0	0

Таблица 2.15 – Расчёт вклада реакций (2.27) – (2.31) (в %) в расходование CFO при горении бедной метанкислородной смеси

T, K	600	800	1000	1200
реакция (2.27)	1	1	1	0
реакция (2.28)	32	27	24	24
реакция (2.29)	55	46	42	41
реакция (2.30)	12	26	33	35
реакция (2.31)	0	0	0	0

Из полученных результатов следует, что в богатой и стехиометрической смесях существенную роль играет реакция с атомарным водородом (2.27), при этом роль этой реакции уменьшается с ростом температуры, а возрастает роль реакции (2.30). В бедных смесях реакция (2.27) незначима, а реакции CFO с O и OH (2.28) и (2.29) становятся определяющими. Реакция (2.30) существенна в смесях любого состава.

Расчеты проводились для диапазона температур 600 – 1200 K, и сделанные выводы относятся ко всему диапазону. Схемы, выполненные для 1000 K (Рисунки 2.7 – 2.9), показывают характерную картину.

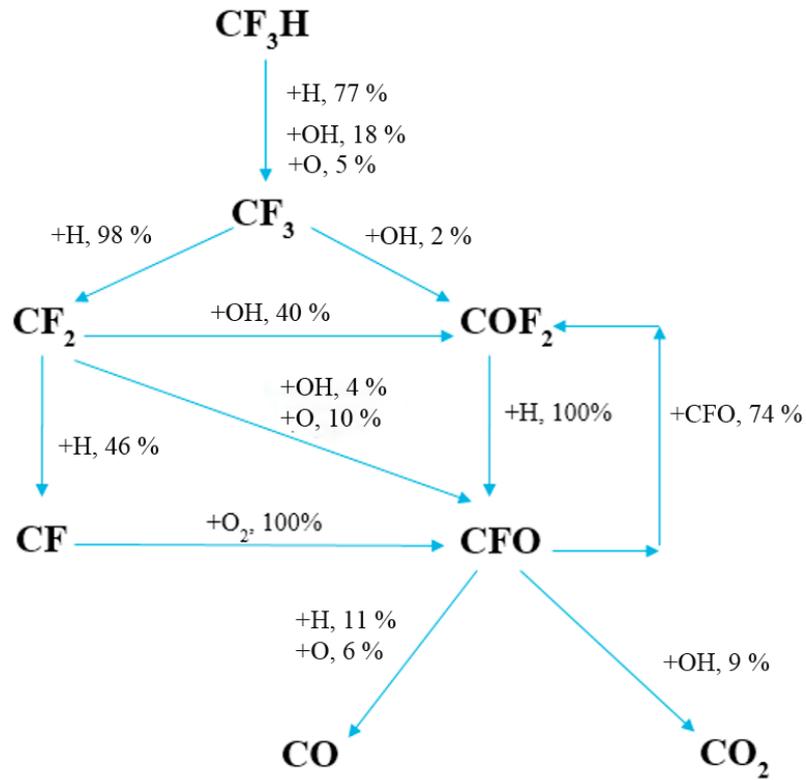


Рисунок 2.7 – Схема деструкции CF_3H в пламени стехиометрической метан-кислородной смеси, $T=1000\text{ K}$

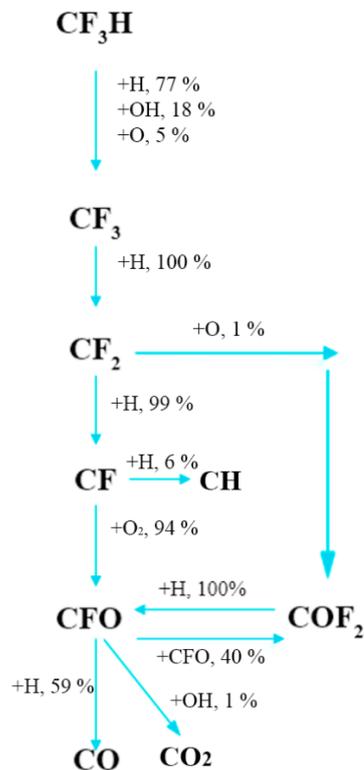


Рисунок 2.8 – Схема деструкции CF_3H в пламени богатой метан-кислородной смеси, $T=1000\text{ K}$

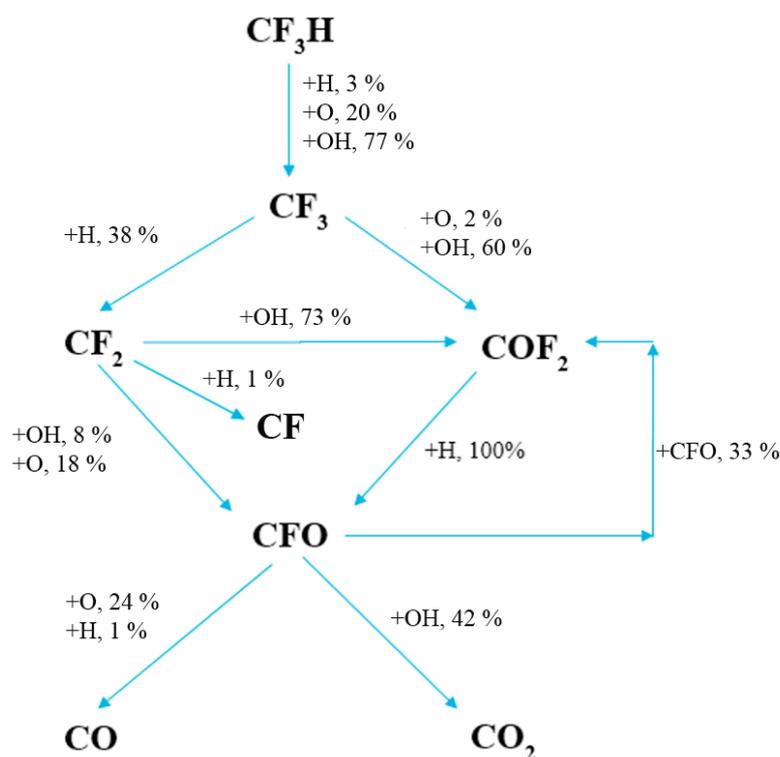


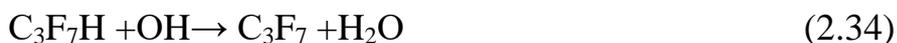
Рисунок 2.9 – Схема деструкции CF_3H в пламени бедной метан-кислородной смеси, $T=1000\text{ K}$

2.4 Расчет механизма деструкции хладона 227ea в пламени смеси метан-кислород

Аналогично разделу 2.3, механизм деструкции гептафторпропана в пламени рассчитывался на основании экспериментально измеренных концентраций промежуточных веществ (H , O , OH , CH , CH_2 , CH_3 , CF , CF_2 , CF_3 , CFO) [93] в пламени бедной, богатой и стехиометрической смеси метана с кислородом при атмосферном начальном давлении. Расчет проводился для диапазона температур $600 - 1200\text{ K}$. Постадийный механизм строился путем сравнения скоростей элементарных реакций с учетом только тех элементарных реакций, кинетические параметры которых известны.

Расчет стадии расходования C_3F_7H

Согласно имеющимся кинетическим данным, возможны реакции C_3F_7H с H , O , OH :



Кинетические параметры этих реакций имеют вид: для реакции (2.32) $A_{2.32}=3,63 \cdot 10^{-10}$, $n_{2.32}=0$, $E_{a2.32}=57$ кДж/моль [113]; для реакции (2.33) $A_{2.33}=7,41 \cdot 10^{-11}$, $n_{2.33}=0$, $E_{a2.33}=556$ кДж/моль [113]; для реакции (2.34) $A_{2.34}=4,5 \cdot 10^{-13}$, $n_{2.34}=0$, $E_{a2.34}=13,97$ кДж/моль [114].

Результаты расчета стадии расходования C_3F_7H приведены в таблицах 2.16 – 2.18. Выделены реакции, вносящие существенный вклад в расходование гептафторпропана.

Таблица 2.16 – Расчёт вклада реакций (2.32) – (2.34) (в %) в расходование C_3F_7H при горении стехиометрической метан-кислородной смеси

T, K	600	800	1000	1200
реакция (2.32)	58	87	91	91
реакция (2.33)	2	3	5	7
реакция (2.34)	40	10	4	2

Таблица 2.17 – Расчёт вклада реакций (2.32) – (2.34) (в %) в расходование C_3F_7H при горении богатой метан-кислородной смеси

T, K	600	800	1000	1200
реакция (2.32)	100	100	100	100
реакция (2.33)	0	0	0	0
реакция (2.34)	0	0	0	0

Таблица 2.18 – Расчёт вклада реакций (2.32) – (2.34) (в %) в расходование C_3F_7H при горении бедной метан-кислородной смеси

T, K	600	800	1000	1200
реакция (2.32)	1	6	9	9
реакция (2.33)	4	24	49	66
реакция (2.34)	95	70	42	25

Из полученных данных следует, что гептафторпропан реагирует с образованием радикала C_3F_7 .

Также, как и у трифторметана, начальная стадия превращения C_3F_7H в богатой и стехиометрической смеси – его взаимодействие с атомарным водородом и первая стадия превращения гептафторпропана в пламени богатой и стехиометрической смесей является актом ингибирования реакции горения метана в кислороде.

В бедной смеси преобладающие окислительные процессы взаимодействия C_3F_7H с O и OH , не внося вклад в ингибирование, обеспечивают дополнительное тепловыделение.

Расчет стадии расщепления C_3F_7

В литературе не удалось обнаружить реакций радикала C_3F_7 с H , O , OH . Согласно имеющимся кинетическим данным, возможны реакции распада C_3F_7 :



Кинетические параметры этих реакций имеют вид: для реакции (2.35) $A_{2.35}=3,31 \cdot 10^{15}$, $n_{2.35}=0$, $E_{a2.35}=239$ кДж/моль [115]; для реакции (2.36) $A_{2.36}=1,91 \cdot 10^{13}$, $n_{2.36}=0$, $E_{a2.36}=186$ кДж/моль [115].

Также известны следующие реакции:



но, поскольку эти реакции известны только при низких температурах [116], в расчете они не рассматриваются.

Результаты расчета стадии расщепления C_3F_7 приведены в таблице 2.19. Выделены реакции, вносящие существенный вклад в расщепление C_3F_7 .

Таблица 2.19 – Расчёт вклада реакций (2.35), (2.36) (в %) в расходование C_3F_7 при горении стехиометрической, богатой и бедной метан-кислородной смеси

T, K	600	800	1000	1200
реакция (2.35)	0	6	23	46
реакция (2.36)	100	94	77	54

Из полученных данных следует, что C_3F_7 распадается в основном с образованием перфторэтилена и радикала CF_3 , хотя альтернативный процесс с образованием радикалов CF_2 и C_2F_5 также играет заметную роль, особенно при высоких температурах. Полученный результат подтверждается данными работы [117], согласно которой второй стадией превращения гептафторпропана является распад радикала C_3F_7 .

Расчет превращения радикалов CF_2 и CF_3 выполнен в разделе 2.3.

Расчет стадии расходования C_2F_5

В литературе не удалось обнаружить реакций радикала C_2F_5 с H, O, OH. Согласно имеющимся кинетическим данным, возможна реакция распада C_2F_5 :



её кинетические параметры имеют вид: $A_{2.40}=6,58 \cdot 10^{-9}$, $n_{2.40}=0$, $E_{a2.40}=41,84$ кДж/моль [117].

Кроме этого, известна реакция:



кинетические параметры которой: $A_{2.41}=7,95 \cdot 10^{-12}$, $n_{2.41}=0$, $E_{a2.41}=9,23$ кДж/моль [115].

Реакция:



известна только при низких температурах [116] и в расчете не рассматривается.

Результаты расчета стадии расходования C_2F_5 приведены в таблице 2.20. Выделена реакция, вносящая существенный вклад в расходование C_2F_5 .

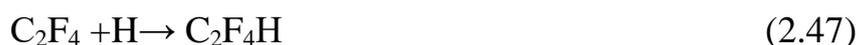
Таблица 2.20 – Расчёт вклада реакций (2.40), (2.41) (в %) в расходование C_2F_5 при горении стехиометрической, богатой и бедной метан-кислородной смеси

T, K	600	800	1000	1200
реакция (2.40)	100	100	100	100
реакция (2.41)	0	0	0	0

Из полученных данных следует, что основным каналов расходования C_2F_5 является распад с образованием радикала CF_3 и радикала CF_2 .

Расчет стадии расходования C_2F_4

Согласно имеющимся кинетическим данным, возможны реакции C_2F_4 с H, O, OH и радикалом CH_3 :



Кинетические параметры этих реакций имеют вид: для реакции (2.43) $A_{2.43}=0,43 \cdot 10^{-12}$, $n_{2.43}=0$, $E_{a2.43}=2,58$ кДж/моль [118,119]; для реакции (2.44) $A_{2.44}=2,23 \cdot 10^{-12}$, $n_{2.44}=0$, $E_{a2.44}=2,58$ кДж/моль [118,119]; для реакции (2.45) $A_{2.45}=3,39 \cdot 10^{-12}$, $n_{2.45}=0$, $E_{a2.45}=2,69$ кДж/моль [90]; для реакции (2.46) $A_{2.46}=1,86 \cdot 10^{-13}$, $n_{2.46}=0$, $E_{a2.46}=21,78$ кДж/моль [120]; для реакции (2.47) $A_{2.47}=8,2 \cdot 10^{-14}$, $n_{2.47}=0$, $E_{a2.47}=0$ кДж/моль [121]; для реакции (2.48) $A_{2.48}=5,01 \cdot 10^{-16}$, $n_{2.48}=0$, $E_{a2.48}=301$ кДж/моль [111].

Реакция 2.48 при расчете не рассматривалась, поскольку протекает при слишком большой энергии активации относительно других реакций. Результаты расчета стадии расходования C_2F_4 приведены в таблицах 2.21 – 2.23. Выделены реакции, вносящие существенный вклад в расходование перфторэтилена.

Таблица 2.21 – Расчёт вклада реакций (2.43) – (2.48) (в %) в расходование C_2F_4 при горении стехиометрической метан-кислородной смеси

T, K	600	800	1000	1200
реакция (2.43)	6	6	7	7
реакция (2.44)	30	32	34	35
реакция (2.45)	45	49	51	52
реакция (2.46)	0	0	0	0
реакция (2.47)	19	13	8	6

Таблица 2.22 – Расчёт вклада реакций (2.43) – (2.48) (в %) в расходование C_2F_4 при горении богатой метан-кислородной смеси

T, K	600	800	1000	1200
реакция (2.43)	0	0	1	1
реакция (2.44)	2	2	4	5
реакция (2.45)	2	4	6	8
реакция (2.46)	0	0	0	0
реакция (2.47)	96	94	90	86

Таблица 2.23 – Расчёт вклада реакций (2.43) – (2.48) (в %) в расходование C_2F_4 при горении бедной метан-кислородной смеси

T, K	600	800	1000	1200
реакция (2.43)	7	7	7	7
реакция (2.44)	37	37	37	37
реакция (2.45)	56	56	56	56
реакция (2.46)	0	0	0	0
реакция (2.47)	0	0	0	0

Из полученных данных следует, что основным каналом расходования C_2F_4 в бедной и околостехиометрической смесях является реакция с O и OH, что обеспечивает дополнительное тепловыделение в системе. В богатой смеси превалирует реакция с H, что обеспечивает акт ингибирования пламенного горения.

Расчеты проводились для диапазона температур 600 – 1200 K, и сделанные выводы относятся ко всему диапазону. Схемы, выполненные для 1000 K (Рисунки 2.10 – 2.12), показывают характерную картину.

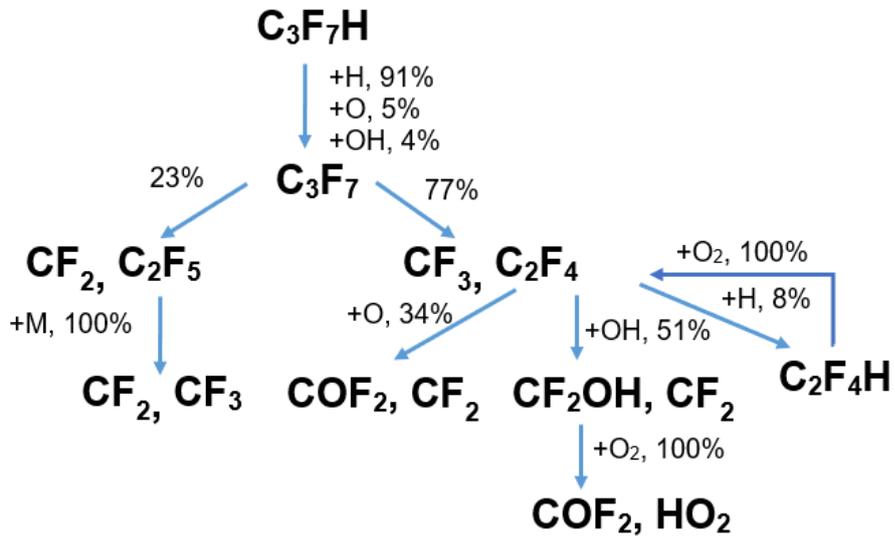


Рисунок 2.10 – Схема деструкции C_3F_7H в пламени стехиометрической метан-кислородной смеси, $T=1000$ К. Расходование CF_2, CF_3 – аналогично рисунку 2.8

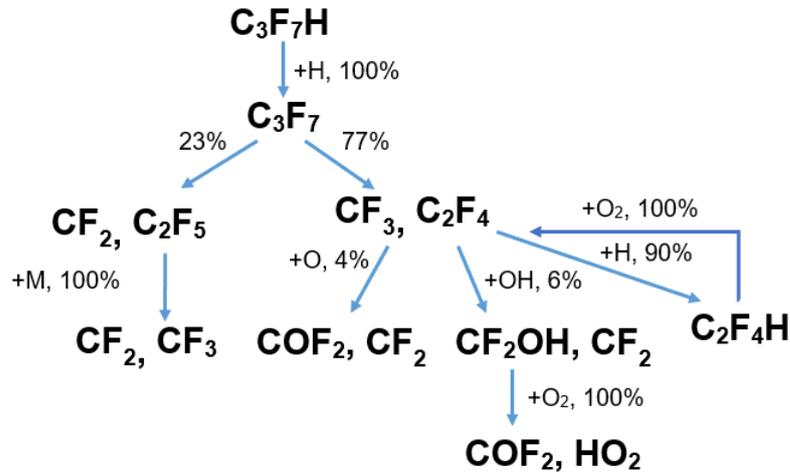


Рисунок 2.11 – Схема деструкции C_3F_7H в пламени богатой метан-кислородной смеси, $T=1000$ К. Расходование CF_2, CF_3 – аналогично рисунку 2.9

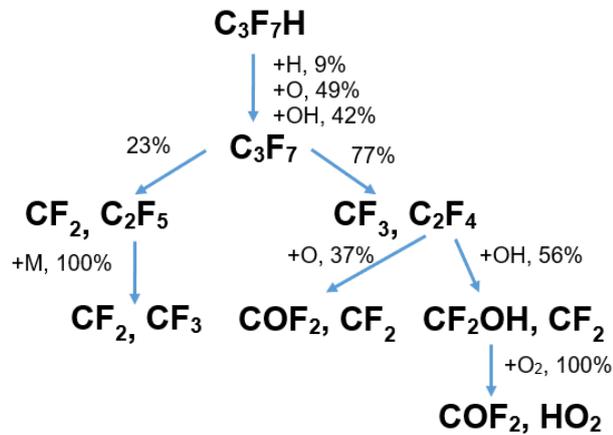


Рисунок 2.12 – Схема деструкции C_3F_7H в пламени бедной метан-кислородной смеси, $T=1000$ К. Расходование CF_2, CF_3 – аналогично рисунку 2.10

2.5 Выводы по второй главе

1. Проведенный расчет времени жизни химического соединения в атмосфере показал, что бромистый метилен в тропосфере существует $1,4 \cdot 10^6$ с, или 16,5 дней. При этом основными механизмами выведения CH_2Br_2 из атмосферы являются его реакция с гидроксильными радикалами и процессы физического выведения из атмосферы. CH_2Br_2 является веществом, быстро разрушающимся в тропосфере и удовлетворяющим всем современным экологическим требованиям, предъявляемым к таким продуктам.

Время жизни дифтордибромметана в тропосфере составляет $19,5 \cdot 10^6$ с, или 226 дней. При этом основным механизмом выведения CF_2Br_2 из атмосферы является фотолиз. Так как время жизни дифтордибромметана в атмосфере превышает 6 месяцев, продукт не является сверхкороткоживущим агентом (VSLs) и достигнет стратосферы. В силу этого дальнейшему рассмотрению как огнетушащее вещество CF_2Br_2 не подлежит.

Время жизни C_6F_{12} (перфтор-1,2-диметилциклобутан, перфтор-2-метилпент-2-ен и перфтор-4-метилпент-2-ен) в атмосфере составляет $1,5 \cdot 10^6$ с (17,4 суток). Основным механизмом выведения C_6F_{12} из атмосферы являются его реакция с гидроксильными радикалами. C_6F_{12} является веществом, быстро разрушающимся в тропосфере и удовлетворяющим всем современным экологическим требованиям, предъявляемым к таким продуктам.

