

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

Академия Государственной противопожарной службы

На правах рукописи



Елтышев Илья Павлович

**ПОЖАРОБЕЗОПАСНЫЕ СМЕСЕВЫЕ ХЛАДАГЕНТЫ КАК РАБОЧИЕ
ВЕЩЕСТВА В ЭНЕРГЕТИКЕ**

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

ОГЛАВЛЕНИЕ	2
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ПОИСК ЗАМЕНИТЕЛЕЙ ХЛАДАГЕНТОВ, РАЗРУШАЮЩИХ ОЗОНОВЫЙ СЛОЙ ЗЕМЛИ	10
1.1 Вывод из обращения озоноразрушающих хладагентов как следствие действий Монреальского протокола о веществах, разрушающих озоновый слой Земли.....	10
1.2 Влияние выведения из обращения озоноразрушающих хладагентов на эмиссию парниковых газов	14
1.3 Проблема горючести хладагентов с коротким временем жизни в атмосфере .	19
1.4 Недостаток энергетически сравнимых альтернатив озоноразрушающих хладагентов для турбокомпрессоров средней и большой мощности	28
1.5. Проблемы пожарной безопасности энергетического оборудования.....	30
1.6 Разработка негорючих смесей как способ решения проблемы горючести хладагентов и сокращения эмиссии парниковых газов в атмосферу	33
Выводы по первой главе	35
ГЛАВА 2. РАСЧЕТ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ В АТМОСФЕРЕ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И МЕХАНИЗМА ДЕСТРУКЦИИ ФТОРИРОВАННЫХ ХЛАДОНОВ	37
2.1 Методика расчета времени жизни химического соединения в атмосфере	37
2.2 Расчёт времени жизни хладагентов R-30 и R-150	38
2.3 Расчет механизма деструкции хладона R-23.....	42
2.4 Расчет механизма деструкции хладона R-227ea	53
2.5 Расчет механизма деструкции хладона R-1234yf	59
Выводы по второй главе	63
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА НЕГОРЮЧИХ СМЕСЕВЫХ ХЛАДАГЕНТОВ С КОРОТКИМ ВРЕМЕНЕМ ЖИЗНИ В АТМОСФЕРЕ	65

3.1 Экспериментальное оборудование.....	65
3.1.1 Установка «Вариант».....	65
3.1.2 Установка «Предел-2»	67
3.2 Разработка негорючих смесей пропана с хладагентами R-23, R-125, R-227ea	71
3.3 Определение показателей пожаровзрывоопасности хладагента R-365mfc	74
3.4 Разработка негорючих смесей R-365mfc с хладагентами C ₆ F ₁₂ (a) и ФК-5-1-12 ...	78
3.5 Разработка негорючих смесей дихлоридов R-30 и R-150 с R-290 и хладагентами R-125, R-227ea	83
3.6 Разработка негорючих смесей R-1234yf с хладагентом R-227ea	89
3.7 Определение показателей пожаровзрывоопасности хладагента R-1243	91
3.8 Разработка негорючих смесей R-1243 с хладагентами C ₆ F ₁₂ (ц), ФК-5-1-12 и иодидами	93
Выводы по третьей главе	98
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	101
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	102
ПРИЛОЖЕНИЕ А (обязательное) АКТЫ ВНЕДРЕНИЯ	119
ПРИЛОЖЕНИЕ Б (обязательное) Патент на изобретение «Композиция хладагента»	124

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. В настоящее время в качестве хладагентов в теплоэнергетических установках на объектах энергетики, бытовом и промышленном холодильном оборудовании, а также в качестве огнетушащих веществ в газовом пожаротушении широко применяются гидрофторуглероды (ГФУ): R-23 (трифторметан, CF_3H), R-125 (пентафторэтан, $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$), R-227ea (гептафторпропан, $\text{C}_3\text{F}_7\text{H}$), R-134a (тетрафторэтан, $\text{C}_2\text{F}_4\text{H}_2$), R-32 (дифторметан, CH_2F_2) и т.д.). Они имеют нулевой озоноразушающий потенциал, но обладают большим временем жизни в атмосфере (десятки и сотни лет), вследствие чего являются парниковыми газами, многократно (в сотни и тысячи раз) превосходящими по тепловому воздействию на атмосферу Земли диоксид углерода (обладают большим значением потенциала глобального потепления). Для ограничения эмиссии парниковых веществ в 2016 году мировым сообществом была принята Кигалийская поправка к Монреальскому Протоколу о веществах, разрушающих озоновый слой Земли [1, 2], вводящая поэтапное сокращение на 85% потребления всех парниковых газов, в том числе фторсодержащих хладагентов.

В соответствии с Постановлением Правительства Российской Федерации «О принятии Российской Федерацией поправки к Монреальскому протоколу по веществам, разрушающим озоновый слой» пожаробезопасные хладагенты, применяемые в установках по охлаждению воздуха на объектах энергетики и в другом холодильном оборудовании, подлежат поэтапному ограничению потребления и замене.

В настоящее время для замены парниковых хладагентов предложены вещества, удовлетворяющие экологическим требованиям, касающимся эмиссии парниковых газов в атмосферу, например, предельные углеводороды (пропан, бутан и изобутан), а также не полностью фторированные углеводороды с двойной связью, основным из которых является фторолефин R-1234yf (тетрафторпропен, $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$). Подавляющее большинство короткоживущих хладагентов (время жизни вещества в атмосфере не превышает

181 дня) являются горючими веществами, что затрудняет их применение на объектах энергетики и может привести к повышению категории по пожарной и взрывопожарной опасности помещений, где расположено холодильное оборудование. Это потребует больших затрат на обеспечение пожаро-и взрывобезопасности объектов.

По этой причине актуальной проблемой является применение ряда хладагентов в качестве хладагентов, которые имеют хорошие термодинамические и экологические свойства, но не удовлетворяют требованиям пожарной безопасности по горючести.

Таким образом, разработка смесевых пожаробезопасных хладагентов, удовлетворяющих экологическим требованиям, касающимся эмиссии парниковых газов, позволит повысить уровень пожарной безопасности объектов энергетики и является **актуальной научной и практической задачей.**

Степень разработанности темы исследования. Исследования, направленные на создания пожаробезопасных хладагентов были отражены в работах, проведенных в ФГБУ ВНИИПО МЧС России (Шебеко Ю.Н, Копылов С.Н.) [3], Академии ГПС МЧС России (Бегишев И.Р.) [4], Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (Азатян В.В., Ларин И.К.) [5], Российского научного центра "Прикладной химии" (Барабанов В.Г.) [6], а также в зарубежных научных институтах, (Lavelle J., Babushok V., Linteris G.T., Yamamoto O.) [7].

Данные исследования основаны на эмпирических и теоретических выводах и фактах, не раскрывают полностью проблемы применения современных хладагентов. Несмотря на то, что указанные работы показали какие химические процессы протекают при горении хладагентов в углеводородном пламени и подняли значимость вопроса о пожаробезопасности современных хладагентов, они не дают однозначного и точного ответа на вопрос о создании пожаро-безопасных и экологически безопасных хладагентов.

Среди всех современных хладагентов, после принятия ряда экологических международных соглашений, перспективным хладагентом в охладительном

оборудовании на энергетических предприятиях, а также в климатических установках стал R-1234yf, который благодаря своим экологическим свойствам стали считать лучшим для замены озоноразрушающих хладагентов. Однако в работе Craig D. Needham and Phillip R. Westmoreland [8] поднимается вопрос о том, что поведение данного хладагента в пламени представляет большую неопределённость и поэтому демонстрирует особый интерес к дальнейшему изучению. Что подтверждает необходимость дальнейших исследований данного хладагента.

Вместе с этим необходимо не только проанализировать и дать полный ответ на то, как ведет себя R-1234yf и его аналоги в пламени, но и продолжить работу в поиске пожаробезопасных короткоживущих и моновеществ, а также продолжить работу в целях создания эффективных смесевых пожаробезопасных хладагентов.