2. Реакция распада CF_3H в пламени метанкислородной смеси любого состава (бедная, богатая, стехиометрическая) не значима. Трифторметан в пламени смеси метана с кислородом расходуется в реакциях с атомами водорода и кислорода, а также с гидроксильным радикалом без возможности регенерации. Этот вывод опровергает классические представления о том, что превращение исходных реагентов в пламени протекает по молекулярному пути, распространенные до настоящего времени.

Реакция CF_3H с атомарным водородом играет существенную роль при горении богатых и околостехиометрических смесей, а в бедных смесях

превалируют окислительные процессы. Первая стадия превращения трифторметана в пламени вносит значительный вклад в ингибирование реакции горения метана в кислороде в случае богатых и околостехиометрических смесей, а в бедных смесях эффект ингибирования слабеет. Окислительные процессы взаимодействия CF_3H с O и OH , не внося вклад в ингибирование, обеспечивают дополнительное тепловыделение и тем самым ухудшают условия подавления горения бедных смесей.

В богатой смеси стадии с участием CF_3H , CF_3 , CF_2 , COF_2 в основном протекают за счет взаимодействия с атомарным водородом и ответственны за ингибирование горения метана в кислороде. В стехиометрической и особенно в бедной смеси роль реакций CF_3H , CF_3 и CF_2 с атомарным водородом уменьшается, а возрастает роль окислительных процессов с участием O и OH , т.е. в бедной смеси эффект ингибирования слабеет.

Схема также полностью описывает особенности появления фторфосгена (COF_2) в продуктах превращения трифторметана. В богатой смеси фторфосген не образуется (это подтверждают экспериментальные данные других авторов), а в стехиометрической смеси он хоть и образуется, но достаточно быстро расходуется в реакциях с атомарным водородом, концентрация которого достаточно велика (это также соответствует данным измерения профилей концентраций другими авторами – COF_2 при горении стехиометрических смесей метана с кислородом в присутствии трифторметана обнаруживается только в следовых концентрациях и отсутствует в конечных продуктах). В бедных смесях, где концентрация атомов H мала, реакция $\text{COF}_2 + \text{H}$ идет медленно, и COF_2 обнаруживается в том числе и в конечных продуктах горения.

Из полученных результатов также следует образование большого количества фтористого водорода, что также подтверждается экспериментальными данными [122].

3. Также, как и у трифторметана, начальная стадия превращения $\text{C}_3\text{F}_7\text{H}$ в богатой и стехиометрической смесях – его взаимодействие с атомарным водородом, и первая стадия превращения гептафторпропана в пламени богатой и

стехиометрической смесей является актом ингибирования реакции горения метана в кислороде. В бедной смеси преобладающие окислительные процессы взаимодействия C_3F_7H с O и OH , не внося вклад в ингибирование, обеспечивают дополнительное тепловыделение.

В отличие от механизма превращения трифторметана в пламени метанкислородной смеси, определяющую роль в деструкции гептафторпропана играют реакции распада промежуточных веществ (C_3F_7 , C_2F_5 , C_2F_4), большое тепловыделение которых обуславливает экспериментально наблюдаемые особенности самостоятельного горения гептафторпропана в кислороде при атмосферном давлении [123].

Распад C_3F_7 , C_2F_5 , C_2F_4 протекает с образованием радикалов CF_3 и CF_2 , особенности превращения которых детально рассмотрены в разделе 2.3. Из полученных результатов, как и для случая деструкции трифторметана в пламени, также следует образование большого количества фтористого водорода что также подтверждается экспериментальными данными.

4. Полученные схемы полностью качественно описывают всю известную экспериментальную картину, наблюдаемую при горении смесей метан – кислород – трифторметан и метан – кислород–гептафторпропан при атмосферном начальном давлении.

ГЛАВА 3 ОГNETУШАЩАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ НОВЫХ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ГАЗОВЫХ ОГNETУШАЩИХ ВЕЩЕСТВ И СМЕСЕЙ НА ИХ ОСНОВЕ

3.1 Экспериментальное оборудование и методика проведения эксперимента

При определении характеристик новых ГОТВ необходимо выяснить являются ли предлагаемые вещества или смеси или смеси не горючими, а также определить основной параметр, характеризующий эффективность ГОТВ – минимальную огнетушащую концентрацию, которая согласно ГОСТ Р 53280.3-2009 [124] определяется по отношению к горению n-гептана. Определение негорючести газообразных веществ проводится в соответствии ГОСТ 12.1.044-89 [125]; описание экспериментальной установки и методики проведения эксперимента приводится ниже (установка «Вариант»).

Обратим внимание на то, что многие из предлагаемых к исследованию новых ГОТВ обладают большой молекулярной массой, в следствии чего к ним не применим стандартный метод испытаний методом «Чашечной горелки» в соответствии с разделом 6.2 ГОСТ Р 53280.3-2009 [124] (см. ниже описание огневой камеры), для подобных ГОТВ стандарт ГОСТ Р 53280.3-2009 [124] предписывает проведение испытаний в огневой камере объемом от 30 до 150 м³ в соответствии с разделом 6.3 «Определение минимальной объемной огнетушащей концентрации в огневой камере при тушении модельных очагов объемным способом». Поскольку получение больших объемов новых газовых огнетушащих веществ очень затратно, в качестве метода, альтернативного изложенному в разделе 6.2 ГОСТ Р 53280.3-2009 [124], профессором А.Н. Баратовым был обоснован так называемый метод «Цилиндра», при помощи которого успешно испытывались многие тяжелые ГОТВ [126]. Методика проведения экспериментов и описания экспериментального оборудования приводится ниже. В настоящей работе с целью выяснения сравнимости получаемых результатов была выполнена

серия сравнительных экспериментов по методу огневой камеры [124] и методу «Цилиндра». Полученные результаты представлены в разделе 3.2 настоящей работы.

Огневая камера для определения показателей огнетушащей эффективности газовых огнетушащих веществ

Основной элемент испытательного стенда по определению показателей огнетушащей эффективности ГОТВ представляет собой условно герметичную огневую камеру (параметр герметичности не более $0,001 \text{ м}^{-1}$) с различной величиной объема (от 30 до 150 м^3), высотой не более 6 м, в которой размещаются три и более модельных очага класса А или В (Рисунок 3.1).

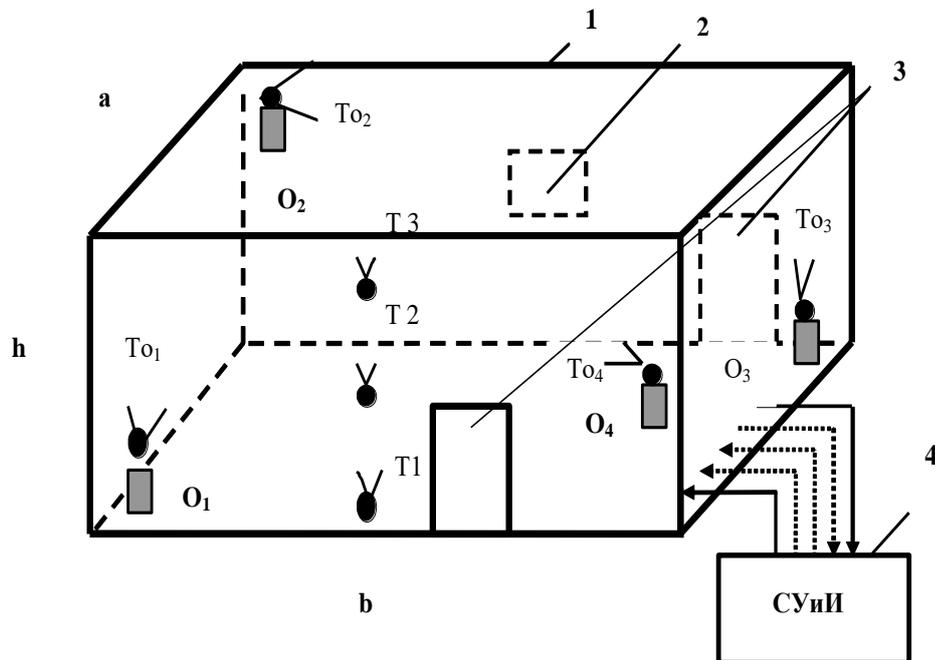


Рисунок 3.1 – Схема экспериментального стенда по определению показателей огнетушащей эффективности средств объемного пожаротушения:

- 1 – экспериментальная камера; 2 – смотровое окно; 3 – дверные проемы; 4 – система управления и измерения параметров пожаротушения (СУИИ); $O_1 \dots O_4 (O_i)$ – модельные очаги пожаров классов А (подклассов А1, А2) или В; $T_1 \dots T_3, T_{O_1} \dots T_{O_3}$ – термопары для фиксирования температуры, соответственно, в объеме камеры и в модельных очагах [124]

Модельный очаг для пожара класса В для ГОТВ, способных защищать помещение объемом более 10 м^3 , представляет собой цилиндрическую горелку из нержавеющей стали или стали по ГОСТ 5632 толщиной $(5 \pm 1) \text{ мм}$ с внутренним диаметром $(80 \pm 5) \text{ мм}$ и высотой $(110 \pm 2) \text{ мм}$, который имеет специальный экран для защиты от динамического воздействия струи ОТВ; горючая жидкость в горелках – н-гептан или бензин АИ-92 (Рисунок 3.2).

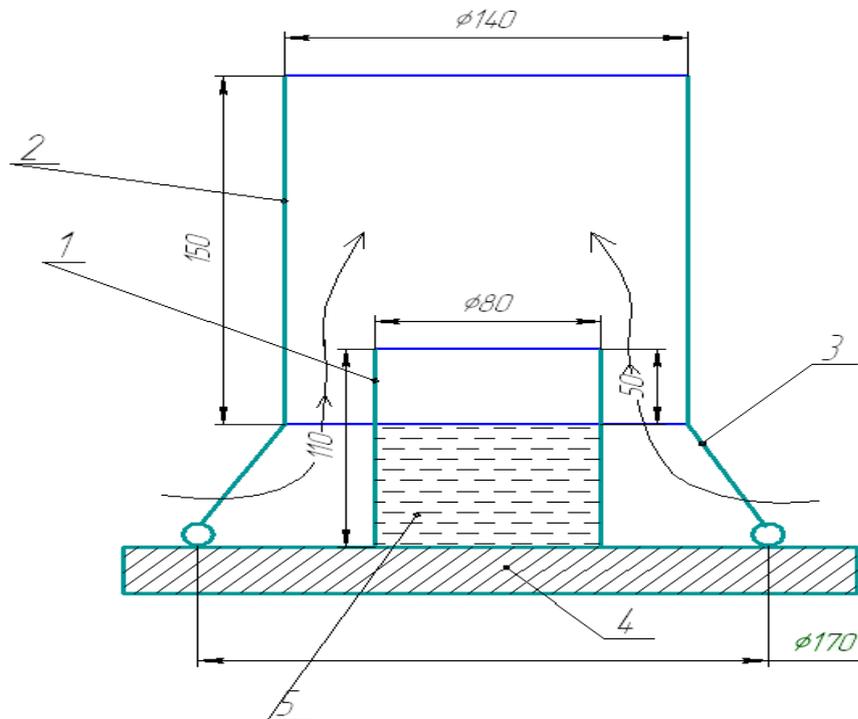


Рисунок 3.2 – Схема модельного очага пожара В:

1 — горелка; 2 — защитный кожух; 3 — опорные стержни кожуха; 4 — подставка; 5 — горючая жидкость (стрелками показано направление движения воздуха) [124]

Время подачи ГОТВ и тушения очагов, температура ГОТВ на выходе из устройства подачи, температура в объеме камеры определяют с помощью термоэлектрических преобразователей типа ТХА. Также в испытательной камере осуществляется контроль за содержанием кислорода и давлением при подаче ГОТВ.

Методика испытаний по определению показателей огнетушащей эффективности ГОТВ состоит в следующем. На потолке камеры устанавливается трубопровод с газовыми насадками в количестве от одного до трех. Подключается баллон с испытываемым ГОТВ к трубопроводу подачи. Проходные сечения

трубопровода и насадок должны обеспечивать время выпуска испытываемого ГОТВ от 8 до 10 с, если вещество – сжиженный газ и от 50 до 60 с, если вещество – сжатый газ. Далее устанавливаются модельные очаги и производится поджиг горючего. Время свободного горения модельных очагов класса В при открытой камере составляет 30 ± 3 с., после чего камеру герметизируют и производят подачу ГОТВ.

Фиксируется факт, время подачи ГОТВ и время тушения модельных очагов, давление и содержание кислорода в объеме камеры до и после подачи газового огнетушащего вещества. По уменьшению массы определяется количество израсходованного на тушение вещества. Результат испытаний каждого эксперимента считают положительным, если пламя во всех горелках гаснет в течение 60 с после окончания выхода газового огнетушащего вещества. Повторные загорания не должны возникать в течение 10 минут. Результат испытаний ГОТВ считается положительным, если в двух экспериментах из трех получены положительные результаты.

Установка «Цилиндр»

Согласно [127], в состав установки «Цилиндр» входят следующие узлы и приборы:

– сосуд цилиндрической формы, выполненный из металла объемом 53 л., оборудованный смотровым люком, горловиной диаметром 60 мм., предназначенным для опускания модельного очага пожара, запорным вентилем, предназначенным для подсоединения вакуумного шланга идущего от вакуум-насоса, устройством дозировки газового огнетушащего вещества в сосуд (вакуумный кран с вакуумным шлангом и шприцем);

– модельный очаг пожара, состоящий из металлического сосуда диаметром 30 мм, объемом 20 см^3 и штанги. В качестве модельного горючего использовался н-гептан, объем горючего вещества в сосуде составлял 19 см^3 ;

- вакуум-насос;
- вакуумметр;
- вентилятор;
- секундомер;
- шприц медицинский вместимостью 20 мл.

Установка размещалась в вытяжном шкафу. Работа на установке проводилась при работающей вентиляции шкафа при температуре 18-20 °С.

Принципиальная схема установки «Цилиндр» приведена на рисунке 3.3.

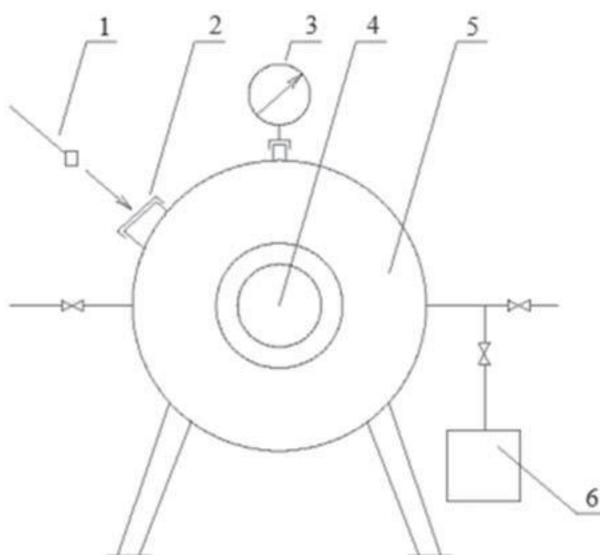


Рисунок 3.3 – Схема установки «Цилиндр» по определению минимальной огнетушащей концентрации газовых огнетушащих веществ: 1 – модельный очаг, 2 – заслонка, 3 – вакуумметр, 4 – смотровое окно, 5 – камера, 6 – вакуумный насос

Методика проведения эксперимента на установке «Цилиндр»: перед каждым опытом сосуд установки продувался воздухом с помощью вентилятора. Затем герметизировали сосуд (закрывали вентили и заслонку (горловину) сосуда). Включали вакуум-насос и производили откачку воздуха из сосуда до остаточного давления 200 мм. рт. ст. Предварительно проводили расчет жидкой дозы, необходимой для опыта.

Требуемый объем жидкости ГОТВ набирали в шприц; затем производилось его взвешивание на электронных весах «ОНАУСПА 114С», зав. № 83322550419. Затем шприц соединяли с устройством дозирования и вводили дозу образца ГОТВ

в вакуумированный сосуд установки «Цилиндр». Давали выдержку для испарения дозы ~ 3,0 минуты, контроль испарения проводили по вакуумметру. Затем выравнивали давление в сосуде до атмосферного, подавая в сосуд воздух путём открытия крана, который располагался на линии дозировки задаваемой жидкой дозы огнетушащего вещества.

После этого открывали заслонку в сосуде, поджигали модельный очаг пожара, доводили до кипения горючее и опускали его внутрь сосуда. Через смотровой люк фиксировали с помощью секундомера время тушения модельного очага пожара. При оценке результатов принимали во внимание, что время выгорания кислорода в сосуде составляет 12-14 с.

Установка «Вариант»

Серия опытов была проведена на экспериментальной установке «Вариант», соответствующей стандарту [125], схема которой приведена на рисунке 3.4. Установка позволяет определять концентрационные пределы распространения пламени по горючей газовой смеси, максимальное развиваемое при взрыве давление, скорость нарастания давления взрыва, давление в реакционном сосуде после проведения опыта. Испытания на установке «Вариант» проводят при общем начальном давлении газовой смеси до 4 МПа и начальной температуре от комнатной до 523 К.

Реактор (4) установки представляет собой сосуд объемом 4,2 дм³ из нержавеющей стали, близкий по форме к сфере, с внутренним диаметром 0,2 м.

Система напуска (11) обеспечивает дозированную подачу в реактор ингибитора и воздуха. Смесь задают по парциальным давлениям с точностью 0,4 %. В качестве источника зажигания возможно использование пережигаемой нихромовой проволоки диаметром 0,2 мм и длиной (3 ± 1) мм, расположенной в центре реакционного сосуда (4). Для пережигания проволоки на нее подается напряжение питания (42 ± 2) В от системы зажигания (6). Данная система зажигания

3.2 Сравнительные испытания огнетушащей эффективности ФК 5-1-12 методом «Цилиндр» и в огневой камере

Поскольку установка «Цилиндр» предназначена для работы с газовыми огнетушащими веществами в малых объемах, были проведены сравнительные серии экспериментов по тушению модельных очагов класса В в огневой камере объемом 100 м³ (с параметрами: 5х5х4 м) и на установке «Цилиндр» ГОТВ ФК 5-1-12. Как следует из представленных на рисунке 3.5 данных, минимальная огнетушащая концентрация перфторэтил-изопропилкетона, полученная на установке «Цилиндр», при тушении n-гептана составляет 4,5±0,1 % об., что также подтверждается и экспериментальными данными других авторов [43].

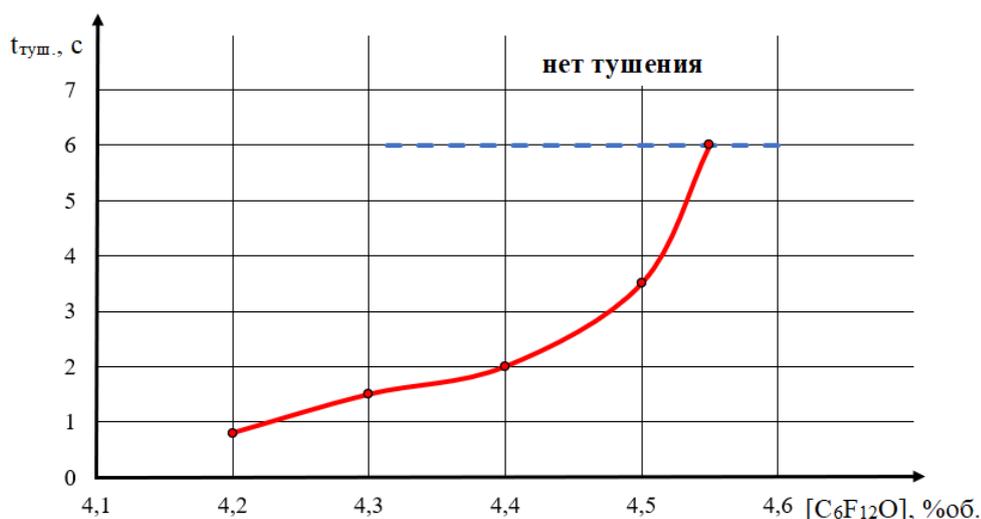


Рисунок 3.5 – Огнетушащая концентрация C₆F₁₂O по отношению к горению n-гептана, определенная на установке «Цилиндр»

В огневой камере осуществлялось тушение 4-х модельных очагов класса В, согласно [124].

Требуемая для тушения масса ФК 5-1-12 определялась перед проведением эксперимента по формуле 3.1:

$$M_p = \frac{P'}{P_{\text{атм}}} \cdot \frac{P_{\text{атм}} V \mu}{RT}, \quad (3.1)$$

где M_p – подаваемая масса ГОТВ, P' – давление паров ГОТВ;

$P_{\text{атм}}$ – атмосферное давление;

V – объем камеры;

μ – мольная масса ГОТВ, кг/моль;

T – температура, К.

Давление паров газового огнетушащего вещества определялось по уравнению (3.2):

$$\frac{P'}{P_{\text{атм}}} = 0,01C_{\text{ГОТВ}}, \quad (3.2)$$

где $C_{\text{ГОТВ}}$ – соответствующая подаваемой массе ГОТВ его объемная концентрация.

Результаты проведенного эксперимента представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Результаты определения минимальной огнетушащей концентрации в огневой камере

№ п/п	M _p , кг	C _{ГОТВ} , % об.	Время тушения модельных очагов, с				Результат эксперимента
			1	2	3	4	
1	56,88	4,4	43	> 60, нет тушения	49	> 60, нет тушения	–
2	56,88	4,4	49	> 60, нет тушения	> 60, нет тушения	> 60, нет тушения	–
3	58,17	4,5	38	52	42	49	+
4	58,17	4,5	41	54	39	47	+
5	59,46	4,6	34	44	37	42	+
6	59,46	4,6	32	40	37	43	+

Оценка результатов эксперимента проводилась по п. 6.3.4 ГОСТ Р 53280.3-2009 [124]. Согласно таблице 3.1 минимальная огнетушащая концентрация ФК 5-1-12 составляет 4,5 % об., что полностью соответствует значениям, полученным на установке «Цилиндр». Таким образом можно сделать вывод о том, что данные, полученные на установке для работы с тяжелыми ГОТВ, показывают удовлетворительную сходимость с аналогичными показателями, определенными в огневой камере большого объема, что дает возможность проводить исследовательские работы по определению огнетушащих свойств новых газовых огнетушащих веществ и смесевых композиций по методу «цилиндр».

3.3 Огнетушащая эффективность перфтор-1,2-диметилциклобутана и перфторизогексенов

Для нахождения концентрационных пределов распространения пламени веществ перфтор-2-метилпентен-2, перфтор-4-метилпентен-2 и перфтор-1,2-диметилциклобутан в воздухе при атмосферном давлении была использована установка «Вариант». Полученные данные представлены в таблицах 3.2 – 3.4.

Таблица 3.2 – Определение концентрационных пределов распространения пламени в смеси перфтор-2-метилпентен-2 и воздух [128]

№ п/п	перфтор-2-метилпентен-2, % об.	воздух, % об.	ΔP_{\max} , кПа	$(dP/dt)_{\max}$	результат
1	5,0	95,0	–	–	–
2	7,5	92,5	–	–	–
3	10,0	90,0	–	–	–
4	12,5	87,5	–	–	–
5	15,0	85,0	–	–	–
6	17,5	82,5	–	–	–
7	20,0	80,0	–	–	–
8	22,5	77,5	–	–	–
9	25,0	75,0	–	–	–

Таблица 3.3 – Определение концентрационных пределов распространения пламени в смеси перфтор-4-метилпентен-2 и воздух [128]

№ п/п	перфтор-4-метилпентен-2, % об.	воздух, % об.	ΔP_{\max} , кПа	$(dP/dt)_{\max}$	результат
1	5,0	95,0	–	–	–
2	7,5	92,5	–	–	–
3	10,0	90,0	–	–	–
4	12,5	87,5	–	–	–
5	15,0	85,0	–	–	–
6	17,5	82,5	–	–	–
7	20,0	80,0	–	–	–
8	22,5	77,5	–	–	–
9	25,0	75,0	–	–	–

Таблица 3.4 – Определение концентрационных пределов распространения пламени в смеси перфтор-1,2-диметилциклобутан и воздух [128]

№ п/п	перфтор-1,2-диметилциклобутан, % об.	воздух, % об.	ΔP_{\max} , кПа	$(dP/dt)_{\max}$	результат
1	2	3	4	5	6
1	5,0	95,0	–	–	–
2	7,5	92,5	–	–	–
3	10,0	90,0	–	–	–
4	12,5	87,5	–	–	–
5	15,0	85,0	–	–	–

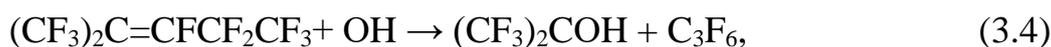
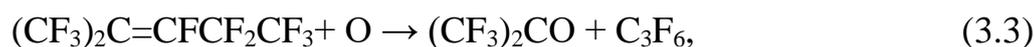
Продолжение таблицы 3.4

1	2	3	4	5	6
6	17,5	82,5	–	–	–
7	20,0	80,0	–	–	–
8	22,5	77,5	–	–	–
9	25,0	75,0	–	–	–
10	27,5	72,5	–	–	–
11	30,0	70,0	–	–	–
12	32,5	67,5	–	–	–
13	35,0	65,0	–	–	–
14	37,5	62,5	–	–	–
15	40,0	60,0	–	–	–

При анализе таблиц 3.2 – 3.4 видно, что все рассмотренные в данном разделе вещества не имеют концентрационных пределов распространения пламени, а значит, в соответствии со стандартом [125], являются негорючими, что позволяет продолжить изучение их в качестве огнетушащих веществ нового поколения.

Известные к настоящему моменту кинетические данные для реакций перфтор-4-метилпентена-2, перфтор-2-метилпентен-2 и перфтор-1,2-диметилциклобутана крайне немногочисленны, однако в данной работе удалось построить примерный механизм деструкции для перфтор-2-метилпентен-2 в углеводородном пламени.

Анализ известных кинетических данных [129–132] с привлечением значений концентраций промежуточных активных веществ (Н, О, ОН) в пламени метанокислородных смесей из работы [94] показывает, что при характерных для пламени температурах тепловой распад молекулы перфтор-2-метилпентена-2 незначим по сравнению с реакциями:



так как из-за большой энергии активации распада ($E_a=374 - 385$ кДж/моль [132]) и на несколько порядков меньшего значения предэкспоненциального множителя k в выражении константы скорости этого процесса [132] по сравнению с аналогичными параметрами реакций (3.3) – (3.5) [129–131] его скорость оказывается на 4-6 порядков меньше.

В свою очередь, расчет показывает, что реакция (3.3) из-за своих параметров ($k_{3.1}=3,2 \cdot 10^{-13}$ см³/(молек.·с), $E_{a3.1}=8,1$ кДж/моль [127]) не может составить существенной конкуренции процессам (3.4), (3.5) даже в пламени бедной метанокислородной смеси, где концентрация атомов кислорода достаточно велика (для реакций (3.4) и (3.5) $k_{3.2}=2,17 \cdot 10^{-15} \cdot \left(\frac{T}{298}\right)^{3,9}$ см³/(молек.·с) (T – температура, К), $E_{a3.2}=-8,68$ кДж/моль [129], $k_{3.3}=3,32 \cdot 10^{-11}$ см³/(молек.·с), $E_{a3.3}=9,2$ кДж/моль [130]). Реакция (3.5) абсолютно доминирует при горении богатых и стехиометрических смесей метана с кислородом, а в бедных смесях скорости процессов (3.4) и (3.5) становятся близки друг к другу. Полученный результат существенно отличается от известных схем превращения в пламени фторированных алканов с общей формулой $C_nF_{2n+1}H$, где $n=1,2,3$, для которых значимы реакции теплового распада исходного вещества и тяжелых фторсодержащих радикалов до образования CF_3 и CF_2 , реакции которых с H , O и OH осуществляют ингибирование процесса горения [94,133]. Обнаруженное отличие в деструкции перфторированных алкенов в пламени по сравнению с фторзамещенными алканами может служить объяснением их существенно большей ингибирующей эффективности по отношению к углеводородным пламенам, так как вслед за реакцией (3.5) реализуется цикл регенерации ингибитора через реакцию:



имеющую нулевую энергию активации [134], с последующим отщеплением радикала HO_2 и восстановлением молекулы перфтор-2-метилпентена-2:



При этом кинетические данные показывают, что процесс (3.5) даже при небольшой концентрации перфторизогексена в метанокислородной смеси оказывается эффективным конкурентом стадии разветвления реакционных цепей:

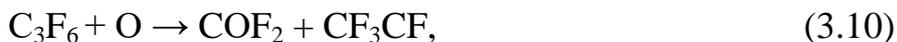


являющейся лимитирующей стадией горения метана в кислороде. Более того, образующийся в окислительных процессах (3.3) и (3.4) перфторпропилен также способен реализовывать цикл, аналогичный (3.5) – (3.6) – (3.7), эффективно подавляя реакцию (3.8), однако эффективность воздействия перфторпропилена

на горение метана в кислороде будет значительно слабее, так как в бедных метаноокислородных смесях эффективную конкуренцию реакции C_3F_6 с атомарным водородом:



составят окислительные процессы:



в чем легко убедиться, сравнив их скорости с привлечением данных по кинетическим параметрам этих реакций ($k_{3.7}=3,32 \cdot 10^{-11}$ см³/(молек.·с), $E_{a3.7}=9,2$ кДж/моль [6], $k_{3.8}=1,47 \cdot 10^{-11} \cdot (\frac{T}{298})^{0,05}$ см³/(молек.·с), $E_{a3.8}=0,4$ кДж/моль [135], $k_{3.9}=9,75 \cdot 10^{-14} \cdot (\frac{T}{298})^{1,94}$ см³/(молек.·с), $E_{a3.9}=-7,67$ кДж/моль [129]) и значений концентраций H, O и OH в пламени бедной метаноокислородной смеси [94] при температурах в диапазоне 600 – 1200 К.

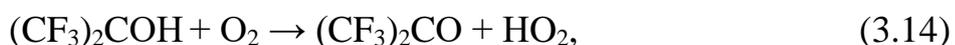
Образующийся CF_3CF с нулевой энергией активации перегруппировывается в тетрафторэтилен [136] и далее расходуется в реакциях:



Реакция (3.12) при температурах пламени, вероятнее всего, является преобладающей, так как ее энергия активации мала ($E_{a3.10}=2,58$ кДж/моль), а величина $k_{3.10}=2,29 \cdot 10^{-12}$ см³/(молек.·с) достаточно велика [119]; для реакции (3.13) лишь установлена теоретическая возможность ее протекания [137].

Дальнейшее превращение COF_2 и CF_2 в конечные продукты CO и HF реализуется согласно предложенной в [94] схеме.

В реакциях (3.3) и (3.4) образуются $(CF_3)_2CO$ и $(CF_3)_2COH$, процесс расходования которых, исходя из известных данных [134,138–140], выглядит следующим образом:





затем переход радикала CF_3 в конечные продукты CO и HF реализуется согласно предложенной в [94] последовательности реакций.

Выполненная на основании сделанного кинетического анализа обобщенная схема деструкции перфтор-2-метилпентена-2 в пламени метанокислородной смеси показана на рисунке 3.6.

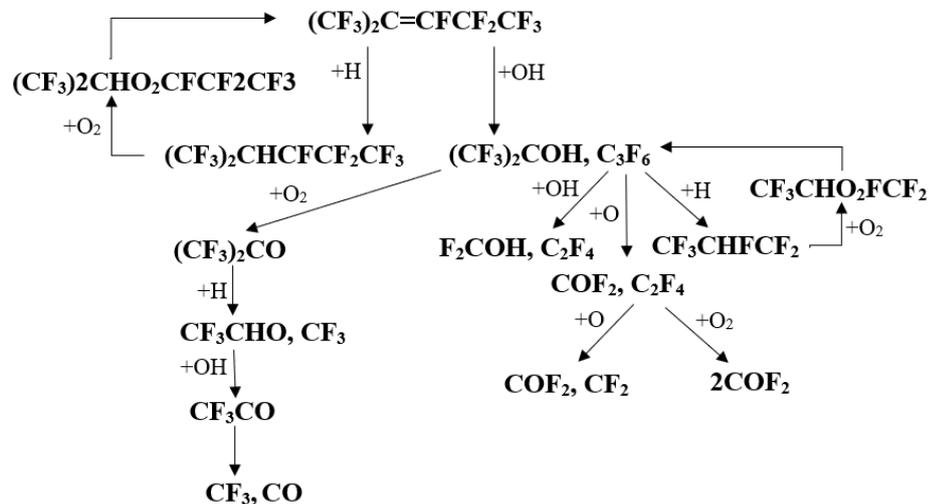


Рисунок 3.6 – Схема деструкции перфтор-2-метилпентена-2 в углеводородном пламени

Из представленной схемы видно, что, в отличие от применяемых в газовом пожаротушении фторированных алканов, при воздействии на углеводородное пламя перфторизогексенов реализуются конкурирующие с основной стадией разветвления реакционных цепей циклы ингибирования с присоединением атомарного водорода и молекулы кислорода к молекуле ингибирующего агента с последующим отщеплением радикала HO_2 и регенерацией ингибитора (либо исходной молекулы перфторизогексена, либо перфторпропилена), что должно определять их огнетушащую эффективность по отношению к углеводородным пламенам. Процессы термодеструкции перфторизогексена в пламени не играют существенной роли: исходное вещество расходуется в реакциях с промежуточными активными центрами H , O и OH [141].

Для подтверждения сделанных выше выводов на установке «Цилиндр» были проведены эксперименты по определению минимальной огнетушащей концентрации перфтор-2-метилпентена-2, перфтор-4-метилпентена-2

и перфтор-1,2-диметилциклобутана по отношению к горению *n*-гептана. Как следует из представленных на рисунке 3.7 данных, минимальная огнетушащая концентрация перфтор-2-метилпентена-2 составила $3,3 \pm 0,1$ % об., перфтор-4-метилпентена-2 – $3,5 \pm 0,1$ % об., перфтор-1,2-диметилциклобутана – $3,7 \pm 0,1$ % об., в то время как минимальная огнетушащая концентрация перфторэтил-изопропилкетона при тушении *n*-гептана составляет $4,5 \pm 0,1$ % об. [43], то есть предложенные в данной работе вещества оказались эффективнее ближайшего известного аналога – фторированного кетона ФК 5-1-12 – на 20,9 – 29,5 % в пересчете на массовые величины.

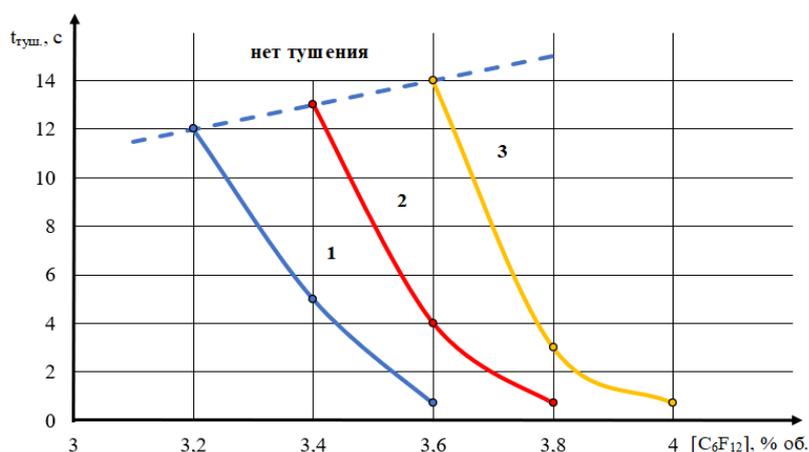


Рисунок 3.7 – Огнетушащая концентрация C_6F_{12} по отношению к горению *n*-гептана

1 - перфтор-2-метилпентен-2; 2 - перфтор-4-метилпентен-2;

3 - перфтор-1,2-диметилциклобутан

Из рисунка 3.7 также видно, что, чем больше ингибирующая активность исследуемого ГОТВ, тем сильнее смещена кривая тушения влево, то есть при одинаковой концентрации огнетушащих веществ для тушения более эффективным газовым огнетушащим веществом требуется меньшее время тушения. Из полученных результатов следует также, что различие в воздействии перфтор-2-метилпентена-2, перфтор-4-метилпентена-2 и перфтор-1,2-диметилциклобутана на процесс газофазного горения определяется особенностями их химического превращения в пламени, так как при одинаковой общей формуле – C_6F_{12} – разница их теплоемкостей невелика [142,143].

3.4 Огнетушащая эффективность смесей перфторизогесенов и фторированного кетона 5-1-12

Если огнетушащая эффективность рассматриваемых соединений действительно в значительной степени определяется их термодеструкцией и последующими химическими реакциями образовавшихся фторсодержащих радикалов с активными центрами, ответственными за протекание процесса газофазного горения, возникает возможность улучшить огнетушащие свойства химически более прочных агентов за счет добавления к ним веществ, которые легче распадаются в пламени. Более быстрый распад химически менее прочной добавки дает дополнительное тепловыделение и более раннее появление продуктов ее распада – фторсодержащих радикалов, оказывающих на пламя ингибирующее действие; ускоренное повышение температуры в реагирующей системе должно привести к ускоренной деструкции более прочного вещества и также к образованию из него способных подавлять газофазное горение фторсодержащих радикалов.

Представленные на рисунке 3.8 экспериментальные результаты, полученные на установке «Цилиндр» при исследовании влияния добавок на минимальную огнетушащую концентрацию перфторэтил-изопропилкетона при тушении *n*-гептана, убедительно подтверждают такую возможность.

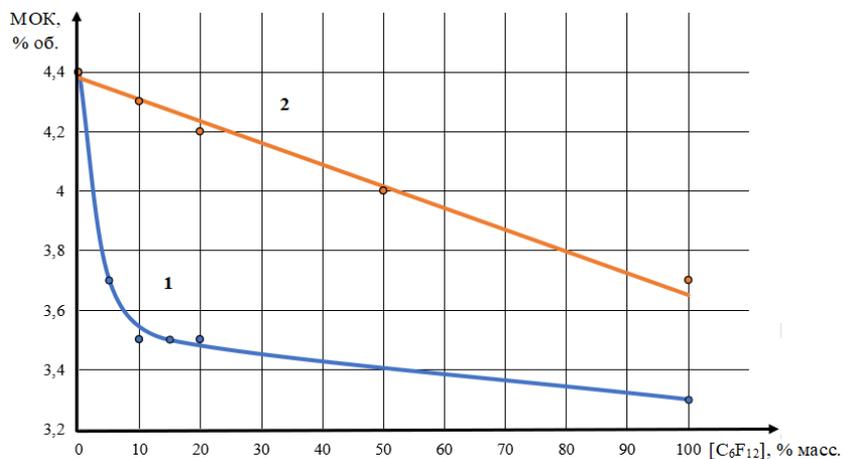


Рисунок 3.8 – Влияние добавок на минимальную огнетушащую концентрацию фторированного кетона 5-1-12 по отношению к горению *n*-гептана:

1 - перфтор-2-метилпентен-2; 2 - перфтор-1,2-диметилциклобутан

Как следует из представленных на рисунке 3.8 данных, МОК ФК 5-1-12, температура термодеструкции которого составляет 500 °С, уменьшается на 20 % при добавлении всего 5 % масс. перфтор-2-метилпентена-2, и кривая изменения значения МОК имеет четко выраженную выпуклость вниз с очень резким падением величины МОК в области малых содержаний добавки (5-10 % масс.) в смеси с фторированным кетоном.

Добавление же к перфторэтил-изопропилкетону более прочного перфтор-1,2-диметилциклобутана, имеющего температуру термодеструкции более 550 °С, не улучшает огнетушащую эффективность $C_6F_{12}O$, эффект носит чисто аддитивный характер, и на графике наблюдается прямая линия [144].

3.5 Особенности взаимодействия с углеводородным пламенем смесей, содержащих трифторпропилен

Описанный в разделе 3.4 способ повышения огнетушащей эффективности может дать и существенно негативный результат, если скорость и объем тепловыделения при деструкции добавки окажутся слишком велики. Ярким примером является ситуация со смесью трифторпропилена ($CF_3CH=CH_2$) и перфтор-2-метилпентена-2.

Согласно данным работы [145], трифторпропилен (ГФО-1243) является горючим газом, концентрационные пределы распространения пламени которого в воздухе составляют 2,5 % об. – 14,5 % об., а максимальное давление, развиваемое при горении – 712 кПа. Поскольку максимальное давление, развиваемое при горении, является определенной мерой оценки тепловыделения химической реакции горения, можно заключить, что ее тепловыделение велико. В той же работе показано, что основным каналом расходования химических соединений типа $C_3F_3H_3$ является их термодеструкция; более того, несмотря на относительную сложность структуры подобного вещества, оно имеет всего две основных стадии превращения в пламени, т.е. быстро деструктурирует с выделением большого

количества тепла.

Как следует из полученных на установке «Цилиндр» и приведенных в таблице 3.5 данных по определению огнетушащей эффективности смеси 95 % масс. перфтор-2-метилпентен-2 – 5 % масс. $C_3F_3H_3$, ее огнетушащая концентрация в воздухе при тушении n-гептана составляет $3,05 \pm 0,5$ % об., т.е. при добавлении трифторпропилена к перфтор-2-метилпентену-2 минимальная огнетушащая концентрация последнего уменьшается на 7,5 % [146].