Таким образом, **целью исследования** является создание пожаробезопасных смесевых хладагентов для использования их на объектах энергетики. Для достижения поставленной цели в работе необходимо решить следующие **задачи**:

- провести анализ сложившейся ситуации использования хладагентов, в том числе на объектах энергетики, предложить способ решения проблемы применения хладагентов;

- провести расчет времени жизни в атмосфере ряда перспективных веществ, определить являются ли данные вещества короткоживущими и не обладающими озоноразрушающим и парниковым воздействием;

- провести расчет и анализ схемы кинетического механизма деструкции в углеводородном (пропановом) пламени фторированных углеводородов – хладона 23, хладона 227ea и R-1234yf для понимания процесса ингибирования, которая позволит полностью описать экспериментально наблюдаемую картину их превращения в пламени;

- разработать негорючие смесевые хладагенты, с коротким временем жизни в атмосфере.

Объектом исследования является обеспечение пожарной безопасности на объектах энергетики.

Предметом исследования является горючесть и время жизни в атмосфере хладагентов, рекомендуемых к использованию на объектах энергетики.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

1. Определены концентрационные пределы распространения пламени для ряда хладагентов.
2. Разработана схема механизма деструкции, позволяющая описать процесс, протекающий в пламени, для целенаправленного подбора ингибитора горения.
3. Проведен анализ схемы механизма деструкции, определены ответственные стадии за процесс ингибирования.
4. Определены времена жизни перспективных веществ, возможных применять в качестве пожаробезопасных смесевых хладагентов.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в том, что были впервые определены концентрационные пределы распространения пламени ряда горючих хладагентов, что благодаря разработанной схеме механизма деструкции фторированных хладонов в углеводородном пламени, получена реальная картина превращения вещества в углеводородном пламени. Проанализировав схему механизма деструкции были выявлены ответственные стадии за процесс ингибирования, что дало возможность подобрать наиболее эффективные ингибиторы горения для создания негорючих смесевых хладагентов. Были определены времена жизни перспективных веществ в качестве смесевых пожаробезопасных хладагентов.

Предложены смесевые пожаробезопасные хладагенты с коротким временем жизни в атмосфере для применения их на объектах энергетики. Применение данных смесевых хладагентов позволит снизить пожарную опасность технологического холодильного оборудования и, по сравнению с горючими хладагентами, приведет к снижению категории по пожарной и взрывопожарной опасности помещений, где установлено холодильное оборудование, и тем самым, уменьшит затраты, на обеспечение пожаро-и взрывобезопасности объектов энергетического комплекса.

Методология и методы исследования. В основу исследования положен метод кинетической деструкции фторированных углеводородов в углеводородном пламени, расчеты и лабораторные эксперименты, применяемые для определения достоверности кинетического механизма деструкции.

Положения, выносимые на защиту: разработанные негорючие хладагенты для применения их на объектах энергетики; определение концентрационных пределов пентафторбутана и трифторпропена; схема кинетического механизма деструкции фторированных углеводородов в пропановом пламени; расчет времени жизни в атмосфере перспективных веществ в качестве хладагентов.

Степень достоверности основных результатов, выводов и рекомендаций исследования основана на научно выверенных и обоснованных методах анализа и обработки полученных данных. Экспериментальное исследование проводилось на лабораторной установке, в состав которой входит сертифицированное оборудование, выполняющее основное измерение (избыточное давление) с приемлемой точностью. Полученные значения имеют удовлетворительную сходимость с теоретическими данными.

Материалы диссертации реализованы: в рамках выбора хладагента на объекте: Архивного помещения Национального банка по Республике Дагестан, компанией ООО «Холдинг ОСК групп»; в практической деятельности ООО «ТПК Пожнефтехим» для замены штатного хладагента R-134a с целью обеспечения требований постановления Правительства Российской Федерации; при осуществлении образовательной деятельности в рамках учебной программы повышения квалификации специалистов, обучающихся мерам пожарной безопасности в учебном центре ФГБУ ВНИИПО МЧС России; в практической деятельности ООО «Сольвекс» для замены штатного хладагента R-410A с целью повышения пожарной безопасности, энергетической эффективности оборудования и снижения эксплуатационных затрат.

Апробация результатов. Основные результаты работы доложены на 21 научно-практических конференциях, из них основные: XXXI Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы пожарной

безопасности» (МО, г. Балашиха, мкр. ВНИИПО, ФГБУ ВНИИПО МЧС России, 2019); Международная научная конференция «FarEastCon-2019 – Международная мультидисциплинарная конференция по промышленному инжинирингу и современным технологиям» (г. Владивосток, Дальневосточный федеральный университет, 2019); Двадцать восьмая международная научно-техническая конференция «Системы безопасности – 2019» (г. Москва, Академия ГПС МЧС России, 2019); Международная научная конференция «FarEastCon-2020 – Международная мультидисциплинарная конференция по промышленному инжинирингу и современным технологиям» (г. Владивосток, Дальневосточный федеральный университет, 2020); Двадцать девятая Международная научно-техническая конференция «Системы безопасности – 2020» (г. Москва, Академия ГПС МЧС России, 2020); X-Международная научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов «Проблемы техносферной безопасности – 2021» (г. Москва, Академия ГПС МЧС России, 2021); XXX Международная научно-техническая конференция «Системы безопасности – 2021» (г. Москва, Академия ГПС МЧС России, 2021); Международная научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов «Проблемы техносферной безопасности – 2022» (г. Москва, Академия ГПС МЧС России, 2022); Международная научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов «Проблемы техносферной безопасности – 2023» (г. Москва, Академия ГПС МЧС России, 2023).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 30 научных работ, в том числе 5 статей – в рецензируемых научных изданиях, включенных в перечень ВАК России, 3 статьи – в изданиях, индексируемых в наукометрической базе Scopus, получен 1 патент на изобретение.

Структура, объем работы и ее основные разделы. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы и 2 приложений. Содержание работы изложено на 125 страницах машинописного текста и включает в себя 40 таблиц, 51 рисунок, список литературы из 142 наименований.

ГЛАВА 1. ПОИСК ЗАМЕНИТЕЛЕЙ ХЛАДАГЕНТОВ, РАЗРУШАЮЩИХ ОЗОНОВЫЙ СЛОЙ ЗЕМЛИ

1.1 Вывод из обращения озоноразрушающих хладагентов как следствие действий Монреальского протокола о веществах, разрушающих озоновый слой Земли

В 1970-х гг. американскими учеными Роулэндом и Молиной на основании данных НАСА было определено, что на уменьшение толщины озонового слоя планеты влияют хлорфторзамещенные углеводороды (ХФУ) [9, 5], данный факт сподвиг Правительство США запретить применять ХФУ в аэрозольных упаковках, данное действие привело к спору о целесообразности введения подобных мер [5].

В 1985 году, под эгидой ООН, была подписана Венская рамочная конвенция о защите озонового слоя Земли [10], а в 1987 году – Монреальский Протокол о веществах, разрушающих озоновый слой Земли [1]. Данные решения были ответом на открытие в начале 1980-х гг. «озоновой дыры» над Антарктидой и негативного влияния солнечной радиации на биологические организмы, связанное с уменьшением толщины озонового слоя [5].

Концепция протокола заключалась в установление запрета на производство галогензамещенных углеводородов, которые оказывают разрушающее воздействие на Земной озон. Данный документ является на настоящий момент работающим международным экологическим соглашением, поддержанным большинством стран. Для обеспечения выполнения требований данного протокола появились специальные технические органы [11].

Касаемо холодильной техники Монреальский Протокол запрещает производство веществ R-11 (фтортрихлорметан, CFCl_3) и R-12 (дифтордихлорметан, CF_2Cl_2), являвшихся основными хладагентами как в бытовых холодильниках, так и в промышленных охладителях, в том числе в системах охлаждения турбокомпрессоров высокой производительности в энергетике.

Хладагенты R-11 и R-12 производятся вместе в соотношении приблизительно 2:1 и их производство являлось одним из самых массовых среди всех озоноразрушающих веществ (ОРВ). Производство R-11 достигло пика в 350000 – 400000 тонн/год к середине 1980-х гг.; соответственно, их максимальная эмиссия в атмосферу составила 350000 тонн/год к концу 1980-х [12]. Мировое производство было полностью прекращено в развитых странах в 1996 г., а развивающихся – в 2010 г. [13] (Российская Федерация прекратила производство R-11 и R-12 одновременно с развитыми странами). Общие данные по мировому производству R-11 и R-12 представлены на рисунке 1.1 и рисунке 1.2 [13].