Таблица 3.5 – Результаты оценки огнетушащей эффективности смеси $(CF_3)_2C=CF_2CF_3$ и $C_3F_3H_3$ при тушении n-гептана

Состав огнетушащей смеси, % масс.		Концентрация смеси в воздухе, % об.	Время тушения, с	Результат
C_6F_{12}	$C_3F_3H_3$			
100	0	3,4	5	Тушение
100	0	3,2	12	нет тушения
95	5	3,1	3	Тушение
95	5	3,0	14	нет тушения
95	5	2,3	-	горение огнетушащей смеси

Однако при содержании огнетушащей смеси в воздухе рабочей камеры установки «Цилиндр» всего 2,3 % об. было получено, что при внесении в камеру горящего модельного очага с n-гептаном огнетушащая смесь интенсивно загорелась с образованием сплошного фронта пламени (рисунок 3.9). Этот процесс не может быть обусловлен самостоятельным горением трифторпропилена, так как при суммарной концентрации огнетушащей смеси с воздухом 2,3 % об. его собственная концентрация в смеси с воздухом и перфторизогексеном составляет всего 0,1 % об., что в 25 раз ниже значения его концентрационного предела.



Рисунок 3.9 – Горение смеси 95 % масс. $(CF_3)_2C=CF_2CF_3$ – 5 % масс. $C_3F_3H_3$ при ее суммарной концентрации 2,3 % об. в воздухе при контакте с пламенем n-гептана

Очевидно, наблюдаемый эффект связан с тем, что при контакте с углеводородным пламенем $C_3F_3H_3$, будучи неспособным к самостоятельному горению в воздухе, быстро распадается с выделением значительного количества тепла, и этот процесс приводит к настолько быстрой термодеструкции перфторизогексена, также сопровождающейся значительным тепловыделением, что смесь воспламеняется с образованием сплошного фронта пламени.

При этом интересен тот факт, что загорается смесь с относительно низкой концентрацией (2,3 % об.) фторированных олефинов в ней, в то время как смесь с большей концентрацией фторолефинов (3,1 % об.) не только не горит сама, но эффективно тушит углеводородное пламя. По-видимому, при большей концентрации смеси в воздухе и, соответственно, большей концентрации негорючего перфтор-2-метилпентена-2 в ней, теплотери на нагрев тяжелого негорючего C_6F_{12} оказываются достаточно велики, скорость тепловыделения оказывается недостаточной для того, чтобы вызвать воспламенение смеси трифторпропилена и перфтор-2-метилпентена-2 в воздухе при контакте с пламенем n-гептана.

Аналогичный эффект имеет место для смеси $C_3F_3H_3$ с $C_6F_{12}O$: смесь состава 95 % масс. $C_6F_{12}O$ – 5 % масс. $C_3F_3H_3$ при ее суммарной концентрации 3,5 % об. в воздухе при контакте с пламенем n-гептана также загорелась (рисунок 3.10) [146].



Рисунок 3.10 – Горение смеси 95 % масс. $C_6F_{12}O$ – 5 % масс. $C_3F_3H_3$ при ее суммарной концентрации 3,5 % об. в воздухе при контакте с пламенем n-гептана [147]

При этом характер процесса горения несколько отличается от горения смеси трифторпропилена и перфтор-2-метилпентена-2: если в некоторых опытах при горении смеси $C_6F_{12}O$ и $C_3F_3H_3$ также наблюдалось формирование сплошного

фронта пламени в камере установки «Цилиндр», то в других при том же соотношении ФК 5-1-12 и $C_3F_3H_3$ и при той же суммарной концентрации смеси перфторированного кетона и трифторпропилена (3,5 % об.) распространение пламени по объему камеры установки происходило в виде отдельных языков. Это свидетельствует о том, что теплотери на нагрев смеси фторированного кетона и фторированного олефина велики, и смесь близка к пределу распространения пламени.

Можно сделать предположение, что отличия характера горения смеси 95 % масс. $C_6F_{12}O$ – 5 % масс. $C_3F_3H_3$ при ее суммарной концентрации 3,5 % об. в воздухе от характера горения смеси 95 % масс. $(CF_3)_2C=CF_2CF_3$ – 5 % масс. $C_3F_3H_3$ при ее суммарной концентрации 2,3 % об. в воздухе связаны с тем, что молекула $C_6F_{12}O$ прочнее, чем молекула $(CF_3)_2C=CF_2CF_3$, и на ее термодеструкцию нужно затратить большее количество тепла при более высокой скорости тепловыделения. Для проверки данного предположения на установке «Цилиндр» были проведены эксперименты со смесью 95 % масс. перфтор-1,2-диметилциклобутан (самого прочного из рассматриваемых в данной главе перспективных ГОТВ) – 5 % масс. трифторпропилен. Ни в одном эксперименте горение этой смеси в воздухе при контакте с пламенем n-гептана не наблюдалось.

3.6 Огнетушащая эффективность смесей гептафторидпропана с перфторизогесеном и фторированным кетоном 5-1-12

Для ГОТВ, поведение которых при воздействии на пламя в значительной степени определяется скоростью реакции их распада, возможно решение задачи о повышении их огнетушащей эффективности способом, обратным к описанному в разделе 3.4, то есть путем добавления к рассматриваемому ГОТВ вещества, которое будет препятствовать его распаду. В этом случае можно ожидать, что из-за снижения вследствие тепловыделения от процесса распада огнетушащего

вещества и следующих за ним окислительных процессов общее тепловыделение в пламени будет существенно снижено; кроме того, более длительное сохранение структуры сложного вещества, обладающего большой теплоемкостью, должно привести к существенному увеличению теплопотерь на прогрев этого вещества, за счет чего можно ожидать уменьшения значения его огнетушащей концентрации.

Рассмотрим в качестве такой добавки C_3F_7I , сам по себе являющийся высокоэффективным газовым огнетушащим веществом, обладающим коротким временем жизни в атмосфере. Для этого вещества кинетические параметры его реакции с атомарным водородом:



составляют: предэкспоненциальный множитель в выражении для константы скорости реакции $A_{3.18}=6,71 \cdot 10^{-11}$ молек/(см³·с), $n_{3.18}=0$, энергия активации $E_{a3.18}=3,8$ кДж/моль [148], что позволяют этому процессу эффективно конкурировать с основной стадией разветвления реакционных цепей, являющейся лимитирующим процессом при газофазном горении многих веществ, в том числе углеводородов [149]:



Действительно, значение предэкспоненциального множителя в выражении для константы скорости реакции (3.19) согласно [150], равно $A_{3.19}=3,3 \cdot 10^{-10}$, $n_{3.19}=0$, а энергия активации составляет $E_{a3.19}=70,34$ кДж/моль. Тогда соотношение скоростей реакций (3.18) и (3.19) составляет при температуре 1000 К $w_{3.18}/w_{3.19}=572,9[C_3F_7I]/[O_2]$, откуда получаем, что, например, при $[C_3F_7I] = 1$ % об. $w_{3.18}/w_{3.19}=27,6$, то есть реакция (3.18) более чем в 22 раза быстрее реакции (3.19), что безусловно приведет к ингибированию процесса горения, лимитирующей стадией которого является реакция (3.19).

Образующийся в реакции (3.18) HI сам является эффективным ингибитором горения, даже более эффективным, чем C_3F_7I , так как его реакция с атомарным водородом:



вследствие своих кинетических параметров ($A_{3.20}=7,87 \cdot 10^{-11}$, $n_{3.20}=0$,

$E_{a3.20}=2,74$ кДж/моль [151]) протекает быстрее, чем реакция (3.18). Кроме того, йодоводород способен регенерировать в пламени, что еще больше усиливает ингибирующий эффект:



(M – любая третья частица; $A_{3.21}=6,51 \cdot 10^{-34}$, $n_{3.21}=0$, $E_{a3.21}=-6,27$ кДж/моль [148]):



$A_{3.22}=7,16 \cdot 10^{-10}$, $n_{3.22}=0$, $E_{a3.22}=1,8$ кДж/моль [152].

Таким образом, при воздействии на процесс газовой фазы горения смесей гептафторйодпропана с тяжелыми фторированными агентами, такими, как перфторизогексены, перфтор-1,2-диметилциклобутан или перфторэтил-изопропилкетон, наличие даже незначительных количеств гептафторйодпропана должно приводить к существенному снижению тепловыделения процесса горения и, соответственно, замедлению деструкции тяжелых фторсодержащих веществ, что должно приводить к уменьшению их огнетушащей концентрации.

На установке «Цилиндр» были проведены эксперименты по изучению влияния добавки C_3F_7I на огнетушащую эффективность перфтор-2-метилпентена-2, перфтор-1,2-диметилциклобутана и перфторэтил-изопропилкетона по отношению к горению n-гептана. Результаты представлены на рисунке 3.11.

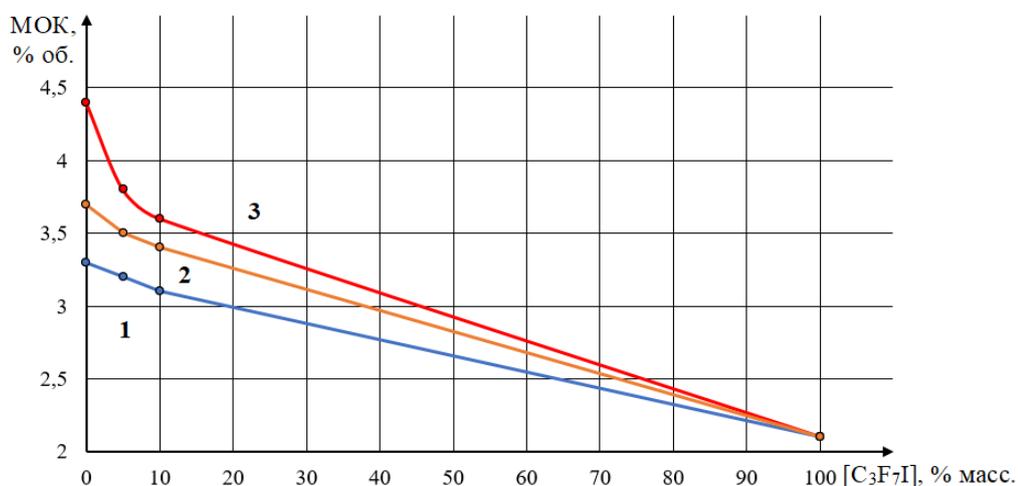


Рисунок 3.11 – Влияние добавки C_3F_7I на минимальную огнетушащую концентрацию ряда тяжелых фторсодержащих газовых огнетушащих веществ по отношению к горению n-гептана: 1 – перфтор-2-метилпентен-2; 2 – перфтор-1,2-диметилциклобутан; 3 – перфторэтил-изопропилкетон

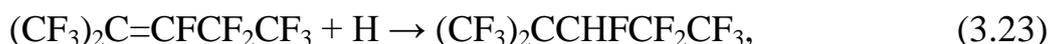
Как следует из представленных данных, во всех трех типах огнетушащих смесей наблюдается неаддитивное воздействие гептафторйодпропана на значение минимальной огнетушащей концентрации тяжелых фторсодержащих ГОТВ: при содержании добавки C_3F_7I в смеси с фторсодержащим агентом не более 10 % масс. наблюдается прогиб кривых 1 – 3, который минимален для перфтор-2-метилпентена-2 и максимален для фторированного кетона ФК 5-1-12.

Диапазон содержания добавки C_3F_7I в смеси с другим ГОТВ не более 10 % масс. представляет наибольший интерес, так как в этом случае содержание гептафторпропана в атмосфере не превышает его порогового значения NOAEL в 0,4 % об., и гептафторйодпропан при огнетушащей концентрации не будет оказывать заметного токсического воздействия. При таком соотношении компонентов огнетушащей смеси получаем, что минимальная огнетушащая концентрация перфтор-2-метилпентена-2 при добавлении C_3F_7I уменьшается всего на 6 %, перфтор-1,2-диметилциклобутана – на 10,8 %, перфторэтил-изопропилкетона – на 20,5 %.

Отсутствие заметного влияния C_3F_7I на огнетушащие свойства перфтор-2-метилпентена-2 (кривая 1 на рисунке 3.8 лишь незначительно отличается от прямой линии) можно объяснить двумя возможными обстоятельствами. Во-первых, поскольку распад в углеводородном пламени для соединений, подобных перфтор-2-метилпентену-2, как следует из результатов работы [141] и представленных в разделах 3.4, 3.5 данных, является превалирующим фактором, показанное на рисунке 3.11 поведение огнетушащей смеси перфтор-2-метилпентен-2 – гептафторйодпропан при тушении пламени п-гептана может означать, что общее снижение температуры пламени за счет ингибирующего воздействия C_3F_7I оказывается недостаточным для того, чтобы существенно замедлить распад перфтор-2-метилпентена-2, имеющего существенно более низкую температуру термодеструкции, чем перфтор-1,2-диметилциклобутан или перфторэтил-изопропилкетон. Во-вторых, как уже отмечалось в разделе 3.3, перфтор-2-метилпентен-2 может участвовать в процессах ингибирования реакции горения за счет цикла реакций, подобных характерному для пропилена циклу

реакций (3.3) – (3.5).

Рассмотрим последний фактор более подробно. Данных по кинетическим параметрам реакции перфтор-2-метилпентена-2 с атомарным водородом:



в литературе нет, поэтому для оценки используем данные реакции тетрафторпропилена с атомарным водородом из [153]: $A_{3,23}=4,07 \cdot 10^{-13}$, $n_{3,23}=0$, $E_{a3,23}=0$ кДж/моль. Проведем сравнение вклада реакций (3.23) и (3.18) в процесс подавления горения углеводорода в воздухе смесью 90 % масс. перфтор-2-метилпентен-2 – 10 % масс. гептафторйодпропан при концентрации огнетушащей смеси в воздухе 3,1 % об. При температуре $T=1000$ К получаем, что $w_{3,18}/w_{3,23}=11,22$, то есть реакция $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ с атомарным водородом протекает более чем в 11 раз быстрее. Соответственно, при воздействии смеси перфтор-2-метилпентена-2 и гептафторйодпропана на пламя фактор ингибирования горения перфтор-2-метилпентеном-2 не значим, и наблюдаемая экспериментально картина определяется тем, что общее снижение температуры пламени за счет ингибирующего воздействия $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ оказывается недостаточным для того, чтобы существенно замедлить распад перфтор-2-метилпентена-2, имеющего низкую температуру термодеструкции.

Поскольку из трех рассматриваемых веществ – перфтор-2-метилпентена-2, перфтор-1,2-диметилциклобутана и перфторэтил-изопропилкетона – перфтор-1,2-диметилциклобутан обладает самой высокой температурой термодеструкции, можно было бы ожидать, что улучшение огнетушащих свойств за счет замедления распада вещества в пламени при добавлении гептафторйодпропана должно быть максимальным именно для него. Однако из данных на рисунке 3.11 следует иная картина. Возможно, добавление $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ к перфтор-1,2-диметилциклобутану дает меньший эффект, чем для $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}$, поскольку, как уже отмечалось в разделе 3.3, перфтор-1,2-диметилциклобутан также способен подавлять газофазное горение за счет своих реакций с активными центрами, ответственными за распространение горение, в то время как для ФК 5-1-12 определяющим его огнетушащую эффективность фактором является распад его молекулы с высвобождением легких

фторсодержащих радикалов, способных оказывать ингибирующее воздействие на пламя.

Как уже было показано в разделе 3.3, уже при низких температурах, например, при 298 К, константа скорости реакции перфтор-1,2-диметилциклобутана с радикалом OH, согласно данным [151], составляет $2,81 \cdot 10^{-13}$ молек./($\text{см}^3 \cdot \text{с}$). В этих же условиях для $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ константа скорости его реакции с гидроксильным радикалом равна $6,06 \cdot 10^{-14}$ молек./($\text{см}^3 \cdot \text{с}$) [154], то есть даже при равных концентрациях C_6F_{12} и $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ реакция перфтор-1,2-диметилциклобутана с OH протекает в 4,6 раза быстрее аналогичной реакции гептафторйодпропана. Таким образом, можно заключить, что гептафторйодпропан, эффективно замедляя распад в пламени перфтор-1,2-диметилциклобутана, не подавляет его реакции с активными центрами, ответственными за протекание реакции горения. С этим связано его меньшее влияние на огнетушащую концентрацию перфтор-1,2-диметилциклобутана по сравнению с воздействием на огнетушащую эффективность перфторэтил-изопропилкетона, огнетушащая эффективность которого определяется процессами его распада в пламени, которые существенно тормозятся при общем снижении температуры пламени за счет ингибирующего воздействия $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ на пламя [155].

3.7 Выводы по третьей главе

1. Проведено сравнение экспериментальных данных по определению огнетушащей эффективности ФК 5-1-12, полученных на установке «цилиндр» и в огневой камере большого объема, показавшее удовлетворительную сходимость двух экспериментальных методов и правомерность применения метода «цилиндра» для определения МОК новых газовых огнетушащих веществ и смесевых композиций.

2. Теоретически показано, что при воздействии на углеводородное пламя перфторизогексенов реализуются конкурирующие с основной стадией

разветвления реакционных цепей циклы ингибирования с присоединением атомарного водорода и молекулы кислорода к молекуле ингибирующего агента с последующим отщеплением радикала HO_2 и регенерацией ингибитора. Процессы термодеструкции перфторизогекексена в пламени не играют существенной роли: исходное вещество расходуется в реакциях с промежуточными активными центрами H , O и OH .

2. Определены минимальные огнетушащие концентрации перфтор-2-метилпентена-2, перфтор-4-метилпентена-2 и перфтор-1,2-диметилциклобутана по отношению к горению n -гептана, которые составили $3,3 \pm 0,1$ % об., $3,5 \pm 0,1$ % об. и $3,7 \pm 0,1$ % об. соответственно. Предложенные в данной работе огнетушащие вещества оказались эффективнее ближайшего известного аналога – фторированного кетона ФК 5-1-12 – на 20,9 - 29,5 % в пересчете на массовые величины. Различие в воздействии перфтор-2-метилпентена-2, перфтор-4-метилпентена-2 и перфтор-1,2-диметилциклобутана на процесс газозафазного горения определяется особенностями их химического превращения в пламени, то есть химической активностью исходного вещества по отношению к ответственным за распространение пламени свободным атомам и радикалам, возможностью регенерации исходного вещества в пламени и его стойкостью к термическому разрушению.

3. Для рассматриваемых в данной работе соединений с общей формулой C_6F_{12} , а также $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}$ спрогнозирована, объяснена и экспериментально подтверждена возможность улучшения огнетушащих свойств химически более прочных агентов за счет добавления к ним веществ, которые легче распадаются в пламени. МОК ФК 5-1-12 уменьшается на 20 % при добавлении всего 5 % масс. перфтор-2-метилпентена-2, имеющего существенно меньшую температуру термодеструкции, чем фторированный кетон. Добавление к перфторэтил-изопропилкетону более прочного перфтор-1,2-диметилциклобутана, имеющего более высокую температуру термодеструкции, не улучшает огнетушащую эффективность $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}$.

4. Для рассматриваемых в данной работе соединений с общей формулой

C_6F_{12} , а также $C_6F_{12}O$ спрогнозирована, объяснена и экспериментально подтверждена возможность улучшения их огнетушащих свойств за счет добавления к ним веществ, препятствующих их распаду в пламени. При воздействии смеси перфтор-2-метилпентена-2 и гептафторйодпропана на пламя фактор ингибирования горения перфтор-2-метилпентеном-2 не значим, и наблюдаемое экспериментально отсутствие заметного влияния C_3F_7I на огнетушащие свойства перфтор-2-метилпентена-2 картина определяется тем, что общее снижение температуры пламени за счет ингибирующего воздействия C_3F_7I оказывается недостаточным для того, чтобы существенно замедлить распад перфтор-2-метилпентена-2, имеющего низкую температуру термодеструкции.

Гептафторйодпропан, эффективно замедляя распад в пламени перфтор-1,2-диметилциклобутана, не подавляет его реакции с активными центрами, ответственными за протекание реакции горения, и с этим связано его меньшее влияние на огнетушащую концентрацию перфтор-1,2-диметилциклобутана по сравнению с воздействием на огнетушащую эффективность перфторэтил-изопропилкетона.

Максимальная эффективность добавки гептафторпропана достигается при его добавлении к $C_6F_{12}O$, огнетушащая эффективность которого определяется процессами его распада в пламени, которые существенно тормозятся при общем снижении температуры пламени за счет ингибирующего воздействия C_3F_7I на пламя.

ГЛАВА 4 ОГNETУШАЩАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ СМЕСЕВЫХ ГАЗОВЫХ ОГNETУШАЩИХ ВЕЩЕСТВ С УМЕНЬШЕННОЙ ДОЛЕЙ ПАРНИКОВЫХ ГАЗОВ В НИХ

4.1 Огнетушащая эффективность смесей пентафторбутана с короткоживущими газовыми огнетушащими веществами

Представленные в данном разделе результаты являются продолжением цикла исследований, описанных в разделах 3.3 и 3.4 и посвященных изучению возможности улучшения огнетушащих свойств путем управления термодеструкцией в пламени химически более прочных агентов (соединений с общей формулой C_6F_{12} , а также $C_6F_{12}O$) при добавлении к ним веществ, которые легче распадаются в пламени. Пентафторбутан $C_4F_5H_5$ (ГФУ 365mfc), так же, как и трифторпропилен, является горючим газом, концентрационные пределы распространения пламени которого в воздухе составляют 9,5 – 17,5 % об. [123]. Но, в сравнении с $C_3F_3H_3$, горение перфторбутана в воздухе дает значительно меньшее тепловыделение: максимальное давление взрыва смеси $C_4F_5H_5$ – воздух при атмосферном давлении, составляет 270 кПа [148], что в 2,6 раза меньше, чем при горении трифторпропилена в тех же условиях. Помимо этого, максимальная скорость нарастания давления при горении смеси $C_4F_5H_5$ – воздух в несколько раз меньше, чем при горении смеси $C_3F_3H_3$ с воздухом [145], то есть тепло при горении ГФУ 365mfc выделяется значительно медленнее, чем при горении ГФО-1243. В силу этих обстоятельств можно ожидать, что при добавлении пентафторбутана к перфтор-2-метилпентену-2 или к перфторэтил-изопропилкетону удастся избежать тех эффектов, которые описаны в разделе 3.5 настоящей работы.

При этом, поскольку ГФУ 365mfc является парниковым газом, обладающим потенциалом глобального потепления $GWP=2520$ и временем жизни в атмосфере 8,6 лет [45], исследование огнетушащей эффективности его смесей с короткоживущими ГОТВ является попыткой создания огнетушащих смесей

с уменьшенной долей парниковых газов в них.

На рисунке 4.1 показаны результаты выполненных на установке «Цилиндр» исследований влияния добавки пентафторбутана на огнетушащую эффективность перфтор-2-метилпентена-2, перфтор-1,2-диметилциклобутана и перфторэтил-изопропилкетона при тушении n-гептана.

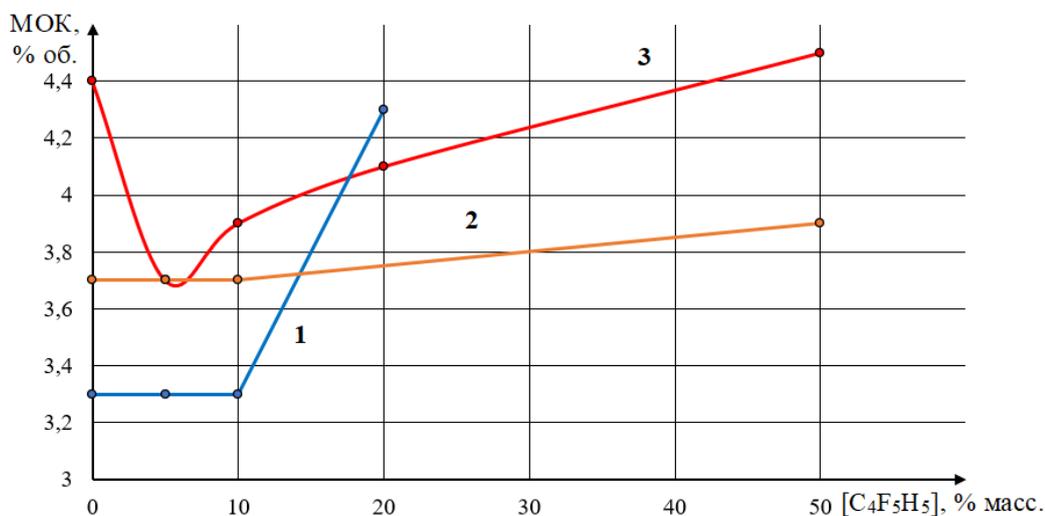


Рисунок 4.1 – Влияние добавки пентафторбутана ($C_4F_5H_5$) на минимальную огнетушащую концентрацию ряда тяжелых фторсодержащих газовых огнетушащих веществ по отношению к горению n-гептана:

- 1 – перфтор-2-метилпентен-2; 2 – перфтор-1,2-диметилциклобутан;
3 – перфторэтил-изопропилкетон

Из представленных данных видно, что только при добавлении к $C_6F_{12}O$ $C_4F_5H_5$ значительно улучшает его огнетушащую эффективность: смесь 95 % масс. $C_6F_{12}O$ – 5 % масс. $C_4F_5H_5$ обладает значением МОК по отношению к горению n-гептана на 15,9 % меньшим, чем МОК $C_6F_{12}O$, используемого в качестве индивидуального агента [156]. При этом смесь перфторэтил-изопропилкетона и пентафторбутана при контакте с пламенем n-гептана, в отличие от смеси $C_6F_{12}O$ с $C_3F_3H_3$, не способна гореть самостоятельно в исследованном диапазоне концентраций, хотя окисление $C_4F_5H_5$ и приводит к увеличению значения МОК смеси $C_6F_{12}O$ с $C_4F_5H_5$ при увеличении в ней доли $C_4F_5H_5$ выше 5 % масс. (кривая 3 на рисунке 4.1 имеет выраженный минимум).

Таким образом, доказано положительное влияние ускорения распада

фторированного кетона ФК 5-1-12 за счет дополнительного тепловыделения при превращении ГФУ 365mfc в пламени на его огнетушащую эффективность. Что касается добавки пентафторбутана к перфтор-2-метилпентену-2 или перфтор-1,2-диметилциклобутану, улучшения их огнетушащей эффективности не происходит. Очевидно, возможный положительный эффект от ускорения распада соединений с общей формулой C_6F_{12} в пламени при наличии добавки $C_4F_5H_5$ нивелируется тепловыделением при окислении последней. Так же, как и в случае с ФК 5-1-12, при увеличении содержания добавки пентафторбутана выше 10 % масс. в смеси с перфтор-2-метилпентеном-2 и выше 20 % масс. в смеси с перфтор-1,2-диметилциклобутаном наблюдается увеличение значения минимальной огнетушащей концентрации смеси вследствие нарастания тепловыделения при окислении $C_4F_5H_5$.

Необходимо также отметить, что смесь перфтор-2-метилпентена-2 и пентафторбутана при контакте с пламенем n-гептана также не способна гореть самостоятельно в исследованном диапазоне концентраций [157].

4.2 Иодиды как наиболее перспективное средство снижения огнетушащей концентрации хладонов 23 и 227ea

Как было показано в Главе 2, начальная стадия превращения CF_3H – его взаимодействие с O и OH вне зависимости от исходного состава горючей смеси (реакции (2.6) и (2.7)). Соответственно, можно ожидать, что при добавлении к трифторметану вещества, способного не только эффективно ингибировать процессы горения, но и подавлять превращение трифторметана в пламени, эффективно конкурируя с реакциями (2.6) и (2.7), огнетушащая эффективность такой смеси может оказаться существенно выше, чем эффективность трифторметана как индивидуального ГОТВ.

Рассмотрим в качестве такой добавки трифторйодметан. Это вещество, с одной стороны, способно существенно подавлять процессы газофазного горения,

эффективно конкурируя с лимитирующей для этих процессов реакцией разветвления реакционных цепей (3.6) посредством реакции:



и описанных выше реакций еще более сильного ингибитора – HI, способного регенерировать в пламени (реакции (3.20) – (3.22)). Исходя из кинетических параметров реакции (4.1) (предэкспоненциальный множитель в выражении для константы скорости реакции $A_{4.1}=8,3 \cdot 10^{-11}$ молек/(см³·с), $n_{4.1}=0$, энергия активации $E_{a4.1}=4,18$ кДж/моль [158]), получаем, что при концентрации трифторйодметана в воздухе $[\text{CF}_3\text{I}]=1$ % об. при температуре $T = 1000$ К соотношение скоростей реакций (4.1) и (3.6) составляет $w_{4.1}/w_{3.5}=32,5$, то есть реакция (4.1) в 32,5 раза быстрее реакции (3.6).

С другой стороны, элементарные процессы:



способны эффективно конкурировать с сопровождающимися значительным тепловыделением реакциями окисления трифторметана (2.6), (2.7). Кинетические параметры реакций (4.2) и (4.3) имеют вид: для реакции (4.2) $A_{4.2}=1,3 \cdot 10^{-11}$, $n_{4.2}=0$, $E_{a4.2}=2,21$ кДж/моль [159]; для реакции (4.3) $A_{4.3}=5,8 \cdot 10^{-12}$, $n_{4.3}=0$, $E_{a4.3}=11,3$ кДж/моль [154]. Тогда при концентрации CF_3I , даже в 5 раз меньшей, чем концентрация CF_3H , и температуре $T=1000$ К соотношение скоростей конкурирующих реакций (4.2) и (2.6), (4.3) и (2.7) составляет $w_{4.2}/w_{2.6}=51,2$ и $w_{4.3}/w_{2.7}=2,0$ соответственно, то есть процессы (4.2) и (4.3) протекают в несколько раз быстрее. Аналогично можно легко показать, что реакции (4.2) и (4.3) способны не только ингибировать реакции окисления трифторметана (2.6), (2.7), но и процессы окисления фторированных радикалов CF_3 и CF_2 , тем самым резко уменьшая дополнительное тепловыделение, сопровождающее превращение CF_3H в пламени.

Таким образом, можно ожидать, что трифторйодметан, при использовании его даже в небольшой концентрации в качестве компонента огнетушащей смеси с трифторметаном, с одной стороны, являясь сильным ингибитором, способен

существенно снизить тепловыделение процесса горения, на который воздействует смесевое ГОТВ, а с другой стороны, значительно уменьшить тепловыделение при превращении CF_3H в пламени. Тогда огнетушащая концентрация трифторметана в присутствии йодсодержащего агента должна существенно снизиться, что убедительно доказывают приведенные на рисунке 4.2 результаты выполненных на установке «Цилиндр» исследований влияния добавки CF_3I на значение минимальной огнетушащей концентрации CF_3H при тушении n-гептана.

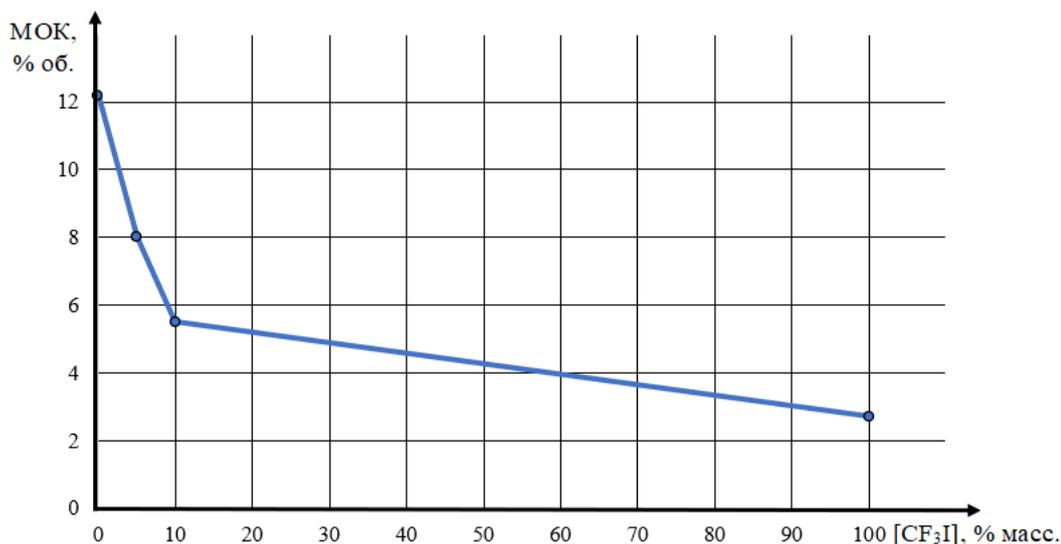


Рисунок 4.2 – Влияние добавки CF_3I на минимальную огнетушащую концентрацию трифторметана по отношению к горению n-гептана

Легко видеть, что при добавлении к трифторметану всего 10 % масс. CF_3I минимальная огнетушащая концентрация снижается от значения 12,2 % об. до величины 5,5 % об., то есть более чем в 2 раза [160].

Еще более существенные результаты в уменьшении огнетушащей концентрации парникового газа можно получить, если к гептафторпропану добавить гептафторйодпропан. Это вещество, как было показано в разделе 3.5, является высокоэффективным ингибитором процессов горения, в частности, процессов горения углеводородов в кислороде.

Из проведенных в Главе 2 расчетов следует, что, в отличие от трифторметана, начальная стадия превращения $\text{C}_3\text{F}_7\text{H}$ в богатой и стехиометрической смесях – его взаимодействие с атомарным водородом, и первая стадия превращения

гептафторметана в пламени богатой и стехиометрической смесей является актом ингибирования реакции горения метана в кислороде.

В бедной смеси преобладающие окислительные процессы взаимодействия C_3F_7H с O и OH , не внося вклад в ингибирование, обеспечивают дополнительное тепловыделение.

В отличие от механизма превращения трифторметана в пламени метанкислородной смеси, определяющую роль в деструкции гептафторпропана играют реакции распада промежуточных веществ (C_3F_7 , C_2F_5 , C_2F_4), большое тепловыделение которых обуславливает экспериментально наблюдаемые особенности самостоятельного горения гептафторпропана в кислороде при атмосферном давлении.

Таким образом, если добавка C_3F_7I способна эффективно подавлять начальную стадию превращения C_3F_7H в пламени, тем самым удастся значительно уменьшить большое тепловыделение последующих реакций распада C_3F_7 , C_2F_5 , C_2F_4 , замедлив появление этих промежуточных веществ. Соответственно, можно ожидать, что огнетушащая концентрация C_3F_7H в присутствии C_3F_7I окажется значительно меньше, чем при использовании гептафторпропана в качестве индивидуального ГОТВ.

Проведем сравнение скорости реакций C_3F_7I с атомарным водородом (реакция 3.18) с скоростью аналогичной реакции C_3F_7H (реакция 2.31). При температуре $T=1000$ К и концентрации C_3F_7I , в 10 раз меньшей, чем концентрация C_3F_7H , получаем, что $w_{3.18}/w_{2.31}=10,6$, то есть реакция (3.18) протекает более чем в 10 раз быстрее.

Легко можно показать, что реакции C_3F_7I с атомарным кислородом и гидроксильным радикалом также эффективно конкурируют с аналогичными реакциями гептафторпропана.

Таким образом, можно ожидать, что гептафторйодпропан, при использовании его даже в небольшой концентрации в качестве компонента огнетушащей смеси с гептафторпропаном, с одной стороны, являясь сильным ингибитором, способен существенно снизить тепловыделение процесса горения,

на который воздействует смесевое ГОТВ, а с другой стороны, значительно уменьшить тепловыделение при превращении C_3F_7H в пламени. Поскольку дополнительное тепловыделение из-за превращения C_3F_7H в пламени значительно сильнее, чем при превращении в пламени CF_3H , огнетушащая концентрация гептафторпропана в присутствии йодсодержащего агента должна снизиться сильнее, чем показано на рисунке 4.2 для трифторметана.

На установке «Цилиндр» были выполнены исследования влияния добавки C_3F_7I на значение минимальной огнетушащей концентрации C_3F_7H при тушении n-гептана, результаты которых показаны на рисунке 4.3.

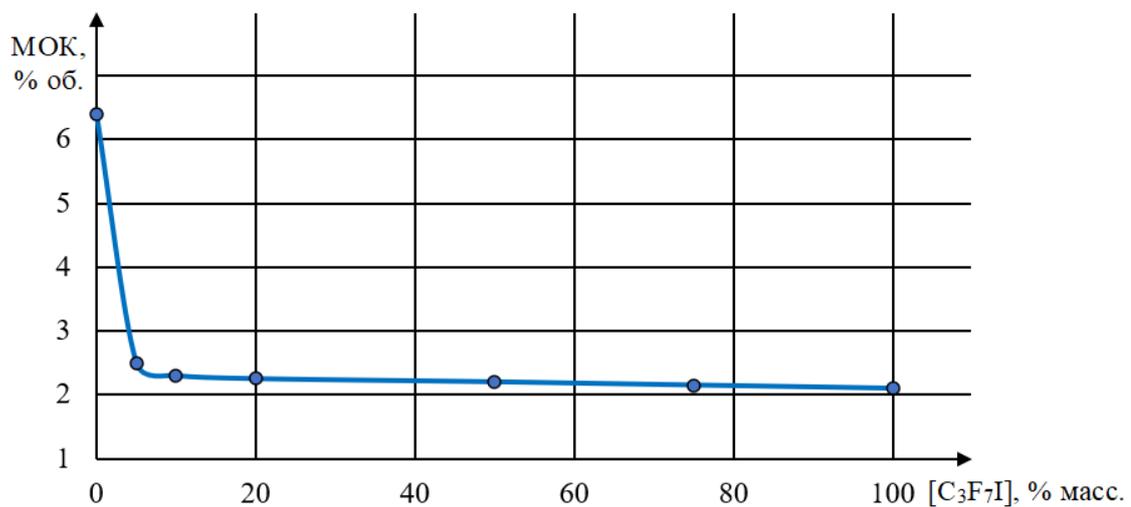


Рисунок 4.3 – Влияние добавки C_3F_7I на минимальную огнетушащую концентрацию гептафторпропана по отношению к горению n-гептана

Из полученных данных следует, что при добавлении к гептафторпропану всего 5 % масс. минимальная огнетушащая концентрация снижается от значения 6,4 % об. до величины 2,5 % об., то есть более чем в 2,5 раза [161].

Таким образом, показано, что фторйодуглеводороды являются эффективным средством снижения объема применения ГОТВ на основе фторированных алканов, являющихся парниковыми газами. При создании огнетушащей смеси трифторметана и трифторйодметана, содержащей 10 % масс. CF_3I , на тушение n-гептана потребуется в 2,46 раза меньше трифторметана, чем в случае его использования в качестве индивидуального ГОТВ. Еще больший эффект достигается при создании огнетушащей смеси гептафторпропана

и гептафторйодпропана, для которой при содержании всего 5 % масс. C_3F_7I при тушении n-гептана потребуется в 2,86 раза меньше гептафторпропана, чем в случае его использования в качестве индивидуального ГОТВ. Создание смесей с большим содержанием йодированной компоненты нецелесообразно, так как в этом случае йодсодержащее вещество в условиях применения превысит порог токсического воздействия NOAEL [162].

4.3 Оценка огнетушащей эффективности смесей дибромметана с фторированными алканами

При добавлении бромистого метилена к фторированным алканам можно ожидать эффекты, аналогичные полученным в разделе 4.2 для смесей трифторметана и гептафторпропана с йодсодержащими ингибиторами. Кинетических данных для реакции CH_2Br_2 с атомарным водородом в литературе обнаружить не удалось, однако дибромметан, так же, как CF_3I и C_3F_7I , способен подавлять газофазное горение за счет конкуренции с лимитирующей стадией (3.19): его огнетушащая концентрация по отношению к горению n-гептана составляет 2,8 % об., для CF_3I – 2,7 % об., для C_3F_7I – 2,1 % об.

Как уже отмечалось, начальными стадиями превращения трифторметана в пламени бедной смеси являются его реакции с O и OH (2.6) и (2.7). Для бромистого метилена известны кинетические данные только для реакции:



для которой $A_{4.4}=1,5 \cdot 10^{-12}$ молек/(см³·с), $n_{4.4}=0$, энергия активации $E_{a4.4}=6,44$ кДж/моль [114]). Тогда при концентрации CH_2Br_2 , в 5 раз меньшей, чем концентрация CF_3H , и температуре $T=1000$ К соотношение скоростей конкурирующих реакций (4.4) и (2.7) составляет $w_{4.4}/w_{2.7}=0,94$, то есть процесс (4.4) протекает с той же скоростью, что и (2.7), подавляя его и тем самым значительно уменьшая дополнительное тепловыделение окислительных процессов превращения CF_3H в пламени.

Как было показано в Главе 2, начальная стадия превращения CF_3H и $\text{C}_3\text{F}_7\text{H}$ в богатой и стехиометрической смесях – их взаимодействие с атомарным водородом (2.31). Тогда реакция CH_2Br_2 с атомами H, будучи эффективным конкурентом процесса (3.19), будет также препятствовать и реакции (2.31).

В бедной смеси преобладающие окислительные процессы взаимодействия $\text{C}_3\text{F}_7\text{H}$ с O и OH (2.32) и (2.33), не внося вклад в ингибирование, обеспечивают дополнительное тепловыделение. Легко показать, что процесс (4.4) будет подавлять реакцию (2.33), также уменьшая дополнительное тепловыделение в пламени: при температуре в 1000 K и соотношении концентраций CH_2Br_2 и $\text{C}_3\text{F}_7\text{H}$ 1:5 соотношение скоростей реакций (4.4) и (2.33) $w_{4.4}/w_{2.33}=0,27$.

Таким образом, можно ожидать, что дибромметан при использовании его даже в небольшой концентрации в качестве компонента огнетушащей смеси с трифторметаном или гептафторпропаном, с одной стороны, являясь сильным ингибитором, способен существенно снизить тепловыделение процесса горения, на который воздействует смесевое ГОТВ, а с другой стороны, значительно уменьшить тепловыделение при превращении фторированных алканов в пламени. Тогда их огнетушащая концентрация в присутствии бромсодержащего агента должна существенно снизиться, что убедительно доказывают приведенные на рисунках 4.4, 4.5 результаты выполненных на установке «Цилиндр» исследований влияния добавки CH_2Br_2 на значение минимальной огнетушащей концентрации CF_3H и $\text{C}_3\text{F}_7\text{H}$ при тушении n-гептана.