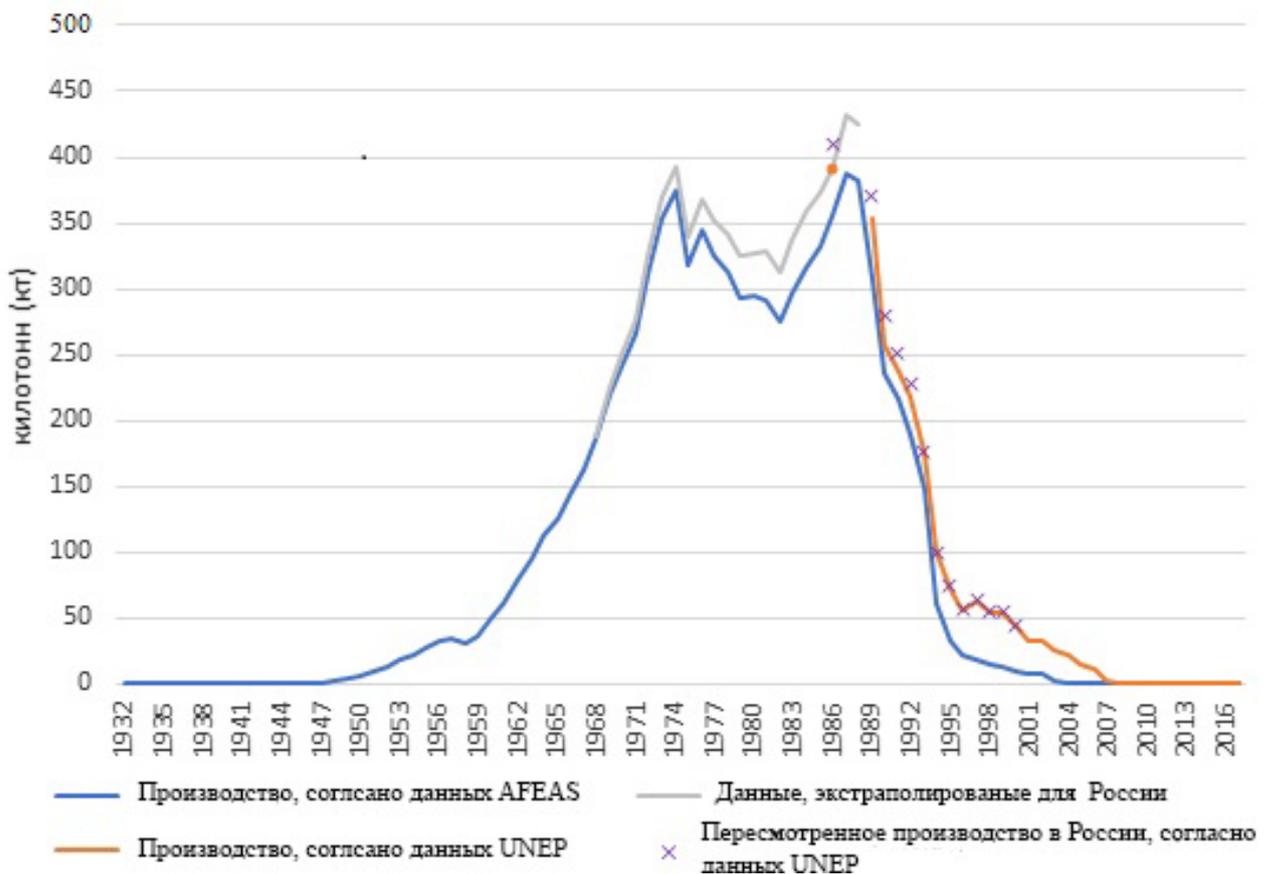


Рисунок 1.1 – Мировое производство R-11 [13]

Свертывание производства сопровождалось активным переходом на альтернативные хладагенты (подробнее указано в разделе 1.2). Несмотря на это, ввиду большого времени жизни указанных ОРВ в атмосфере (45 лет для R-11 и 100 лет для R-12 [14]), их воздействие на озоновый слой по-прежнему велико.



Рисунок 1.2 – Мировое производство R-12 [13]

Из рисунка 1.3 [15] видно, что, несмотря на значительное сокращение концентрации R-11 и R-12, его содержание в атмосфере по-прежнему весьма велико – порядка 50 ppt (для сравнения: атмосферные концентрации основных пожаротушающих хладонов (13B1, 12B1, 24B2) находятся на уровне 3-4 ppt [16]).

Несмотря на то, что воздействие на озоновый слой велико, общий положительный эффект от запрета на производство веществ, разрушающих озоновый слой, начал проявляться. Данные, опубликованные в [17], по измерению озонового слоя показывают, что его толщина на наиболее уязвимых участках начала увеличиваться, «озоновые дыры» начали затягиваться.

Так как Российская Федерация является правопреемницей Советского Союза, то принятые международные обязательства СССР, а именно ратифицирование Венской конференции [10] 18 июня 1986 г. и Монреальского протокола [1] 10 ноября 1987 г., явились важным фактором принятия решений в области обращения ОРВ.

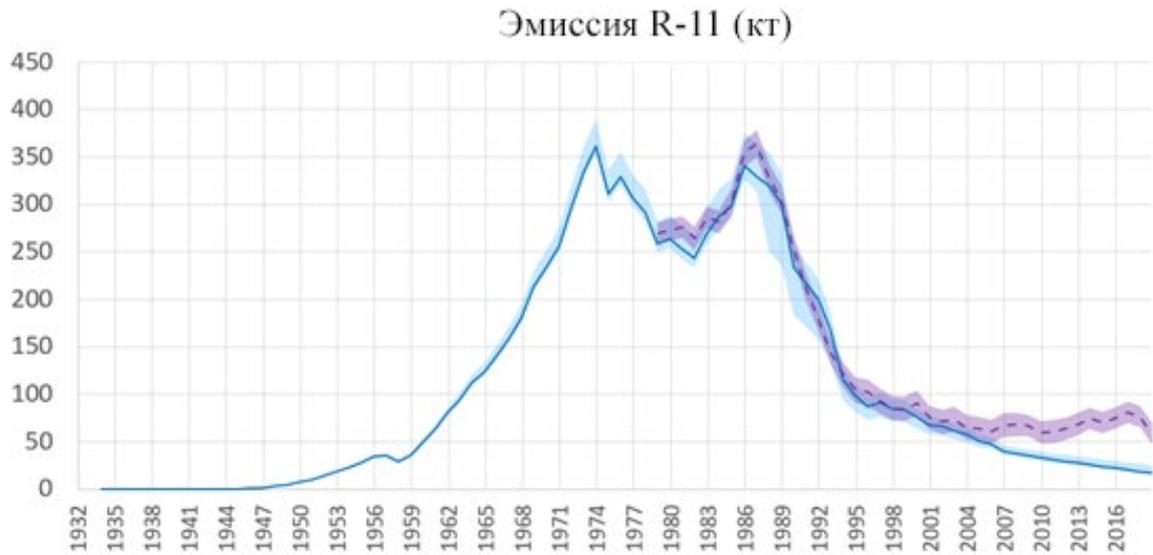


Рисунок 1.3 – Эмиссия R-11 в атмосферу [15]

Для регулирования применения и производства ОРВ, были приняты соответствующие Постановления Российской Федерации, отвечающие за обращения ОРВ на территории страны. Так были приняты Постановления Правительства: № 563 от 8 мая 1996 г. [18], № 490 от 5 мая 1999 г. [19], № 1368 от 9 декабря 1999 г. [20] и № 935 от 13 августа 2018 г. [21]. Данные постановления определили порядок ввоза в Российскую Федерацию и вывоза из неё ОРВ, введение специальных лицензий и квот, регулируемых Министерством природных ресурсов Российской Федерации. Стоит отметить, что квоты на экспорт ОРВ из Российской Федерации не выдавались ни разу.