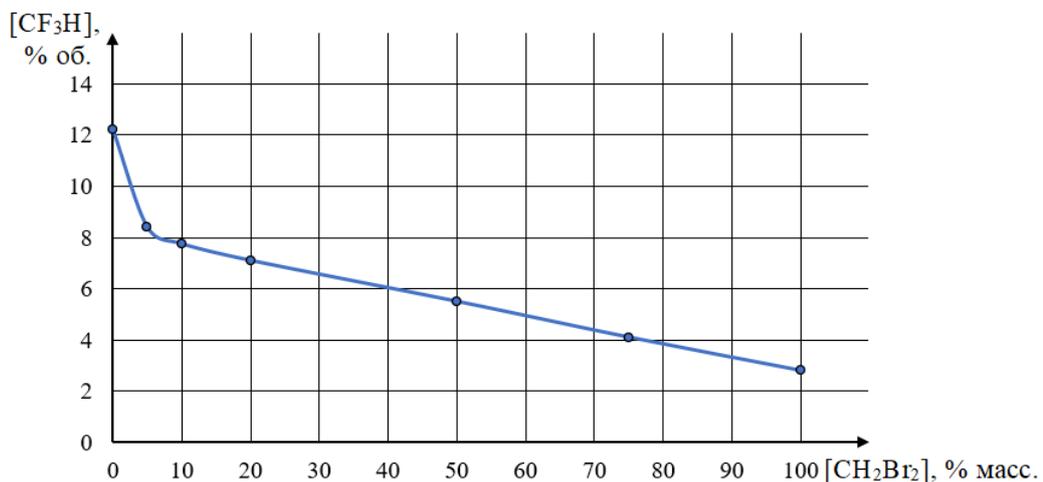


Рисунок 4.4 – Влияние добавки CH_2Br_2 на минимальную огнетушащую концентрацию трифторметана по отношению к горению n-гептана

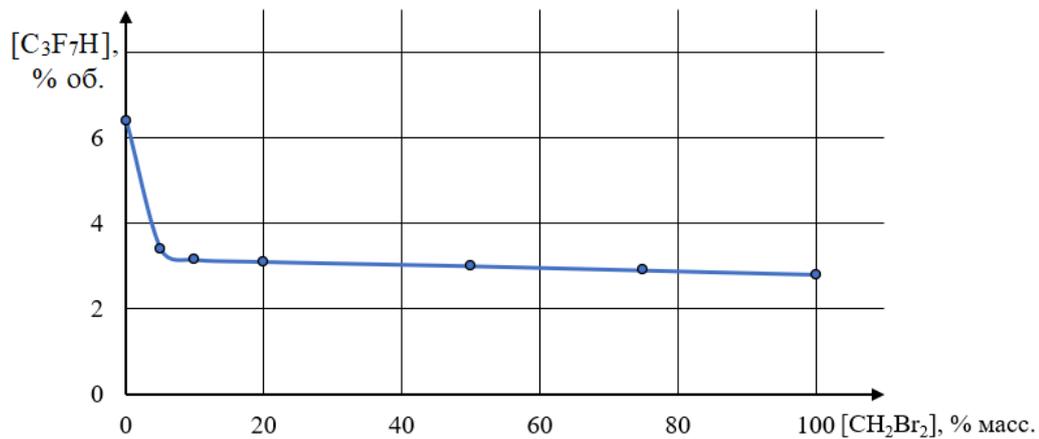


Рисунок 4.5 – Влияние добавки CH₂Br₂ на минимальную огнетушащую концентрацию гептафторпропана по отношению к горению n-гептана

Из полученных данных следует, что при добавлении к трифторметану всего 5 % масс. бромистого метилена минимальная огнетушащая концентрация смеси снижается от значения 12,2 % об. до величины 8,4 % об., то есть в 1,5 раза, а для аналогичной смеси с гептафторпропаном МОК уменьшается от 6,4 % об. до 3,3 % об., то есть в 2 раза.

Таким образом, показано, что дибромметан как и йодсодержащие углеводороды – эффективное средство снижения объема применения ГОТВ на основе фторированных алканов, являющихся парниковыми газами. При создании огнетушащей смеси трифторметана и бромистого метилена, содержащей 5 % масс. CH₂Br₂, на тушение n-гептана потребуется в 1,5 раза меньше трифторметана, чем в случае его использования в качестве индивидуального ГОТВ. Еще больший эффект достигается при создании огнетушащей смеси гептафторпропана и бромистого метилена, для которой при содержании 5 % масс. CH₂Br₂ при тушении n-гептана потребуется в 2 раза меньше гептафторпропана, чем в случае его использования в качестве индивидуального ГОТВ. Создание смесей с большим содержанием бромированной компоненты нецелесообразно, так как в этом случае бромсодержащее вещество в условиях применения превысит порог токсического воздействия NOAEL равный 0,4 % об.

4.4 Предложения по внесению изменений в действующую нормативную базу в области применения газовых огнетушащих веществ

При анализе СП 485.1311500.2020 [19] было выявлено отсутствие характеристик газовых огнетушащих веществ по их озоноразрушающему воздействию и потенциалу глобального потепления. В настоящее время, как показано в главе 1 настоящей работы, наличие данных об этих параметрах становится необходимым при выборе ГОТВ для установок автоматического газового пожаротушения. Поэтому предлагается дополнить приложение Г [19] данными из таблицы 1.5 настоящей работы. Также на основании проведенных экспериментов по определению огнетушащих характеристик новых газовых огнетушащих веществ и смесевых композиций предлагается дополнить приложение Г [19] следующими данными, приведенными в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Огнетушащие характеристики новых газовых огнетушащих веществ и смесевых композиций

№ п/п	Наименование горючего материала	Наименование огнетушащего вещества	Минимальная объемная огнетушащая концентрация, % об.
1	n-гептан	$C_6F_{12}(a)^*$	3,3
2	n-гептан	$C_6F_{12}(ц)^{**}$	3,7
3	n-гептан	Смесь ФК 5-1-12 (95 % масс.) $C_6F_{12}(a)^*$ (5 % масс.)	3,7
4	n-гептан	Смесь $C_6F_{12}(a)^*$ (90 % масс.) C_3F_7I (10 % масс.)	3,1
5	n-гептан	Смесь $C_6F_{12}(ц)^*$ (90 % масс.) C_3F_7I (10 % масс.)	3,4
6	n-гептан	Смесь ФК 5-1-12 (90 % масс.) C_3F_7I (10 % масс.)	3,6
7	n-гептан	Смесь ФК 5-1-12 (95 % масс.) $C_4F_5H_5$ (5 % масс.)	3,7
8	n-гептан	Смесь CF_3H (90 % масс.) CF_3I (10 % масс.)	5,5
9	n-гептан	Смесь C_3F_7H (95 % масс.) C_3F_7I (5 % масс.)	2,5
10	n-гептан	Смесь CF_3H (95 % масс.) CH_2Br_2 (5 % масс.)	8,4
11	n-гептан	Смесь C_3F_7H (95 % масс.) CH_2Br_2 (5 % масс.)	3,3

* перфтор-2-метилпентен-2; ** перфтор-1,2-диметилциклобутан

Все предложенные изменения направлены на обеспечение выполнения требований Постановления Правительства РФ [39] и служат совершенствованию нормативной базы Российской Федерации в области обеспечения пожарной безопасности.

4.5 Выводы по четвертой главе

1. Доказано положительное влияние ускорения распада перфторэтил-изопропилкетона за счет дополнительного тепловыделения при превращении $C_4F_5H_5$ в пламени на его огнетушащую эффективность.

2. При добавлении пentaфторбутана к перфтор-2-метилпентену-2 или перфтор-1,2-диметилциклобутану улучшения их огнетушащей эффективности не происходит: возможный положительный эффект от ускорения распада соединений с общей формулой C_6F_{12} в пламени при наличии добавки $C_4F_5H_5$ нивелируется тепловыделением при ее окислении.

3. Смеси перфторэтил-изопропилкетона или перфтор-2-метилпентена-2 с пentaфторбутаном, в отличие от смесей этих веществ с $C_3F_3H_3$, при контакте с пламенем n-гептана не способны гореть самостоятельно в исследованном диапазоне концентраций.

4. На основании рассчитанной в данной работе схемы деструкции фторированных алканов в пламени показано, что фторйодуглеводороды являются эффективными ингибиторами превращения фторсодержащих алканов в пламени. Показано, что фторйодуглеводороды являются эффективным средством снижения объема применения ГОТВ на основе фторированных алканов, являющихся парниковыми газами. В присутствии их незначительной добавки необходимый для тушения объем фторированных алканов снижается в несколько раз.

5. На основании рассчитанной в данной работе схемы деструкции фторированных алканов в пламени показано, что дибромметан является эффективным ингибитором превращения фторсодержащих алканов в пламени.

Показано, что $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$ – эффективное средство снижения объема применения ГОТВ на основе фторированных алканов, являющихся парниковыми газами. В присутствии их незначительной добавки необходимый для тушения объем фторированных алканов снижается в несколько раз.

6. На основании результатов, полученных в ходе настоящей работы сформулированы предложения по внесению изменений в Приложение Г СП 485.1311500.2020 «Системы противопожарной защиты. Установки пожаротушения автоматические. Нормы и правила проектирования».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Сформулирована новая концепция поиска перспективных ГОТВ с коротким временем жизни в атмосфере среди химических соединений, не содержащих атомов брома или йода, но обладающих слабыми химическими связями, на основании которой предложены принципиально новые классы газовых огнетушащих веществ.

2. Проведён расчет времени жизни в атмосфере ряда перспективных газовых огнетушащих веществ и определено 4 новых огнетушащих агента. Разработаны кинетические схемы механизмов деструкции хладонов 23 и 227ea в пламени смеси метан-кислород, которые позволяют полностью описать экспериментально наблюдаемую картину превращения в пламени фторированных углеводородов.

3. Исследована горючесть в воздухе новых газовых огнетушащих веществ: перфторизогексена (два изомера: перфтор-2-метилпентен-2 (соединение с активной двойной связью) и перфтор-4-метилпентен-2 (соединение с неактивной двойной связью), а также его циклической производной перфтор-1,2-диметилциклобутана. Установлено, что все три вещества не имеют концентрационных пределов распространения пламени в воздухе при нормальных условиях, то есть являются не горючими. Для них определены значения минимальной огнетушащей концентрации. Экспериментальные результаты показали, что предлагаемые в работе принципиально новые ГОТВ, превосходят по огнетушащей эффективности ближайший аналог – фторированный кетон ФК 5-1-12, на 18 – 25 % применительно к горючим веществам, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса. Установлено, что создание смесей ФК 5-1-12 с изомерами перфторизогексена, его циклической производной, $C_4F_5H_5$ и C_3F_7I снижают его минимальную огнетушащую концентрацию для n-гептана с 4,5 % об. до 3,5 – 3,7 % об. Аналогичные эффекты наблюдаются при составлении смесей изомеров перфторгексена, его циклической производной, $C_4F_5H_5$ и C_3F_7I друг с другом.

4. На основании разработанных кинетических механизмов предложены

наиболее эффективные добавки к хладагентам 23 и 227ea, повышающие их огнетушащую эффективность. Экспериментально показано, что путем создания эффективных смесевых огнетушащих композиций можно сократить объем применения фторированных углеводородов на объектах нефтегазового комплекса в 1,5 – 2,5 раза. Сформулированы предложения по внесению изменений в свод правил СП 485.1311500.2020 «Системы противопожарной защиты. Установки пожаротушения автоматические. Нормы и правила проектирования».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Монреальский Протокол по веществам, разрушающим озоновый слой Земли [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://ozone.unep.org/montreal-protocol-substances-deplete-ozone-layer/32506> (дата обращения: 19.07.2023).

2. The Kigali Amendment (2016): The amendment to the Montreal Protocol agreed by the Twenty-Eighth Meeting of the Parties (Kigali, 10-15 October 2016) [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://ozone.unep.org/treaties/montreal-protocol/amendments/kigali-amendment-2016-amendment-montreal-protocol-agreed>. (дата обращения: 19.07.2023).

3. Skaggs, S.R. Second Generation Halon Replacements. Halon Alternatives Technical Working Conference 1993 Proceedings / S.R. Skaggs // Albuquerque, NM: University of New Mexico. – NMERI, 1993. – p. 239–249.

4. Skaggs, S.R. Phosphorus Nitrides as Fire Extinguishing Agents – Halon Alternatives Technical Working Conference 1995 Proceedings / S.R. Skaggs, J. Kaizerman, R.E. Tapscott // Albuquerque, NM: University of New Mexico. – NMERI, 1995. – p. 345–355.

5. Mather, J.D. Tropodegradable Bromocarbon Extinguishants: Progress Overview. Halon Alternatives Technical Working Conference 2000 Proceedings / J.D. Mather, R.E. Tapscott // Albuquerque, NM: University of New Mexico. – NMERI, 2000. – p. 154–163.

6. Mather, J.D. Tropodegradable and Other Environmentally Acceptable Flame Extinguishants / J.D. Mather, R.E. Tapscott // Papers from 1991-2003 Halon Option Technical Working Conferences. – Gaithersburg: NIST, NIST SP 984-1, 2003. – 13 p.

7. Семенов, Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности / Н.Н. Семенов – М.: Изд-во АН СССР, 1958. – 686 с.

8. Азатян, В.В. Цепные реакции в процессах горения, взрыва и детонации газов / В.В. Азатян – Черноголовка: ИПХФ РАН. – 2017. – 448 с.

9. Baratov, A.N. About Substitution for Ozone-Depleting Agents for Fire Extinguishing / A.N. Baratov, N.P. Kopylov, E.V. Timofeev // Papers from Halon Option Technical Working Conferences. – Gaithersburg: NIST, NIST SP 984-1, 2002. – 12 p.

10. Бегишев, И.Р. Немонотонное изменение температуры при фотовоспламенении смесей 1,1-дифторэтана с хлором в присутствии кислорода / И.Р. Бегишев, А.К. Беликов, В.А. Полуэктов // Химическая физика. – 1997. – Т. 16. № 7. – С. 104–107.

11. Бабурин, А.В. Параметры взрывного горения пропан-бутановых смесей в окислительной среде кислорода и диоксида углерода [Электронный ресурс] / А.В. Бабурин, И.Р. Бегишев // Технологии техносферной безопасности. – 2014. – № 3(55). – С. 5. – Режим доступа: <https://agps-2006.narod.ru/ttb/2014-3/29-03-14.ttb.pdf> (дата обращения: 07.12.2023).

12. Копылов, С.Н. Гептафторйодпропан как замена хладона 114B2 в пожаротушении и взрывопреупреждении / С.Н. Копылов, С.А. Кольцов, С.М. Игумнов // Пожарная безопасность. – 2005. – № 2. – С. 51–55.

13. Копылов, С.Н. Новые классы эффективных гомогенных ингибиторов газофазного горения и развитие научных основ их использования: специальность 05.26.03 «Пожарная и промышленная безопасность»: диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / С.Н. Копылов – М.: ВНИИПО, 2001. – 244 с.

14. Kopylov, S.N. The peculiarities of destruction of fluorinated hydrocarbons in flames / S.N. Kopylov, E.V. Nikonova, V.D. Vyckov // Proceedings of the 6th International Seminar on Flame Structure. – Brussels: Free University of Brussels, 2008. – 11 p.

15. Пожары на нефтегазовых предприятиях в России в 2019-2022 годах / РИА Новости: информационное агентство России – 2022. – [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://ria.ru/20220322/pozhary-1779428872.html> (дата обращения: 2.03.2023).

16. Информация по автоматическим установкам газового пожаротушения, эксплуатируемых в организациях Группы «ЛУКОЙЛ»: Письмо ПАО «ЛУКОЙЛ»

№ 01/23–29 Л от 31.01.2023.

17. НОВАТЭК научно-технический центр: Письмо ПАО НОВАТЭК № 0664–23 от 09.02.2023.

18. Информация по установкам газового пожаротушения Блока разведки и добычи ПАО «Газпром нефть»: Письмо ПАО «Газпром нефть» № НК–34/002197.

19. СП 485.1311500.2020. Системы противопожарной защиты. Установки пожаротушения автоматические. Нормы и правила проектирования. Свод правил: (утв. Приказом МЧС России от 31.08.2020 г. № 628). – Москва: ВНИИПО, 2020. – 94 с.

20. Руководство по Монреальскому Протоколу по веществам, разрушающим озоновый слой / Организация Объединенных Наций: [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://ozone.unep.org/ru/руководство-по-по-монреальскому-протоколу-по-веществ-ам-разрушающим-озоновый-слой/39314> (дата обращения 29.03.2022).

21. Ларин, И.К. Химическая физика озонового слоя / И.К. Ларин. – М.: ГЕОС, 2013. – 159 с.

22. Венская конвенция об охране озонового слоя: The Vienna Convention for the Protection of the Ozone Layer / United Nations: [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://ozone.unep.org/vienna-convention-protection-ozone-layer/46092> (дата обращения 29.03.2022).

23. Catchpole, D. History and Purpose of the Halons Technical Options Committee / D. Catchpole // НТОС meeting. – Pisa, Italy, 2013. – P. 19.

24. Halons Technical Options Committee 2014 Supplementary Report № 2 – Global Halon 1211, 1301, and 2402 Banking / Technology and Economic Assessment Panel (TEAP). – 2014. – V. 3.: [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://ozone.unep.org/science/assessment/teap?page=1> (дата обращения 29.03.2022).

25. Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2022 / World Meteorological Organization (WMO). – WMO: Geneva. – 2022. – 509 p.

26. Научная оценка разрушения озонового слоя: 2014 г.: Scientific Assessment of Ozone Depletion 2014 / Chemical Sciences Laboratory. [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://www.esrl.noaa.gov/csd/assessments/ozone/2014/chapters/chapter1_2014OzoneAssessment.pdf (дата обращения 30.03.2022).

27. All Ratifications / Ozone secretariat: United Nations: [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://ozone.unep.org/countries/ratifications> (дата обращения 24.11.2023).

28. О регулировании ввоза в Российскую Федерацию и вывоза из Российской Федерации озоноразрушающих веществ и содержащей их продукции [Электронный ресурс] Постановление Правительства РФ от 8 мая 1996 г. № 563. Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс».

29. Об усилении мер государственного регулирования производства и потребления озоноразрушающих веществ в Российской Федерации [Электронный ресурс]: Постановление Правительства РФ от 05.05.1999 № 490 (ред. от 22.04.2009) // Законы, кодексы и нормативно-правовые акты Российской Федерации. Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс».

30. Об усилении мер государственного регулирования ввоза в Российскую Федерацию и вывоза из Российской Федерации озоноразрушающих веществ и содержащей их продукции [Электронный ресурс]: Постановление Правительства РФ от 9.12.1999 № 1368 / Гарант.ру: информационно-правовой портал. – Режим доступа: <http://base.garant.ru/12117622/> (дата обращения 30.03.2022).

31. О введении временного количественного ограничения на ввоз озоноразрушающих веществ в Российскую Федерацию в 2023 году [Электронный ресурс] Постановление Правительства РФ от 23.06.2023 № 1019. Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс».

32. НТОС Assessment Report 2006 / Ozone secretariat: United Nations. – 2006. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://ozone.unep.org/science/assessment/tear?page=6> (дата обращения 30.03.2022).

33. HTOC Assessment Report 2010 / Ozone secretariat: United Nations. – 2010. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://ozone.unep.org/science/assessment/tear?page=4> (дата обращения 30.03.2022).

34. HTOC Assessment Report 2018, – Global Halon, HCFC, and HFC Banking / Ozone secretariat. V. 3. – 2018. [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://ozone.unep.org/sites/default/files/assessment_panels/HTOC_supplement_report2_2018.pdf (дата обращения 30.01.2023).

35. Chattaway, A. Report of the fire suppression technical options / A. Chattaway, S. Kopylov, D.P. Verdonik, et al. // UNEP Fire Suppression Technical Options Committee. – Nairobi, Kenya. – V. 1. – 2022. – 241 p.

36. Oram, D.E. Long-term tropospheric trend of octafluorocyclobutane (C₄F₈ or PFC318) / D.E. Oram, F. Mani, J.C. Laube et al. // Atmospheric Chemistry and Physics. – 2011. – V. 11. – P. 19089–19111.

37. McCulloch, A. Determination of Comparative HCFC and HFC Emission Profiles for the Foam and Refrigeration Sectors until 2015. / A. McCulloch // Part 3. Total Emissions and Global Atmospheric Concentrations: Marbury Technical Consulting, University of Bristol. – 2012. – 38 p.

38. Velders, G.J.M. The Large Contribution of Projected HFC Emissions to Future Climate Forcing // G.J.M. Velders, D.W. Fahey, J.S. Daniel et al. / PNAS. – 2009. – V. 106. – №.27. – P. 1649–1654.

39. О принятии Российской Федерацией поправки к Монреальскому протоколу по веществам, разрушающим озоновый слой [Электронный ресурс]: Постановление Правительства РФ от 25 марта 2020 г. № 333 / Гарант.ру: информационно-правовой портал. – Режим доступа: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/73706908/> (дата обращения 30.03.2022).

40. Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2018 / Ozone secretariat: United Nations. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://ozone.unep.org/sites/default/files/2019-05/SAP-2018-Assessment-report.pdf> (дата обращения 31.03.2022).

41. Report of the Halons Technical Options Committee December 2018 Technical Note № 1 – Revision 5 Fire Protection Alternatives to Halons, HCFCs and HFCs / Ozone secretariat: United Nations. [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://ozone.unep.org/sites/default/files/2019-04/HTOC_technical_note1_2018.pdf (дата обращения 31.03.2022).

42. Sheinson, R.S. Halon Alternatives Extinguishment Pathways. Halon Alternatives Technical Working Conference 1991 Proceedings // R.S. Sheinson / Albuquerque, NM: – University of New Mexico, NMERI. – 1991. – P. 71 – 82.

43. Carnazza, B.P. FK-5-1-12 Performance Characteristics: Recent Developments – Papers from 1991-2004 Halon Option Technical Working Conferences / B.P. Carnazza, J.G. Owens, P.E. Rivers, J.S. Schmeer // Gaithersburg: NIST. – NIST SP 984-2. – 2004. – 11 p.

44. Grigg, J. The evaluation of bromotrifluoropropene as a halon 1211 replacement / J. Grigg, A. Chattaway // Kidde Research, Mathisen Way, Poyle Road, Colnbrook, Slough SL3 0HB, UK. – 2010. – 10 p.

45. Максимов, Б.Н. Промышленные фторорганические продукты / Б.Н. Максимов, В.Г. Барабанов, И.Л. Серушкин и др. – СПб: Химия, 1996. – 544 с.

46. GHG Lifetimes and GWPs for ozone-depleting substances and their replacements / GHG Lifetimes and GWPs [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://climatechangeconnection.org/wp-content/uploads/2014/08/GWP_AR4.pdf (дата обращения 31.03.2022).

47. Kibert, C. Fluoroiodocarbons as Halon 1211/1301 Replacements: An Overview. Halon Alternatives Technical Working Conference 1994 Proceedings / C. Kibert // Albuquerque, NM: University of New Mexico, NMERI. – 1994. – P. 269–281.

48. Газовое огнетушащее вещество 3М™ Novec™ 1230 / Химическая корпорация 3М [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://multimedia.3m.com/mws/media/1626453O/novec-1230-datasheet-ru-2018.pdf> (дата обращения 02.08.2023).

49. Jackson, D.A. Atmospheric Degradation of Perfluoro-2-Methyl-3-Pentanone: Photolysis, Hydrolysis and Hydration / D.A. Jackson, C.J. Young, M.D. Hurley, et al. // *Environmental Science and Technology*. – 2011. – V. 45. – P. 8030–8036.

50. Копылов, П.С. Скрытые проблемы применения газовых огнетушащих веществ с коротким временем жизни в атмосфере / П.С. Копылов, И.П. Елтышев // *Актуальные проблемы пожарной безопасности: материалы XXXI Международной научно-практической конференции*. – М.: ВНИИПО. – 2019. – С. 264–266.

51. Kopylov, S.N. An Influence of the Peculiarities of the Concentration Field of Gaseous Fire Extinguishing Substances with High Boiling Point on Their Fire Extinguishing Properties / S.N. Kopylov, P.S. Kopylov, I.P. Eltyshev, et al. // *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. – 2020. – 6 p.

52. Kopylov S.N., An Influence of the Peculiarities of the Concentration Field of Gaseous Fire Extinguishing Substances with High Boiling Point on Their Fire Extinguishing Properties / S.N. Kopylov, P.S. Kopylov, I.P. Eltyshev et. al. // *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. – 2020. – V. 459. – 7 p.

53. Moore, T.A. An update on NMERI cup-burner test results / T.A. Moore, C.A. Weitz, R.E. Tapscott // *Papers from 1991-2003 Halon Option Technical Working Conferences*. – Gaithersburg: NIST, NIST SP 984-1. – 2003. – 14 p.

54. Chattaway, A. Investigation of Chemically Active Candidate Halon Replacements. Halon Alternatives Technical Working Conference 1998 Proceedings / A. Chattaway, J. Grigg, D.J. Spring // *Albuquerque, NM: University of New Mexico, NMERI*. – 1998. – P. 33–44.

55. Mather, J.D. Next-Generation Fire Suppression Technology Program: NMERIC/CGET Projects Overview. Halon Alternatives Technical Working Conference 1998 Proceedings / J.D. Mather, R.E. Tapscott // *Albuquerque, NM: University of New Mexico, NMERI*. – 1998. – P. 339–346.

56. Mather, J.D. Tropodegradable Halocarbons and Main Group Element Compounds. Halon Alternatives Technical Working Conference 1999 Proceedings / J.D. Mather, R.E. Tapscott // *Albuquerque, NM: University of New Mexico, NMERI*. – 1999. – P. 132–142.

57. Nyden, M.R. Screening of Candidate Fire Suppressants. Halon Alternatives Technical Working Conference 2000 Proceedings / M.R. Nyden, J.C. Yang, J.D. Mather // Albuquerque, NM: University of New Mexico, NMERI. – 2000. – P. 104–114.

58. Crzyll, L.R. Development of Quantitative Structure-Property Relationships for Screenings of Tropodegradable Halocarbons. Halon Alternatives Technical Working Conference 1997 Proceedings / L.R. Crzyll, D.D. Back, J.A. Vitali, G. Linscheer // Albuquerque, NM: University of New Mexico, NMERI. – 1997. – P. 194–205.

59. Owens, J.G. Physical and Environmental Properties of a Next Generation Extinguishing Agent / Owens J.G. // Papers from Halon Option Technical Working Conferences – Gaithersburg: NIST, NIST SP 984-1. – 2002. – 9 p.

60. Mather, J.D. Fluoroalkyl Phosphorus Compounds NGP Element: 4D/14/1 / J.D. Mather, R.E. Tapscott, J.M. Shreeve, R.P. Singh // Papers from Halon Option Technical Working Conferences – Gaithersburg: NIST, NIST SP 984-1. – 2003. – 13 p.

61. Tapscott, R.E. Low ODP Bromine and Fluorine Containing Replacement Candidates / R.E. Tapscott, S.R. Skaggs, J.S. Nimitz // Halon Alternatives Technical Working Conference 1991 Proceedings, University of New Mexico; New Mexico Engineering Research Institute, Albuquerque, NM. – 1991. – P. 277–280.

62. Sicherheitstechnische Kennzahlen von Flüssigkeiten und Gasen – Schweizerische Unfallversicherungstalt (SUVA). – 1976. – 39 p.

63. Hexafluorpropylene 116-15-14 Chemical Safety Info / MOLBASE Encyclopedia [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://www.molbase.com/en/safetyinfo_116-15-4-moldata-25096.html#tabs (дата обращения 02.08.2023).

64. Кнунянц, И.Л. Гексафторпропилен / И.Л. Кнунянц, В.Р. Полищук // Успехи химии. – 1976. – Т. 45. – № 7. – С. 1139 – 1176.

65. Продукт ФОЛ-63Д, ФОЛ-62 / ПКФ «Спецнефтепродукт» [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://ftor-vniinp.ru/produkt-fol-63d-fol-62/> (дата обращения 04.04.2022).

66. Яновская, Л.А. Циклопропаны с функциональными группами / Л.А. Яновская, В.А. Домбровский, А.Х. Хусид. – М.: Наука. – 1980. – 223 с.

67. Ченчик, А.Д. Способ газовой тампонады при проведении офтальмологических полостных операций / А.Д. Ченчик, В.А. Мачехин // Патент, дата публикации 20.03.2003 [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.freepatent.ru/patents/2200519> (дата обращения 04.04.2022).

68. Рахимов, А.И. Циклоалканы / А.И. Рахимов, А.В. Мирошниченко. – Волгоград: ВГТУ, 2011. – 32 с.

69. Копылов, С.Н. Экологические свойства перфтор-1,2-диметилциклобутана / С.Н. Копылов. – М.: ВНИИПО. – 2017. – 18 с.

70. Cheng, L. Theoretical Investigation of Mono- and Di-Chloro-Substituent Effects on the Insulation and Greenhouse Properties of Octafluorocyclobutane / L. Cheng, Zh. Qin, Ch. Zhang et al. // *Frontiers Chemistry*. – 2016. – V. 47. – № 4. – 10 p.

71. Терней, Э. Современная органическая химия / Э. Терней – М.: Мир. – 1981. – Т. 1. – 678 с.

72. Глинка, Н.Л. Общая химия / Глинка Н.Л. – М.: Интеграл-Пресс. – 2003. – 728 с.

73. Shebeko, Yu.N. An influence of fluorinated hydrocarbons on combustion characteristics of gaseous mixtures in closed vessel / Yu.N. Shebeko, V.V. Azatyan, S.N. Kopylov et al // *Combustion and Flame*. – 2000. – V. 121. – 542 p.

74. Luo, C. Proceedings of the 7th HOTWC / C. Luo, B.Z. Dlugogorski, E.M. Kennedy // *NIST special pub.* – 2004. – V. 984-2. – 8 p.

75. Noto, T. Inhibition effectiveness of halogenated compounds / T. Noto, V. Babushok, A. Hamins et al. // *Combustion and Flame*. – 1998. – V. 112. – P. 147–160.

76. Walravens, B. Inhibiting effect of brominated compounds on oxidation reactions / B. Walravens, F. Battin-Leclerc, G.M. Come et al. // *Combustion and Flame*. – 1995. – V. 103. – P. 339–342.

77. Копылов, П.С. Короткоживущие галогензамещенные углеводороды как перспективные компоненты газовых огнетушащих составов / П.С. Копылов, И.К. Ларин, И.П. Елтышев // XXX Международная научно-практическая

конференция Актуальные проблемы пожарной безопасности. Тезисы докладов. – М.: ВНИИПО. – 2018. – С. 502–506.

78. Tapscott, R.E. Tropodegradable Bromocarbons as Halon Replacements / R.E. Tapscott, E.W. Heinonen, J.L. Lifke, et. al. // Halon Alternatives Technical Working Conference 1991 Proceedings, University of New Mexico; New Mexico Engineering Research Institute, Albuquerque, NM. – 1997. – P. 178–185.

79. Копылов, С.Н. Дибромиды как перспективные огнетушащие вещества с коротким временем жизни в атмосфере / С.Н. Копылов, С.А. Кольцов, О.Н. Карпухин // Пожарная безопасность – 2005. – № 4. – С. 79 – 82.

80. Prinn, R. Atmospheric Trends and Lifetime of CH₃CCl₃ and Global OH Concentrations / R. Prinn, R.F. Weiss, J. Huang et. al. // Science. – 1995. – V. 269. – № 5221. – P. 187–192.

81. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., et al. Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry // IUPAC – 2001. – 56 p.

82. Мостовая, Е.М. Расчёт кинетики фотоокисления полиолефинов в естественных условиях, дисс. канд. физ.-мат. наук. – М.: ИХФ РАН. – 1982. – 128 с.

83. Hanson, D.R. Tropospheric Chemistry of Ozone in the Polar Regions / D.R. Hanson, A.R. Ravishankara // Berlin: Springer Verlag. – 1993. – 281 p.

84. NIST Chemical Kinetics Database / Кинетическая база данных NIST [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp>. (дата обращения: 15.01.2024).

85. Kopylov, S.N. Dibromomethane as Promising Gaseous Fire Extinguishing Substance with Short Atmospheric Lifetime / S.N. Kopylov, P.S. Kopylov, I.R. Begishev et al. // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 2021. – V. 666. – P. 76–82.

86. Mather, J.D. Environmentally Acceptable Flame Extinguishants NGP Element: 4D/6/23 / J.D. Mather, R.E. Tapscott // Papers from 1991-2004 Halon Options Technical Working Conferences (HOTWC), CD-ROM, NIST SP 984-2. – National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. – 2004. – 18 p.

87. DeMore, W.B. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in

Stratospheric Modeling / W.B. DeMore, C.J. Howard, S.P. Sander et. al. // NASA Panel for Data Evaluation, MIT, NIST. – 1997. – V. 97-4. – 168 p.

88. Копылов, П.С. Расчет времени жизни в атмосфере дифтордибромметана / П.С. Копылов, И.Р. Бегишев // Материалы тридцать первой международной научно-технической конференции «Системы безопасности – 2022». – М.: Академия ГПС МЧС России. – 2022. – С. 327–330.

89. Expanding the limits of computational chemistry [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://gaussian.com/> (посещение сайта 06.04.2022)

90. Химическая кинетика и фотохимические данные для использования в атмосферных исследованиях / Jet Propulsion Laboratory. – 2020. – № 19 (5). – 1610 p. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://jpldataeval.jpl.nasa.gov/> (посещение сайта 06.04.2022)

91. Orkin, V.L. Atmospheric Lifetimes and Global Warming Potentials of Hydrofluoroethers: Reactivity toward OH, UV Spectra, and IR Absorption Cross Sections / V.L. Orkin, E. Villenave, R.E. Huie et al. // Journal of Physical Chemistry A. – 1999. – V. 103. – № 48. – P. 9770–9779.

92. Kopylov, S.N. Characteristics of Impact on the Atmosphere of Perfluorohexenes – Promising Components of Gas Extinguishing Compositions / S.N. Kopylov, P.S. Kopylov, I.R. Begishev et al. // Journal of Physics: Conference Series. – 2022. – P. 1518–1526.

93. Копылов, П.С. Характеристики воздействия на атмосферу перфторизогеоксенов – перспективных компонентов газовых огнетушащих составов / П.С. Копылов, С.Н. Копылов, И.Р. Бегишев и др. // XXII Всероссийская научная конференция с международным участием «Сопряженные задачи механики реагирующих сред, информатики и экологии», посвященная 100-летию со дня рождения академика Н.И. Яненко, 12 – 14 октября 2021 г. – Томск.: НИ Томский государственный университет. – 2021. – С. 80–83.

94. Williams, B.A. Intermediate Species Profiles in Low-Pressure Methane, Oxygen Flames Inhibited by 2-H Heptafluoropropane: Comparison of Experimental Data

with Kinetic Modeling / B.A. Williams, D.M. L'Esperance, J.W. Fleming // *Combustion and Flame*. – 2000. – V. 120. – P. 160–172.

95. Гардинер, У. Химия горения / У. Гардинер – М.: Мир. – 1988. – 461 с.

96. Matsugi, A. Kinetics of Hydrogen Abstraction Reactions from Fluoromethanes and Fluoroethanes / A. Matsugi, H. Shiina // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 2014. – V. 87. – P. 890–901.

97. Herron, J.T. Evaluated chemical kinetic data for the reactions of atomic oxygen O(³P) with saturated organic compounds in the gas phase / J.T. Herron // *Journal of Physical Chemistry Reference Data*. – 1988. – V. 17. – 967 p.

98. Srivason, N.K. Reflected shock tube and theoretical studies of high-temperature rate constants for $\text{OH} + \text{CF}_3\text{H} \rightarrow \text{CF}_3 + \text{H}_2\text{O}$ and $\text{CF}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{products}$ / N.K. Srivason, M.C. Su, J.V. Michael et al. // *Journal of Physical Chemistry*. – 2007. – V. A111. – P. 4798–4805.

99. Feng, L.X. Micro-dynamics of hydrogen abstraction reaction between $\text{CH}_4\text{-nFn}$ ($n=1-3$) and CH_3 / L.X. Feng, W.L. Wang, L. Li et al. // *Chemical Journal of China University*. – 2006. – V. 27. – P. 567–582.

100. Франк-Каменецкий, Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д.А. Франк-Каменецкий. – М.: Наука, 1987. – 491 с.

101. Франк-Каменецкий, Д.А. Основы макрокинетики, диффузия, теплопередача в химической кинетике / Д.А. Франк-Каменецкий. – Долгопрудный: «Интеллект», 2008. – 407 с.

102. Льюис, Б. Горение, пламя и взрывы в газах / Б. Льюис, Г. Эльбе. – М.: Мир, 1968. – 592 с.

103. Кондратьев, В.Н. Константы скорости газофазных реакций / В.Н. Кондратьев. – М.: Наука. – 1970. – 351 с.

104. Takahashi, K. Kinetic studies on the reactions of CF_3 with O (³P) and H atoms at high temperatures / K. Takahashi, Y. Sekiuchi, Y. Yamamoto et al. // *Journal of Physical Chemistry*, 1998. – V. A102. – P. 4536–4548.

105. Marshall, P. Reactions and mechanism for fire suppression of hydrogen fire by CF_3I / P. Marshall, A.P. Misra, J. Yuan et al. // *Proceedings of the 7th HOTWC, NIST*

sp. pub. 984-2. – 2004. – P. 262–271.

106. Tsai, C. Gas-phase atom – radical reactions with CF₃, CF₂ and CF radicals / C. Tsai, D.L. Fadden // *Journal of Physical Chemistry*. – 1989. – V. 93. – P. 1462–1471.

107. Yamamori, Y. Shock – tube studies on the reactions of CF₂(X' A1) with O(3P) and H atoms / Y. Yamamori, K. Takashi, T. Inomata // *Journal of Physical Chemistry*. – 1999. – V. A103. – P. 563–571.

108. Richter H., Vandooren J., Van Tiggelen P.J. / *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 91. – 1748 - 1762 p.

109. Burgess, D.R.F. Thermochemical and Chemical Kinetic Data for Fluorinated Hydrocarbons / D.R.F. Burgess, M.R. Zachariah, W. Tsang et al. // *NIST Technical Note* 1412. – 1995. – P. 479–485.

110. Garrett, B.C. Generalized transition state theory. Canonical variational calculations using the bond energy – bond order method for bimolecular reactions of combustion products / B.C. Garrett, D.G. Truhlar // *Journal of American Chemical Society*. – 1979. – V. 101. – P. 2891–2900.

111. Richter, H. Decay mechanism of CF₃H or CF₂HCl in H₂/O₂/Ar flames / H. Richter, J. Vandooren, P.J. Van Tiggelen // *Proceedings of International Symposium on Combustio.* – 1994. – V. 25. – 825 p.

112. Knyazev, V.D., Bencsura, A., Slage, I.R. *Journal of Physical Chemistry*. – 1997. – V. A101. – P. 732–744.

113. Yamamoto, O. Kinetic studies on the reactions of heptafluoropropanes with O (3P) and H atoms at high temperatures / O. Yamamoto, K. Takahashi, T. Inomata // *Journal of Physical Chemistry*. – 2004. – V. A108. – P. 1325–1334.

114. Atkinson, R. Evaluated Kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry: supplement V / R. Atkinson, D.L. Baulch, R.A. Cox et al. // *Journal of Physical Chemistry Reference Data*. – 1997. – V. 26. – P. 521–1011.

115. Amagos, A.F. Mechanism and kinetics of pyrolysis of perfluorohexane / A.F. Amagos // *Kinetics and Katalysis*. – 1991. – V. 32. – P. 720–725.

116. Скоробогатов, Г.А. Рекомбинация CF_3 , C_2F_5 и C_3F_7 в гелии и аргоне / Г.А. Скоробогатов, О.Н. Слесарь, Н.Д. Торбин // Вестник Ленинградского Университета, серия 4: Физическая химия. – 1988. – Т. 1. – С. 30–37.

117. Li, K. Experimental and computational studies of the pyrolysis of $CBrF_3$, and reaction of $CBrF_3$ with CH_4 / K. Li, E.M. Kennedy, B.Z. Dlugogorski // Chemical Engineering and Science. – 2000. – V. 55. – P. 4067–4078.

118. Nguen, T.L. Experimental and theoretical studies of the C_2F_4+O reaction: nonadiabatic reaction mechanism / T.L. Nguen // Journal of Physical Chemistry A. – 2005. – V. 109. – P. 9786–9794.

119. Cvetanovic, R.J. Evaluated Chemical Kinetic Data for the Reactions of Atomic Hydrogen $O(3P)$ with Unsaturated Hydrocarbons / R.J. Cvetanovic // Journal of Physical Chemistry Reference Data. – 1987. – V. 16. – 261 p.

120. Kerr, J.A. Evaluated Kinetic Data on Gas-Phase Addition Reactions: Reactions of Atoms and Radicals with Alkenes, Alkynes and Aromatic Compounds / J.A. Kerr, M.J. Parsonage // London: Butterworths. – 1972.

121. Sugawara, K. The rate constants of the reaction of hydrogen and oxygen atoms with fluoroethylenes / K. Sugawara, K. Okazaki, S. Saso // Bulletin of Chemical Society Japan. – 1981. – V. 54. – 358 p.

122. Копылов, С.Н. Роль радикалов при превращении трифторметана в пламени смесей метана с кислородом / С.Н. Копылов, П.С. Копылов, И.П. Елтышев, И.Р. Бегиев // Физическая химия. – 2023 – Т. 97. – №11. – С. 1 – 7.

123. Копылов, С.Н. Влияние окисления фторуглеводородов и фторуглеродов на их характеристики как средств подавления горения газов / С.Н. Копылов, Т.В. Губина // Химическая физика. – 2019. – Т. 38. – №4 – СС. 39–44.