Принятые Российской Федерацией нормативно-правовые акты в сфере обращения ОРВ представляют собой наиболее успешный способ реализации положений Монреальского Протокола, так как не требуется дорогостоящих действий по выводу из обращения озоноразрушающих веществ, потому что вопросы обращения ОРВ регулируются рыночными механизмами.

Применительно к озоноразрушающим хладагентам текущий объем хладонов R-11 и R-12, содержащийся в системах охлаждения оборудования на объектах энергетики, составляет 400-500 тонн. Для поддержки остающихся в эксплуатации систем охлаждения с использованием ОРВ существуют мощности по регенерации R-11 и R-12 порядка 100 тонн в год, которые за последние 10 лет были загружены

наполовину, то есть ежегодная потребность энергетического сектора в регенерированных озоноразрушающих хладагентов составляет 40-50 тонн в год [22]. Из представленных данных следует, что данный сегмент рынка на длительном интервале времени стабилен без проявления тенденции к недостаточности R-11 и R-12 для поддержки существующего оборудования. Необходимо также отметить, что производство R-11 и R-12 за счет применения рыночных механизмов сократилось с нескольких десятков тысяч тонн в 1980-е годы до нуля в 2001 году [22].

В мировой практике, Российская Федерация является уникальной страной, которая не испытывала недостатка ОРВ для обеспечения критических нужд страны [22].

1.2 Влияние выведения из обращения озоноразрушающих хладагентов на эмиссию парниковых газов

Внедрение в практику вместо озоноразрушающих хладагентов R-11 и R-12 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.

Характеристики воздействия на атмосферу новых хладагентов приведены в таблице 1.1. Для сравнения приведены значения озоноразрушающего потенциала (ODP – ozone depletion potential), потенциала глобального потепления (GWP – global warming potential) и времени жизни в атмосфере для R-11 и R-12.

Таблица 1.1 – Экологические характеристики хладагентов [14, 7]

Хладагент	Озоноразрушающий потенциал (ODP)	Потенциал глобального потепления, (GWP)	Время жизни в атмосфере, лет
R-11	1	4750	55
R-12	0,9	10900	103
R-23	0	14800	243
R-125	0	3500	28,2
R-227ea	0	3220	38,9
R-134a	0	1430	13,4
R-32	0	675	4,9
R-365mfc	0	794	8,6
R-152a	0	124	1,4

По мере расширения практики их применения стала нарастать и эмиссия этих газов в атмосферу (Таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Эмиссия ГФУ-хладагентов в атмосферу, тонн/год [23]

Год	R-125	R-134a	R-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

Необходимо отметить, что скорость нарастания концентрации R-23 (трифторметан, CF_3H), R-125 (пентафторэтан, $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$), R-227ea (гептафторпропан, $\text{C}_3\text{F}_7\text{H}$) и R-134a (тетрафторэтан, $\text{C}_2\text{F}_4\text{H}_2$) существенно выше, чем была в свое время скорость нарастания концентрации в атмосфере R-11 и R-12. Это связано с тем, что, в отличие от R-11 и R-12, указанные фторуглеводороды широко применяются не только как хладагенты, но и в целом ряде других секторов (например, как огнетушащие вещества 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 1.4). Согласно существующим прогнозам (Рисунок. 1.5), 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) [24], где порядка 1,5 гигатонны углекислотного эквивалента составляют хладагенты ГФУ (Рисунок 1.6 [25]). Также на рисунке 1.6 [25] приведены значения эмиссии ГФУ-хладагентов в мегатоннах (МТ) и CO_2 - эквиваленте).

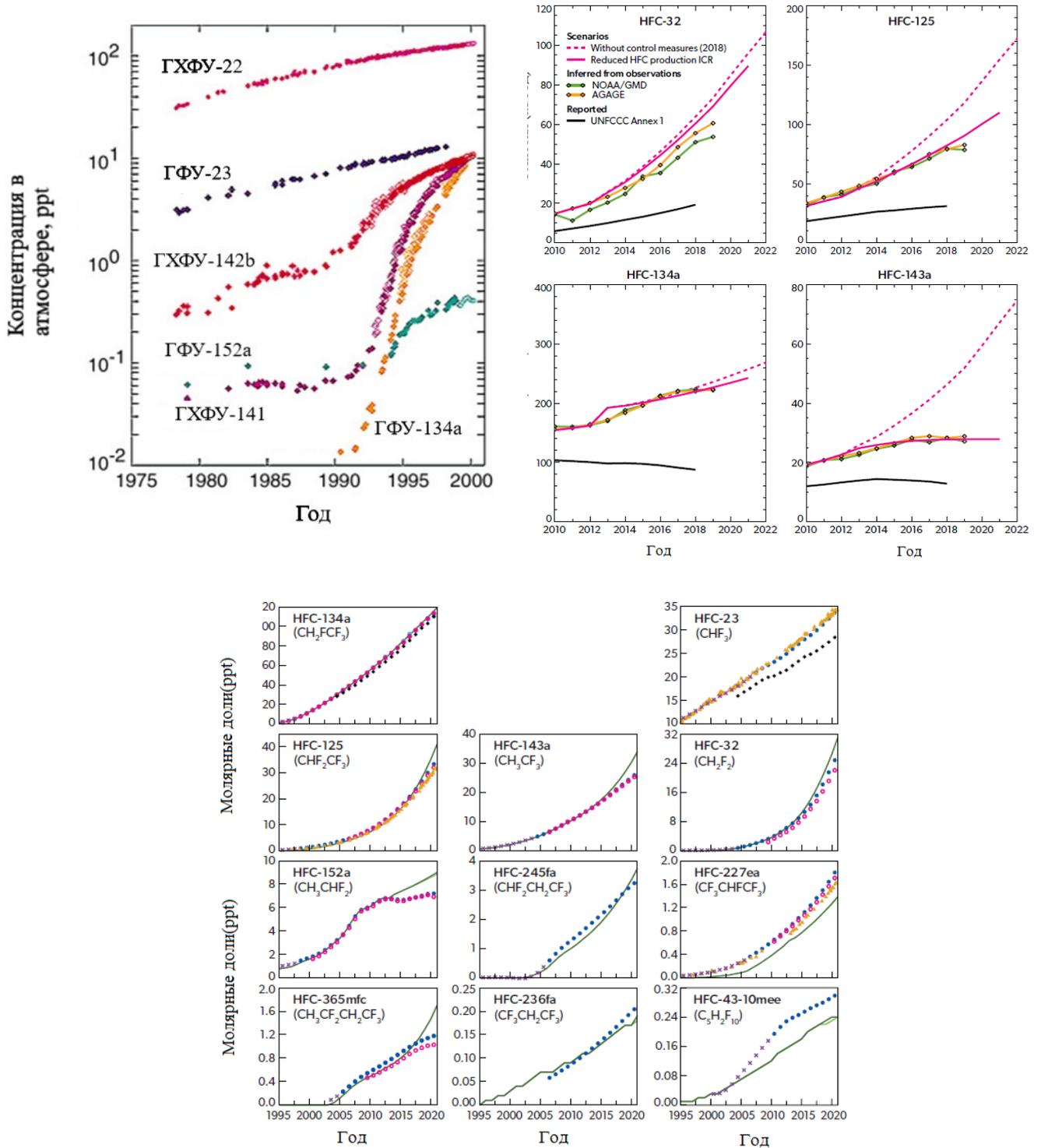


Рисунок 1.4 – Концентрация гидрофторуглеродов в атмосфере [24, 25]

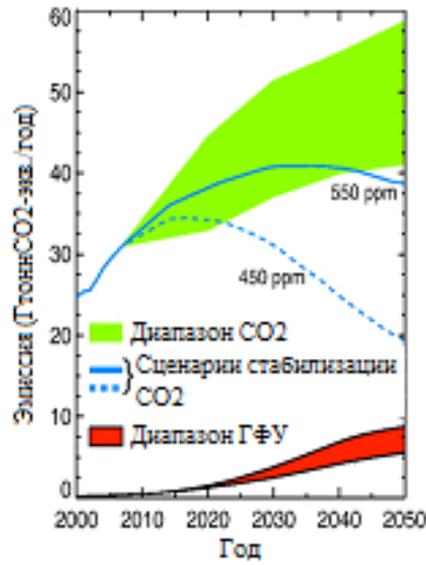


Рисунок 1.5 – Глобальная эмиссия CO₂ и гидрофторуглеродов в 2000–2050 гг. [24]