124. ГОСТ Р 53280.3–2009. Установки пожаротушения автоматические. Огнетушащие вещества. Часть 3 Газовые огнетушащие вещества. Методы испытаний (утв. Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и методологии от 18.02.2009 № 53-ст). [Электронный ресурс]: Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс».

125. ГОСТ 12.1.044-89 ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения (утв. Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартами от 12.12.1989 № 3683). [Электронный ресурс]: Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс».

126. Баратов, А.Н. Горение – Пожар – Взрыв – Безопасность / Баратов А.Н. – М.: ФГУ ВНИИПО МЧС России. – 2003. – 364 с.

127. Методика определения минимальной огнетушащей концентрации газовых огнетушащих веществ, находящихся при нормальных условиях в жидкой фазе («метод цилиндра») – М.: ВНИИПО. – 2019. – 4 с.

128. Копылов, П.С. Перфторизогексены как перспективные газовые огнетушащие вещества / П.С. Копылов, И.Р. Бегишев, С.Н. Копылов // Материалы двадцать девятой Международной научно-технической конференции «Системы безопасности – 2020». – М.: Академия ГПС МЧС России. – 2020. – С. 130–133.

129. Оркин, В.Л. Константы скоростей реакций между ОН и перфторированными алкенами / В.Л. Оркин, Г.А. Поскребышев, М.Д. Курило // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 115. – С. 6568 – 6574.

130. Cometto, P.M. The gas-phase reactions of O(3P) with perhalogenated butenes: Absolute rate constants and temperature dependences / P.M. Cometto, R.A. Taccone, S.I. Lane // Chemical Physics Letters. – 2007. – V. 442. – P. 245–250.

131. Hynes, R.G. A shock tube kinetic study on the reaction of C₃F₆ and H atoms at high temperatures / R.G. Hynes, J.C. Mackie, A.R. Masri // Proceedings of Combustion Institute. – 2000. – V. 28. – P. 1557–1562.

132. Bauer, S.H. The pyrolysis of octafluorocyclobutane – revisited / S.H. Bauer, S. Javanovic // International Journal on Chemical Kinetics, 1998. – V. 30. – P. 171–177.

133. Katta, V.R. Fire-suppression characteristics of CF₃H in a cup burner / V.R. Katta, F. Takahashi, G.T. Linteris // Combustion and Flame. – 2006. – V. 144. – P. 645–661.

134. Могельберг, Т.Е. Атмосферная химия ГФУ-236fa: спектрокинетическое исследование радикала CF₃CHO₂.CF₃, его реакция с NO и судьба радикала

CF₃CHO/CF₃ / Т.Е. Могельберг, Дж. Платц, О.Дж. Нильсен и др. // Журнал физической химии. – 1995. – Т. 99. – С. 5373–5378.

135. Хайнес, Р.Г. Исследование окисления C₃F₆ N₂O в ударной трубе / Р.Г. Хайнес, Дж.С. Макки, А.Р. Масри // Журнал физической химии. – 1999. – Т. 103. – С. 5967–5977.

136. Буравцев, Н.Н. Кинетика и механизм пиролиза гексафторпропилена / Н.Н. Буравцев, А.С. Григорьев, Ю.А. Колбановский // Кинетика и катализ. – 1989. – Т. 30. – С. 13–22.

137. Chowdhury, P.K. Tea CO₂ laser driven oxidation of tetrafluoroethene and decafluorocyclopentane with molecular oxygen. Evidence for the dioxetane mechanism / P.K. Chowdhury, J. Pola, K.V.S.R. Rao et. al. // Chemical Physics Letters. – 1987. – V. 142. – P. 252–254.

138. Grattan, D.W. Reactions of hydrogen atoms with hexafluoroacetone / D.W. Grattan, K.O. Kutschke // Canadian Journal of Chemistry. – 1978. – V. 56. – № 20. – P. 2638–2645.

139. Chandra, A.K. Kinetics of Hydrogen Abstraction Reactions of CF₃CHO, CF₂ClCHO, CFC₂CHO and CCl₃CHO with OH Radicals: An Ab Initio Study / A.K. Chandra, T. Uchimaru, M. Sugie // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2001. – V. 3. – P. 3961–3966.

140. Марицк, М.М. Кинетика диссоциации CF₃CO / М.М. Марицк, Дж.Дж. Сзенте, Г.А. Хитров и др. // Журнал физической химии. – 1995. – Т. 99. – С. 11875–11882.

141. Копылов, С.Н. Оценка механизма деструкции перфторизогексена в углеводородном пламени / С.Н. Копылов, П.С. Копылов // Актуальные проблемы пожарной безопасности: материалы XXXIV Международной научно-практической конференции. – М.: ВНИИПО. – 2022. – С. 267–273.

142. Копылов, П.С. Огнетушащая эффективность перфтризогексенов / П.С. Копылов // Пожарная безопасность. – М.: ВНИИПО. – 2021. – № 1 (102). – С. 47–53.

143. Копылов, П.С. Эффективность применения перфторизогексенов в

качестве газовых огнетушащих веществ / П.С. Копылов, И.Р. Бегишев // – Материалы тридцатой Международной научно-технической конференции «Системы безопасности – 2021». – М.: Академия ГПС МЧС России. – 2021. – С. 303–305.

144. Копылов, П.С. Огнетушащая эффективность смесей C_6F_{12} и $C_6F_{12}O$ / П.С. Копылов, И.Р. Бегишев, С.Н. Копылов и др. // Актуальные проблемы пожарной безопасности: материалы XXXIII Международной научно-практической конференции, посвященной Году науки и технологий. – М.: ВНИИПО. – 2021. – С. 335–338.

145. Елтышев, И.П. Перспективные негорючие хладагенты на основе смесей трифторпропена ($C_3F_3H_3$) с перфтор-1,2-диметилциклобутаном ($C_6F_{12}(Ц)$) / И.П. Елтышев, И.Р. Бегишев, С.Н. Копылов // Актуальные проблемы пожарной безопасности: материалы XXXIII Международной научно-практической конференции. – М.: ВНИИПО. – 2021. – С. 330–334.

146. Копылов, П.С. Особенности взаимодействия с углеводородным пламенем огнетушащих смесей, содержащих перфторизогексен и трифторпропилен / П.С. Копылов // Актуальные проблемы пожарной безопасности: материалы XXXIV Международной научно-практической конференции. – М.: ВНИИПО. – 2022. – С. 218–221.

147. Копылов, П.С. Особенности взаимодействия с углеводородным пламенем огнетушащих смесей, содержащих фторированный кетон ФК 5-1-12 и трифторпропилен / П.С. Копылов, С.Н. Копылов, И.Р. Бегишев и др. // Актуальные проблемы пожарной безопасности: материалы XXXII Международной научно-практической конференции. – М.: ВНИИПО. – 2020. – С. 312–316.

148. Yuan, J. Kinetic studies of the reaction of atomic hydrogen with trifluoroiodomethane / J. Yuan, L. Wells, P. Marshall // Chemical Physics Letters. – 1998. – V. 297. – P. 553–557.

149. Peters, N. Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems / N. Peters, B. Rogg // Berlin: Springer. – 1993. – 353 p.

150. Baulch, D.L. Evaluated kinetic data for combustion modelling / D.L. Baulch,

C.J. Cobos, R.A. Cox et al. // *Journal of Physical Chemistry Reference Data*. – 1992. – V. 21. – P. 421–429.

151. DeMore, W.B. *Chemical Kinetic and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling* / W.B. DeMore, S.P. Sander, D.M. Golden et al. // *Evaluation No. 11 of the NASA Panel for Data Evaluation – JPL Publication 94-26*. – 1994. – P. 1–2.

152. Baulch, D.L. *Evaluated kinetic data for high temperature reactions* / D.L. Baulch, J. Duxbury, S.J. Grant et al. // *Homogeneous gas phase reactions of halogen- and cyanide- containing species*. – *Journal of Physical Chemistry Reference Data*. – 1981. – V. 10. – P. 8–13.

153. Kilcoyne, J.P. *Relative rate constants for the reaction of hydrogen atoms with some fluorinated mono-olefins* / J.P. Kilcoyne, K.R. Jennings // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*. – 1974. – V. 70. – 350 p.

154. Berry, R.J. *Experimental and computational investigations of the reaction of OH with CF₃I and the enthalpy of formation of HOI* / R.J. Berry, J. Yuan, A. Misra et al. // *Journal of Physical Chemistry A*. – 1998. – V. 102. – P. 5182–5188.

155. Kopylov, S.N. *Highly Effective Fire Extinguishing Mixtures of Iodinated and Fluorinated Hydrocarbons as a Way to Reduce Greenhouse Gas Emissions into the Atmosphere* / S.N. Kopylov, P.S. Kopylov, I.P. Eltyshev et al. // – *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science* – 2021. – V. 666. – P. 11–17.

156. Копылов, П.С. *Огнетушащая эффективность смеси пентафторбутана с фторированным кетоном 5-1-12* / П.С. Копылов, И.П. Елтышев // *Материалы VIII Международной научно-практической конференции «Пожаротушение: проблемы, технологии, инновации» в 2 ч. Ч. 1*. – М.: Академия ГПС МЧС России. – 2022. – С. 321–322.

157. Копылов, П.С. *Огнетушащая эффективность смесей пентафторбутана с короткоживущими ГОТВ* / П.С. Копылов // *Пожарная безопасность*. – М.: ВНИИПО. – 2022. – № 3 (108). – С. 44–50.

158. Morris, R.A. *Atomic hydrogen and fluorine reactions with trifluoroiodomethane* / R.A. Morris, K. Donohue, D.L. McFadden // *Journal of Physical*

Chemistry. – 1989. – V. 93. – P. 1358–1361.

159. Holscher, D. LIF detection of the IO-radical and kinetics of the reactions $I+O_3 \rightarrow IO+O_2$, $O(^3P)+I_2 \rightarrow IO+I$, $O(^3P)+CH_3I \rightarrow IO+CH_3$ and $O(^3P)+CF_3I \rightarrow IO+CF_3$ in the temperature range 230 to 310K / D. Holscher, Chr. Fockenberg, R. Zellner // Berliner Bunsengesellschaft Physik und Chemie. – 1998. – V. 102. – P. 716–722.

160. Копылов, П.С. Трифторйодметан как перспективная добавка для снижения огнетушащей концентрации хладона 23 / П.С. Копылов, И.Р. Бегишев // Материалы V Международной научно-практической конференции, посвященной Всемирному дню гражданской обороны «Гражданская оборона на страже мира и безопасности»: в 4 ч. Ч. II. Проблемы предупреждения и ликвидации чрезвычайных ситуаций. – М.: Академия ГПС МЧС России. – 2021. – С. 279–282.

161. Копылов, П.С. Снижение огнетушащей концентрации хладона 227ea при помощи малой добавки гептафторйодпропана / П.С. Копылов, И.Р. Бегишев // Материалы X Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «Проблемы техносферной безопасности – 2021». – М.: Академия ГПС МЧС России. – 2021. – С. 46–51.

162. Kopylov, S.N. Highly Effective Fire Extinguishing Mixtures of Iodinated and Fluorinated Hydrocarbons as a Way to Reduce Greenhouse Gas Emissions into the Atmosphere / S.N. Kopylov, P.S. Kopylov, I.R. Begishev et al. // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 2021. – V. 666. – P. 23–29.

Приложение А
(обязательное)

АКТЫ ВНЕДРЕНИЯ

УТВЕРЖДАЮ

Начальник
ФГБУ ВНИИПО МЧС России,
доктор технических наук

Д.М. Гордиенко

2023 г.



о внедрении результатов исследований, полученных при выполнении диссертационной работы Копылова Павла Сергеевича на тему «Газовые огнетушащие составы с коротким временем жизни в атмосфере для пожаро- и взрывозащиты объектов нефтегазового комплекса»

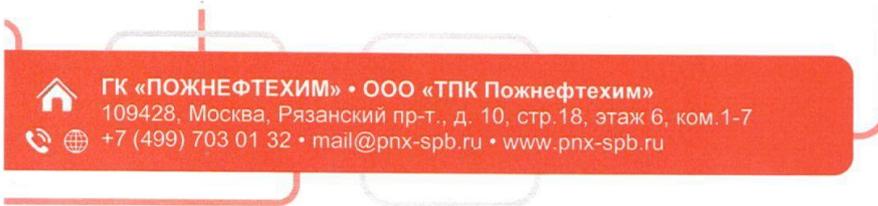
Полученные в результате выполнения диссертационной работы П.С. Копыловым данные об огнетушащей эффективности новых классов газовых огнетушащих веществ и газовых огнетушащих смесевых композиций были использованы в Федеральном государственном бюджетном учреждении «Всероссийский ордена «Знак почета» научно-исследовательский институт противопожарной обороны» МЧС России при разработке проекта новой редакции СП 485.1311500.2020 «Системы противопожарной защиты. Установки пожаротушения автоматические. Нормы и правила проектирования».

Главный научный сотрудник
НИЦ ПТ и ПА,
доктор технических наук

В.В. Агафонов

Заместитель начальника
НИЦ ПТ и ПА,
начальник отдела 2.2,
кандидат технических наук

А.В. Казаков



АКТ

внедрения результатов диссертационной работы Копылова Павла Сергеевича

Комиссия в составе:

Генеральный директор Панов Сергей Александрович (председатель комиссии)

Руководитель отдела НТО Титенков Сергей Владимирович (член комиссии)

Руководитель проекта Потапенко Татьяна Викторовна (член комиссии)

настоящим актом подтверждает то, что по результатам рассмотрения полученных Копыловым П.С. в ходе диссертационной работы характеристик нового газового огнетушащего состава, содержащего фторированный углеводород с двойной связью C_6F_{12} (перфторизогексен) и циклический фторированный углеводород с формулой C_6F_{12} возможно провести прямую замену ФК 5-1-12 на данный состав в существующих и проектируемых установках автоматического газового пожаротушения.

Обозначенный состав был применен при создании рабочего проекта автоматической установки газового пожаротушения на производственном объекте для обеспечения противопожарной защиты помещений для размещения АСУ ТП, работающего в системах управления сложными технологическими процессами.

Предложенный огнетушащий состав не влияет на работоспособность электронно-вычислительной техники.

Председатель комиссии



к.т.н С.А. Панов

Члены комиссии

С. В. Титенков

к.х.н. Т. В. Потапенко

УТВЕРЖДАЮ
Начальник
ФГБУ ВНИИПО МЧС России
генерал-майор внутренней службы
Д.М. Гордиенко
«06» _____ 2023 год



АКТ

внедрения результатов диссертационной работы Копылова Павла Сергеевича на тему: «Газовые огнетушащие составы с коротким временем жизни в атмосфере для пожаро — и взрывозащиты объектов нефтегазового комплекса».

Комиссия в составе: председателя комиссии начальника научно-исследовательского центра организационно-управленческих проблем пожарной безопасности (НИЦ ОУП ПБ) Харина В.В.; членов комиссии: заместителя начальника отдела - начальника сектора организационно-методического обеспечения подготовки специалистов в области пожарной безопасности (отдела 1.1) НИЦ ОУП ПБ Куркина Д.Н.; старшего научного сотрудника сектора организационно-методического обеспечения подготовки специалистов в области пожарной безопасности (отдела 1.1) НИЦ ОУП ПБ Трегубовой В.И. подтверждает, что результаты диссертационного исследования Копылова Павла Сергеевича внедрены в учебном центре ФГБУ ВНИИПО МЧС России при осуществлении образовательной деятельности в рамках учебной программы повышения квалификации специалистов, обучающихся мерам пожарной безопасности в рамках учебных программ очной формы обучения «Проектирование, монтаж, техническое обслуживание и ремонт средств обеспечения пожарной безопасности зданий и сооружений, включая диспетчеризацию и проведение пуско-наладочных работ» и «Пожарная безопасность», учебный блок «Новые технологии обеспечения пожарной безопасности».

Председатель комиссии

В.В. Харин

Члены комиссии:

Д.Н. Куркин

В.И. Трегубова

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор
ООО «ОСК проект»

/Д.И. Беляев/

«01» декабря 2023 г.

АКТ

**внедрения результатов диссертационной работы
Копылова Павла Сергеевича**

Комиссия в составе:

- Лошкарев Сергей Иванович (председатель комиссии);
- Шарова Ольга Сергеевна (член комиссии);
- Троицкий Алексей Михайлович (член комиссии)

подтверждает настоящим актом то, что по результатам рассмотрения характеристик нового газового огнетушащего вещества (ГОТВ) C_6F_{12} возможна прямая замена ФК 5-1-12 на данное ГОТВ в существующих и проектируемых установках газового пожаротушения. Указанное ГОТВ было использовано при разработке рабочего проекта автоматической установки газового пожаротушения на объекте: «Многофункциональный технологический и научно-образовательный комплекс «Квантум парк», г.Москва» для обеспечения автоматической противопожарной защиты учебных корпусов и административного здания.

Председатель комиссии

 /С.И. Лошкарев/

Члены комиссии:

 /О.С. Шарова/

 /А.М. Троицкий/

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ООО «ТермоЭлектрика»



АКТ

внедрения результатов диссертационной работы Копылова Павла Сергеевича

Комиссия в составе:

Генерального директора Лесива Алексея Валерьевича (председатель комиссии)

Директора по науке Серебрянникова Евгения Евгеньевича (член комиссии)

Начальника цеха №1 Амеличева Станислава Анатольевича (член комиссии)

подтверждает настоящим актом то, что по результатам рассмотрения характеристик нового газового огнетушащего вещества (ГОТВ) C_6F_{12} возможна прямая замена ФК 5-1-12 на данное ГОТВ в существующих и проектируемых установках газового пожаротушения. Указанное ГОТВ было использовано при разработке рабочего проекта автоматической установки газового пожаротушения на производственном объекте для обеспечения автоматической противопожарной защиты группы из 20 вентилируемых шкафов КиП и А ST-SV 120.80.30 объемом 288 л каждый.

Проведенные испытания по использованию ГОТВ C_6F_{12} показали его эффективность для тушения пожаров классов А2 и В в сравнении с ФК 5-1-12 и ГФУ-227еа.

Предложенный фреон не влияет на работоспособность электронно-вычислительной техники. Последнее особенно важно в существующих условиях торгового эмбарго. Своевременное тушение возгорания, а также максимальное сохранение вычислительных мощностей в рабочем состоянии позволит избежать сложностей, связанных с ремонтом оборудования.

Председатель комиссии

А.В. Лесив

Члены комиссии

Е.Е. Серебрянников
С.А. Амеличев

Приложение Б
(обязательное)

ПАТЕНТ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
«ГАЗОВЫЙ ОГNETУШАЩИЙ СОСТАВ»

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) RU (11) 2 790 715 (13) C1

(51) МПК
A62D 1/08 (2006.01)
 (52) СПК
A62D 1/06 (2023.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: действует (последнее изменение статуса: 10.03.2023)
 Пошлина: Установленный срок для уплаты пошлины за 3 год: с 22.03.2023 по 21.03.2024. При
 уплате пошлины за 3 год в дополнительный 6-месячный срок с 22.03.2024 по 21.09.2024
 размер пошлины увеличивается на 50%.

(21)(22) Заявка: 2022107335, 21.03.2022(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.03.2022Дата регистрации:
28.02.2023Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 21.03.2022(45) Опубликовано: 28.02.2023 Бюл. № 7(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2469761 C1, 20.12.2012. RU
145455 U1, 20.09.2014. RU 2630530 C1,
11.09.2017. RU 2310488 C2, 20.11.2007. CN
112316351 A, 05.02.2021. US 20190076687 A1,
14.03.2019. RU 138651 U1, 20.03.2014.Адрес для переписки:
143905, Московская обл., г. Балашиха, ул.
Свердлова, 63, кв. 61, Копылов Павел
Сергеевич

(72) Автор(ы):

Копылов Павел Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Копылов Павел Сергеевич (RU)

(54) Газовый огнетушащий состав

(57) Реферат:

Изобретение относится к средствам газового пожаротушения и может применяться для тушения пожаров классов А2, В, С и Е, флегматизации взрывоопасных газовых сред, а также для локализации пожаров класса А1. Газовый огнетушащий состав содержит от 1% масс. до 5% мас. дибромметана и остальное - содержащий двойную связь фторированный углеводород с общей формулой $C_6F_{12}O_n$, где $n=0$ или 1, или смесь таких фторированных углеводородов, или фторированный алкан с общей формулой $C_nF_{2n+1}H$, где $n=1, 2, 3$. Изобретение обеспечивает огнетушащую эффективность на уровне бромсодержащих хладонов, существенно меньшую токсичность, чем существующие аналоги, не содержит горючих веществ, а его компоненты либо полностью удовлетворяют современным экологическим требованиям, то есть обладают нулевым озоноразрушающим потенциалом, коротким временем жизни в атмосфере и низким значением потенциала глобального потепления, либо обладают парниковым воздействием, но применяются в значительно меньшем объеме, чем в аналогичных газовых огнетушащих составах. 3 табл.

Изобретение относится к комбинированным средствам газового пожаротушения и может применяться для объемного и локального по площади тушения пожаров классов А2, В, С и Е и флегматизации взрывоопасных газовых сред в замкнутом объеме, а также для локализации пожаров класса А1.