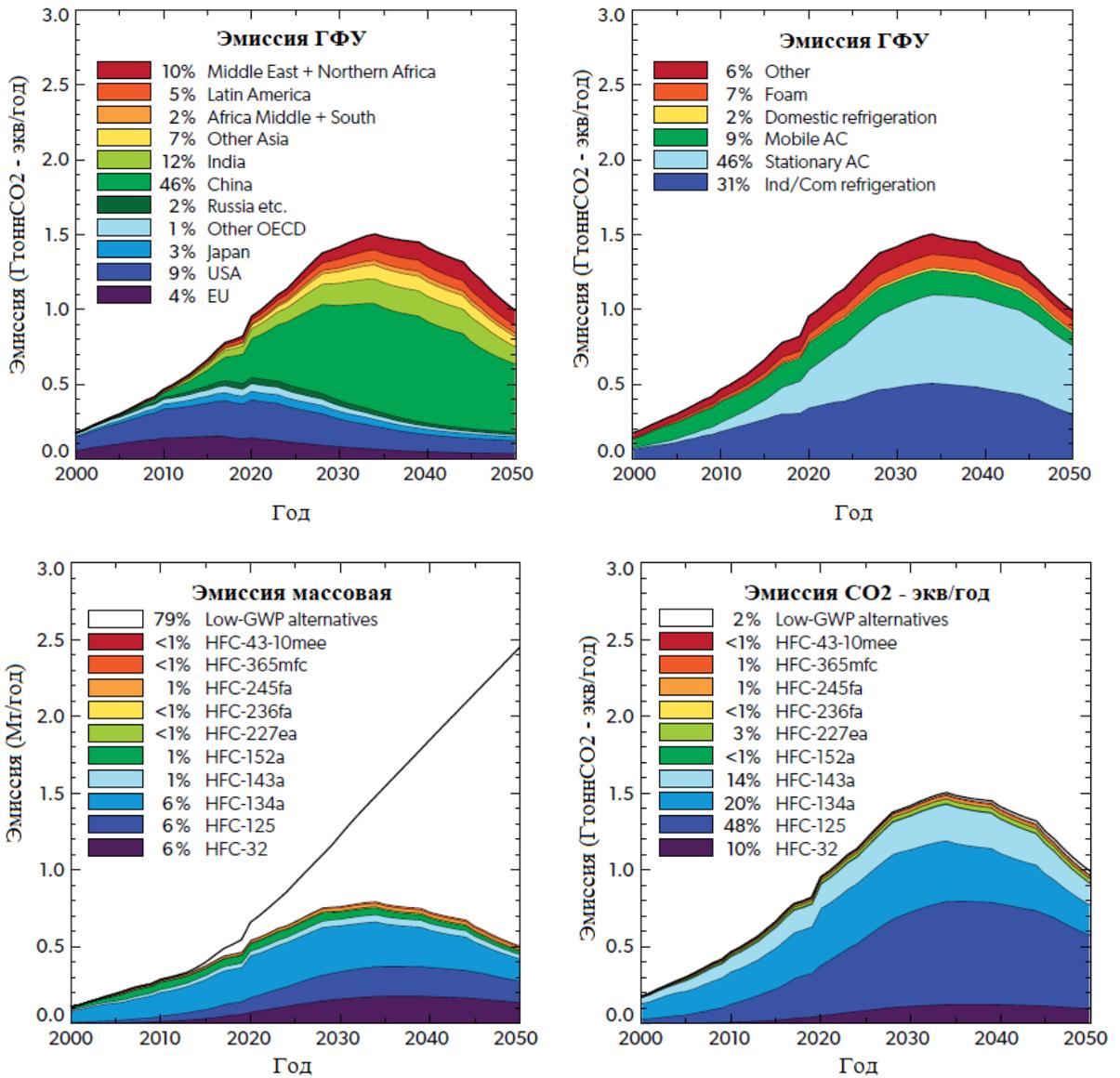


Рисунок 1.6 – Глобальная эмиссия CO₂ и ГФУ-хладагентов в 2000–2050 гг. [25]

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 [26], Российская Федерация ратифицировала данную поправку в 2020 году [27].

Основные требования [2] по сокращению производства ГФУ для развивающихся (А5) и развитых стран (А2) приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Требования Кигалийской поправки по сокращению производства гидрофторуглеродов [2]

	Страны А5 Группа 1	Страны А5 Группа 2	Страны А2
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
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%

А5 Группа 1 – развивающиеся страны, не входящие в группу 2; А5 Группа 2 – страны Персидского залива, Индия, Ирак, Пакистан

Для Беларуси, Российской Федерации, Казахстана, Таджикистана и Узбекистана предусмотрены отличия графика от других стран группы А2: 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. Однако, по данным, представленным в таблице 1.4 [28] видно, что эмиссия ГФУ в холодильном секторе в период с 2000 по 2019 год возросла, при этом надо отметить, что для Российской Федерации доля эмиссии ГФУ наиболее выражена в промышленном охлаждении.

Таблица 1.4 – Эмиссия ГФУ-хладагентов в холодильном секторе [28]

Страна	Эмиссия					
	Эквивалент CO ₂		Коммерческое охлаждение (%)	Промышленное охлаждение (%)	Мобильное кондиционирование воздуха (%)	Стационарное кондиционирование (%)
	2000–2018 гг.	2019 г.				
1	2	3	4	5	6	7
Россия	0,109-16,888	18,843	2,65	46,91	26,72	21,87
США	64,291-129,349	133,438	33,1	9,17	21,96	29,19
ЕС	22,475-86,308	83,366	37,76	11,61	20,82	24,39
Япония	2,976-43,233	45,797	73,09	-	6,01	20,29

Таким образом, по аналогии с мерами правового регулирования обращения озоноразрушающих веществ, Российская Федерация приняла Постановление Правительства №333 от 25 марта 2020 года «О принятии Российской Федерацией поправки к Монреальскому протоколу по веществам, разрушающим озоновый слой» [27], вводящие требование по ограничению производства ГФУ, контролю их производства, и регулированию ввоза и вывоза ГФУ из Российской Федерации. В результате российское производство ГФУ для создания хладагентов к 2036 году сократится на 85%.

1.3 Проблема горючести хладагентов с коротким временем жизни в атмосфере

Как было показано в предыдущем разделе, при принятии ограничительных мер по выбросам парниковых газов российское производство ГФУ, применяемых в качестве хладагентов, к 2036 году сократится на 85%. 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 [29].

Из таблицы 1.5 [30-33] легко видеть, что, несмотря на выполнявшиеся десятки лет исследования, лишь пять из ныне применяемых хладагентов обладают коротким временем жизни в атмосфере: R-290 (пропан, C₃H₈), R-600 (бутан, C₄H₁₀), а также гидрофторолефины (ГФО): R-1234yf (тетрафторпропен, CH₂=CFCF₃),

R-1243 (трифторпропен, $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$) и R-1233zd (трифторхлорпропен, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$).

Таблица 1.5 – Экологические характеристики короткоживущих хладагентов [30-33]

Хладагенты	Озоноразрушающий потенциал (ODP)	Потенциал глобального потепления, (GWP)	Время жизни в атмосфере, дней
R-290	0	9,5	13
R-600	0	6,5	6,8
R-1234yf	0	4,4	6,6
R-1243	0	10,7	7,6
R-1233zd	0	5	26

При этом, как следует из данных таблицы 1.6, четыре из приведенных в таблице 1.5 хладагентов являются горючими веществами.

Таблица 1.6 – Характеристики горения современных хладагентов

Хладагент	Нижний концентрационный предел в воздухе, % об.	Верхний концентрационный предел в воздухе, % об.	Нормальная скорость горения, см/с	Классификация согласно [34]
R-290 C_3H_8	2,2 ^{1,2}	10,0 ^{1,2}	46,0 ^{1,2}	3
R-600 C_4H_{10}	2,2 ^{1,2}	10,0 ^{1,2}	46,0 ^{1,2}	3
R-152a CF_2HCH_3	3,9 ^{1,2}	16,9 ^{1,2}	23,0 ^{1,2}	2
R-32 CF_2H_2	14,4 ^{1,2}	29,3 ^{1,2}	6,7 ^{1,2}	2L
R-717 NH_3	15,0 ^{1,2}	28,0 ^{1,2}	7,2 ^{1,2}	2L
R-1234yf $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$	6,2 ^{1,2}	12,3 ^{1,2}	1,5 ^{1,2}	2L
R-134a CF_3CFH_2	нет ^{1,2}	нет ^{1,2}	нет ^{1,2}	1
R-23 CF_3H	нет ²	нет ²	нет ²	1
R-227ea $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	нет ²	нет ²	нет ²	1
R-1233zd(E) $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$	нет ²	нет ²	нет ²	1
Бромистый этил $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	6,8 ²	11,2 ²	3,5 ²	2L
Смесь 3,5 ³	нет ²	нет ²	нет ²	1

¹- данные [34], ²- собственные данные автора, ³- смесь 3,5 – смесь 70 масс. % $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ - 30 масс. % CO_2 .

Легковоспламеняющиеся хладагенты представляют непосредственную опасность при выбросе в воздух, смешиваясь с воздухом при атмосферном давлении они могут воспламеняться, вызывая распространение пламени и, возможно, взрыв. Из-за очевидных опасностей использование легковоспламеняющихся хладагентов ограничено контролируемой средой, в которой есть надлежащая вентиляция, взрывозащищенное оборудование и, как правило, ограничено количество людей, находящихся рядом с оборудованием (нефтеперерабатывающие заводы, склады, объекты энергетики и т.д.) [7]. В течение десятилетий необходимые меры безопасности принимались в соответствии со стандартом ANSI/ASHRAE 15 [35], требования которого основывались на классификации пожарной безопасности в стандарте ANSI/ASHRAE 34 [34]. До 2010 года Стандарт [34] устанавливал 3 класса пожарной безопасности для хладагентов:

1. Класс 1 (негорючие): не обнаруживают распространение пламени при испытаниях на воздухе при 60 °C и стандартном атмосферном давлении.
2. Класс 2 (с пониженным воспламенением): демонстрируют распространение пламени при испытаниях при 60 °C и атмосферном давлении, но имеют нижний концентрационный предел распространения пламени выше 3,5% об. и имеют теплоту сгорания менее 19000 кДж/кг.
3. Класс 3 (горючие): демонстрируют распространение пламени при испытании при 60 C° и атмосферном давлении, но имеют нижний концентрационный предел распространения пламени не менее 3,5% об. и теплоту сгорания не менее 19000 кДж/кг.

В редакции стандарта [34] 2010 года был добавлен подкласс 2L в существующую классификацию горючести хладагентов класса 2 – класс 2L аналогичен классу 2, но с нормальной скоростью горения менее 0,1 м/с.

Это изменение предназначалось для отделения однокомпонентных и смешанных хладагентов, которые трудно воспламеняются и поддерживают распространение пламени, от других легковоспламеняющихся хладагентов класса 2 (и класса 3) [36].

Ожидалось, что некоторые из хладагентов класса 2L после вступления в силу упомянутых выше изменений в стандарт [34] будут коммерциализированы и использованы в качестве заменителей хладагентов класса 1, которые используются в настоящее время. Используемые сегодня негорючие хладагенты с большим временем жизни в атмосфере попадают под ограничения из-за их высокого потенциала глобального потепления (GWP). Но чтобы сделать это без значительных экономических последствий, класс 2L должен был бы безопасно применяться без жестких ограничений использования, накладываемых стандартом [35] на горючие хладагенты. То есть, для широкого применения хладагенты класса 2L должны рассматриваться как класс 1, а не как класс 2 или класс 3 [36]. Ниже приводятся некоторые ссылки, отражающие текущее мнение специалистов в области холодильной техники по вопросам воспламеняемости хладагентов класса 2L, в том числе гидрофторолефинов и их смесей:

- характеристики воспламеняемости R-1234yf «мягче», чем у углеводородных газов или R-152a (дифторэтан, $C_2F_2H_4$) [37];

- R-1234yf является заменой R-134a в качестве хладагента в автомобильных кондиционерах. R-1234yf является первым в новом классе хладагентов, получивший потенциал глобального потепления в 335 раз ниже, чем у R-134a, а время жизни в атмосфере примерно в 400 раз короче. И начиная с 2017 года данный продукт становится все более популярным во многих новых транспортных средствах [38, 39]. Необходимо отметить, что в [38, 39] вопросы пожарной безопасности вообще не упоминаются;

- как следует из оценки риска, использование R-1234yf не несет в себе значительного дополнительного риска возгорания по сравнению с R-134a, для замены которого он был разработан. Были проведены многочисленные отраслевые оценки риска, которые смоделировали различные варианты утечки при наличии различных источников возгорания. В испытаниях было чрезвычайно трудно воспламенить хладагент в присутствии источников очень высокой температуры, и ни одно из испытаний не показало распространение пламени [40];

- R-1234yf классифицируется как трудногорючий, испытания показали, что

этот газ не воспламеняется при нормальных условиях и при использовании в автомобильных кондиционерах безопасен так же, как R-134a [41].

Помимо выше приведенных мнений и ожиданий относительно пожарной безопасности хладагентов класса 2L, в литературе не удалось найти технической информации, поддерживающей существующий подход к пожарной безопасности хладагентов, кроме данных по концентрационным пределам распространения пламени и скорости пламени, определенным для отдельных веществ в соответствии с [42]. Необходимо отметить, что для некоторых хладагентов сведения о показателях их пожарной опасности отсутствуют. В частности, для R-365mfc (пентафторбутан, $C_4F_5H_5$) и R-1243 есть только упоминание в [6] о том, что они являются горючей жидкостью и горючим газом соответственно.

В таблице 1.6 приведена классификация ряда хладагентов согласно стандарту [34]. Классификация этилбромиды и смеси 3,5 дана формально в отношении их свойств (C_2H_5Br и смесь 3,5 использовались в 1960 – 70-х годах в качестве средств пожаротушения и никогда не использовались в качестве хладагентов). Ниже приводятся результаты анализа достаточности информации о пределах распространения пламени и скоростях горения, чтобы обеспечить пожарную безопасность хладагента.

Известно, что некоторые жидкости (в частности, галогенированные органические вещества, такие как C_2H_5Br , R-30 (дихлорметан, CH_2Cl_2), $C_3H_4Cl_4$, $C_6H_4F_{10}O$, $C_3H_4F_3Cl$, $C_2H_3F_3O$, C_2HCl_3) не способны гореть устойчиво, но их пары способны образовывать взрывоопасные смеси с воздухом (распространяют пламя) [43]. Все эти вещества могут быть классифицированы как вещества класса 2L. Как уже было упомянуто, для хладагентов класса 2L следует принимать меньшие меры пожарной безопасности. Но, как следует из приведенных ниже примеров [44], вещества класса 2L, даже будучи компонентом негорючей смеси, могут образовывать взрывоопасные среды в широком диапазоне условий.

Случай 1: 1970, СССР, Баку – взрыв смеси 3,5 при тушении пожара в топливном баке, заполненном авиационным топливом. Объем резервуара составил 3000 м^3 .

Случай 2: 1975 г., СССР – взрыв смеси 3,5 при применении ручного огнетушителя для тушения пожара маломощного трансформаторного масла на трансформаторной подстанции, 1 человек был ранен.

В результате Министерство энергетики запретило использование огнетушителей с применением смеси 3,5 на подконтрольных ему объектах [45, 46].

Основная причина этих взрывов заключается в следующем [47]. На тройной диаграмме для C_2H_5Br (этилбромид) – CO_2 – воздух (Рисунок 1.7) зона воспламеняемости этилбромида в среде воздуха и углекислого газа обозначена штриховкой. Направления изменения концентраций показаны стрелками.

Сумма всех трех концентраций равна 100% об. в любой точке диаграммы. Прямая линия, проведенная из вершины треугольника, характеризует смеси с постоянным соотношением двух компонентов при переменных концентрациях третьего. Например, в любой точке линии АВ соотношение между этилбромидом и CO_2 составляет 1:1, в то время как концентрация воздуха изменяется от 0 в точке А до 100 об. % в точке В. Легко видеть, что линия АВ соответствует смеси 3,5.

Когда смесь 3,5 выпускается в защищаемый объем, ее первоначальный состав (до разбавления эквимольной смеси C_2H_5Br и CO_2 воздухом) соответствует точке А. Во время заполнения защищаемого объема смесью 3,5 имеет место смешивание паров C_2H_5Br и CO_2 с воздухом, и объемное соотношение всех трех компонентов в любой точке заполняющего пространства будет характеризоваться линией АВ. Процесс смешивания идет в направлении от А до В.

Линия АВ пересекает зону распространения пламени в точках Е и D. Нормативная огнетушащая концентрация смеси 3,5 равна 6,7% об. Эта концентрация смеси соответствует точке Н на диаграмме (3,25% об. C_2H_5Br + 3,45% об. CO_2 + 93,3% об. воздух). Эта точка находится за пределами зоны распространения пламени, но в реальных условиях при тушении пожара смесью 3,5 в ограниченном объеме возможно образование любых смесей по линии АВ (включая смеси в границах области воспламеняемости между точками D и E).

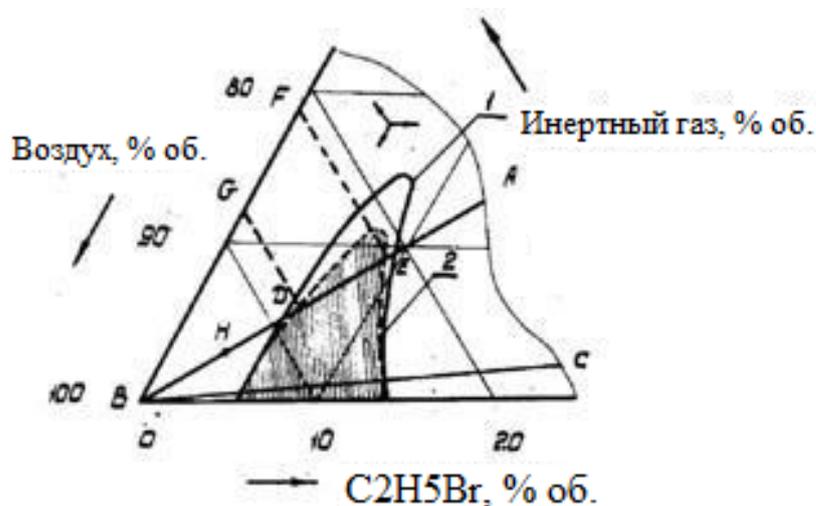


Рисунок 1.7 – Область распространения пламени системы C_2H_5Br - воздух - инертный газ:
1 - для азота; 2 - для углекислого газа. АВ - линия разбавления 3,5 смеси воздухом [47]

Случай 3: 1975 г., СССР, Одесса – взрыв смеси 3,5 в моторном отсеке торгового судна во время ложного срабатывания системы объёмного пожаротушения. Взрыв произошел после непосредственного контакта огнетушащей смеси с нагретой поверхностью двигателя. Основной причиной этого является расслоение смеси при хранении и преимущественный выпуск C_2H_5Br с последующим образованием горючей смеси C_2H_5Br с воздухом.

Случай 4: 1974, СССР, Московская область, химический завод – детонация в технологическом трубопроводе смеси, содержащей R-30 (дихлорметан) и некоторые другие частично галогенированные вещества при повышенных давлении и температуре. Смесь взорвалась, несмотря на то, что предварительные испытания показали, что смесь негорючая. 17 человек погибли. Несмотря на данный факт, в [48] таблице В.1 – «Обозначение хладагентов (индивидуальные вещества)» указано, что R-30 относится к классу опасности В1, что означает негорючий, токсичный хладагент.

Как следует из примеров, так называемые трудногорючие вещества могут образовывать взрывоопасные смеси с воздухом в широком диапазоне условий (начальная концентрация, давление, температура, источник воспламенения (открытое углеводородное пламя, горячая поверхность)), даже будучи частью негорючей смесью (например, с CO_2 или N_2). По нашему мнению, одной из самых

недооцененных позиций является наличие открытого углеводородного пламени в качестве источника воспламенения для галогенированных веществ не только из класса 2L, но и из класса 1. Результаты испытания методом чашечной горелки показывают, что R-1233zd(E), который является негорючим хладагентом класса 1, может поддерживать устойчивое горение при наличии пилотного углеводородного пламени (R-1233zd(E) образует высокотемпературное синее пламя) (Рисунок 1.8).



Рисунок 1.8 – Горение негорючего R-1233zd(E) в присутствии углеводородного пламени

На рисунке 1.9 представлены результаты натуральных огневых испытаний с участием R-1234yf в смеси со смазочным маслом. Легко видеть, что, если энергия источника зажигания существенно выше, чем минимальная энергия зажигания, смесь хладагента класса 2L и смазочного масла может образовывать огненный шар при аварийной утечке из конденсатора автомобильного кондиционера.

Этот результат не является неожиданностью; такой тип поведения частично галогенированных веществ был предсказан в [49]. Было показано, что даже негорючие хладагенты класса 1, в частности, R-134a и R-125 будут гореть в смеси с воздухом при атмосферном давлении, если энергия источника зажигания превышает 6,8 кДж и 60 кДж соответственно.



Рисунок 1.9 – Появление огненного шара при аварийной утечке R-1234yf, смешанного со смазочным маслом, в присутствии источника зажигания с высокой энергией

Концерн «Даймлер» (Мерседес-Бенц) 25 сентября 2012 года опубликовал пресс-релиз по результатам дополнительных испытаний хладагента R-1234yf для сценария реальной ситуации, который выходит за рамки существующих нормативных требований [40].

В сценарии реальной ситуации хладагент динамически распылялся под высоким давлением вблизи горячих элементов выхлопной системы испытуемой машины. Этот сценарий соответствует серьезному лобовому столкновению, при котором трубка хладагента повреждена. Результаты испытаний показывают, что хладагент класса 2L может легко воспламениться в горячей атмосфере моторного отсека [40]. По заявлению «Даймлер», аналогичные испытания с использованием негорючего R-134a не привели к воспламенению хладагента.

Даже хорошо известные хладагенты класса 2, такие как аммиак, могут проявлять необычные свойства при смешивании с углеводородами. Эксперименты, выполненные в работе [3], показывают, что добавление пропана к аммиачно-воздушной смеси расширяет пределы ее распространения пламени (Рисунок 1.10а) и вызывает повышение в 2,5 раза максимального давления взрыва (Рисунок 1.10б).

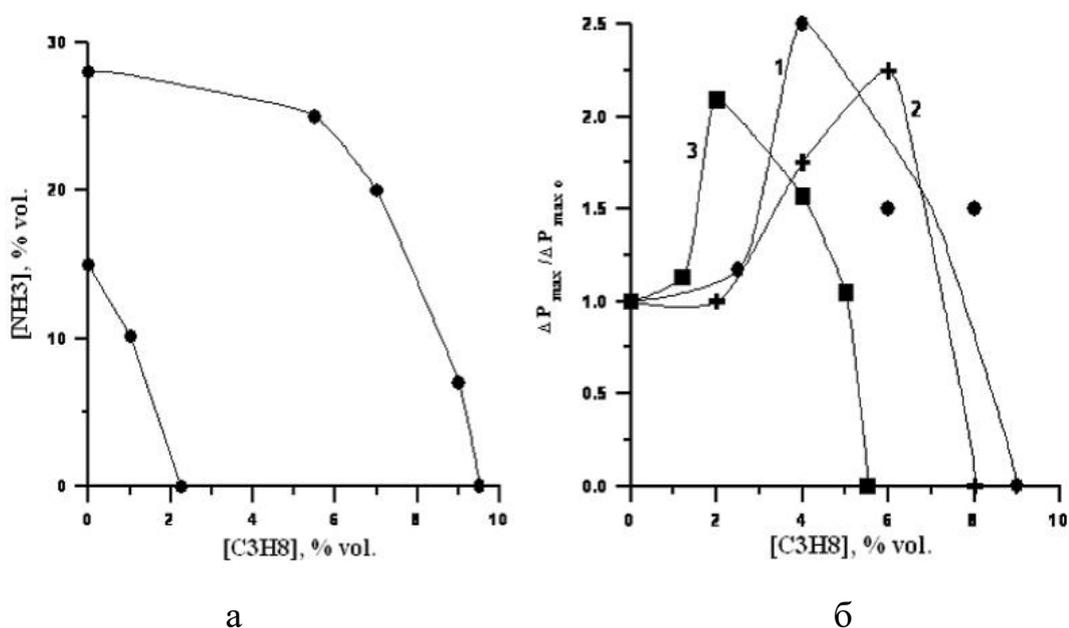


Рисунок 1.10 – Пределы распространения пламени (а) и максимальное давление взрыва (б) для смеси аммиак - пропан-воздух.

Концентрация NH_3 : 1 – 17 об. %; 2 – 20 об. %; 3 – 25 об. % [50]

Если в смесь углеводород-воздух добавляются негорючие ГФУ, они также вызывают повышение максимального давления взрыва [50]. Этот эффект известен как индуцированное окисление ГФУ при горении углеводородно-воздушной смеси.

1.4 Недостаток энергетически сравнимых альтернатив озоноразрушающих хладагентов для турбокомпрессоров средней и большой мощности

Из таблицы 1.7 легко видеть, что практически все известные галогензамещенные хладагенты, как являющиеся парниковыми газами, так и обладающие коротким временем жизни в атмосфере (кроме R-1233zd(E)), обладают существенно более низкой температурой кипения, чем озоноразрушающий хладагент R-11, широко применявшийся в энергетике в турбокомпрессорах средней и большой мощности.

Таблица 1.7 – Температура кипения современных хладагентов

Вещество	Температура кипения, °С
R-290 (C ₃ H ₈)	-42,09 [51]
R-600 (C ₄ H ₁₀)	-0,5 [52]
R-152a (CF ₂ HCH ₃)	-24,55 [6]
R-32 (CF ₂ H ₂)	-51,65 [6]
R-134a (CF ₃ CFH ₂)	-26,3 [6]
R-125 (CF ₃ CF ₂ H)	-48,5 [6]
R-23 (CF ₃ H)	-82,2 [6]
R-227ea (C ₃ F ₇ H)	-16,4 [6]
R-1234yf (CH ₂ =CF ₂ CF ₃)	-29 [53]
R-1243 (CH ₂ =CHCF ₃)	-25,5 [54]
R-1233zd(E) (CF ₃ CH=CHCl)	19,0 [55]
R-11 (CFCl ₃)	23,65 [56]
R-12 (CF ₂ Cl ₂)	-29,8 [56]

Использование низкокипящих озонобезопасных хладагентов, как пропана или бутана, так и галогензамещенных углеводородов, вместо R-11 ведет к избыточным энергетическим потерям на объектах энергетики, связанных с обращением водяного пара; соответственно, большинство приведенных в таблице 1.7 хладагентов (кроме R-1233zd(E)) существенно уступает R-11 в энергетической эффективности при их применении на объектах энергетики.

R-1233zd(E), близкий по температуре кипения к R-11, ввиду его существенно меньшей стойкости при высоких температурах в системах охлаждения турбокомпрессоров средней и большой мощности не применяется; известно лишь о его применении в чиллерах как альтернативы низкокипящему R-134a [57].

Кроме того, использование горючих хладагентов, в том числе пропана, на турбокомпрессорах средней и большой мощности нецелесообразно ввиду необходимости применения большого объема хладагента.

Вместе с тем можно заключить, что, если бы были разработаны хладагенты с коротким временем жизни в атмосфере, обладающие более высокой температурой кипения, чем R-1233zd(E), можно было бы добиться даже большей энергетической эффективности применения хладагентов в системах охлаждения турбокомпрессоров средней и большой мощности на объектах энергетики, чем при применении R-11, если использовать ступенчатую схему охлаждения.

В качестве таких хладагентов можно рассмотреть R-30 (дихлорметан, CH_2Cl_2) и R-150 (дихлорэтан, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) имеющие температуры кипения $40,0\text{ }^\circ\text{C}$ [58] и $83,46\text{ }^\circ\text{C}$ [59] соответственно. Для этих веществ можно ожидать, что их время жизни в атмосфере окажется невелико. В частности, согласно сделанной в [60] оценке, время жизни в атмосфере R-30 должно составлять около 6 месяцев; время жизни в атмосфере R-150 должно составлять от 43 до 111 дней [61]. Уточненный расчет должен ответить на вопрос, можно ли относить оба вещества к короткоживущим, или нет.

Необходимо отметить, что, поскольку R-30 и R-150 являются горючими веществами (концентрационные пределы в воздухе составляют $14,0\text{--}19,0\%$ об. для R-30 и $6,2\text{--}16,0\%$ об. для R-150 [62], для этих продуктов также необходимо решить проблему их горючести, как и для большинства других хладагентов с коротким временем жизни в атмосфере.

1.5. Проблемы пожарной безопасности энергетического оборудования

В 2019 году выработка электроэнергии электростанциями единой энергетической системы (ЕЭС) России, включая производство электроэнергии на электростанциях промышленных предприятий, составила 1080,6 млрд кВт·ч (увеличение к объему производства электроэнергии в 2018 г. составило 0,9%), а в 2021 году было составила 1111,8 млрд кВт·ч [63]. При этом для нашей страны характерно, что основная доля выработки электрической энергии, около 63% (Рисунок 1.11) приходится на тепловые электрические станции (ТЭС) [63].

Основная часть ТЭС используют паротурбинные установки (ПТУ), вместе с тем около 10% приходится на использование газотурбинных установок (ГТУ), либо совмещенный цикл ГТУ-ПТУ. Исходя из данных [64], можно сделать вывод, что сжигание углеводородного топлива будет являться еще долгие годы основным способом получения электрической и тепловой энергии, а для эффективного использования углеводородного топлива все чаще применяют ГТУ.

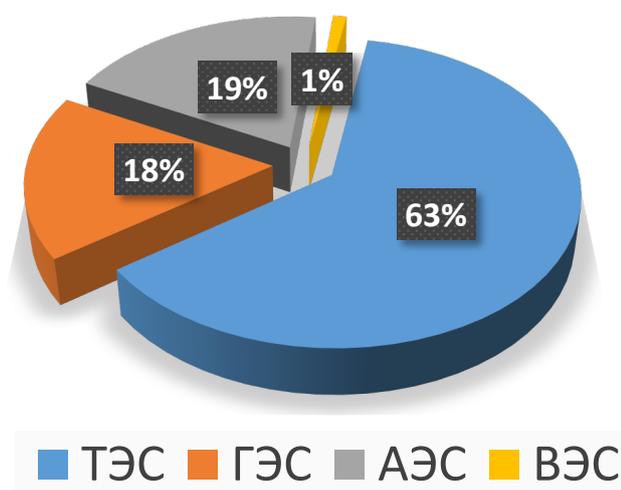


Рисунок 1.11 – Баланс электрической энергии в ЕАС России за 2021 год

ТЭС – тепловые электрические станции; ГЭС – гидроэлектрические станции;
АЭС – атомные электрические станции; ВЭС – возобновляемые электрические станции [63]

На современном этапе развития энергетических технологий, использование ГТУ постепенно выравнивается с ПТУ, однако в связи из-за своей сложной конструкции ГТУ может не достигать максимально возможного заводом изготовителем коэффициента полезного действия (КПД). Рассмотрим принцип действия и элементы, входящие в газотурбинную установку (Рисунок 1.12).

Принцип действия ГТУ: воздух из окружающей среды попадает в охладитель для уменьшения затрат работы компрессора, далее охлажденный воздух поступает в компрессор, где компрессируются до давления 1,3 – 1,7 МПа, далее воздух попадает в камеру сгорания вместе с топливом, в камере сгорания происходит сжигание топлива с воздухом, далее продукты горения попадают в проточную

часть турбины, где, проходя через её лопасти, приводят во вращение вал турбины соединенный через муфту с валом генератора.

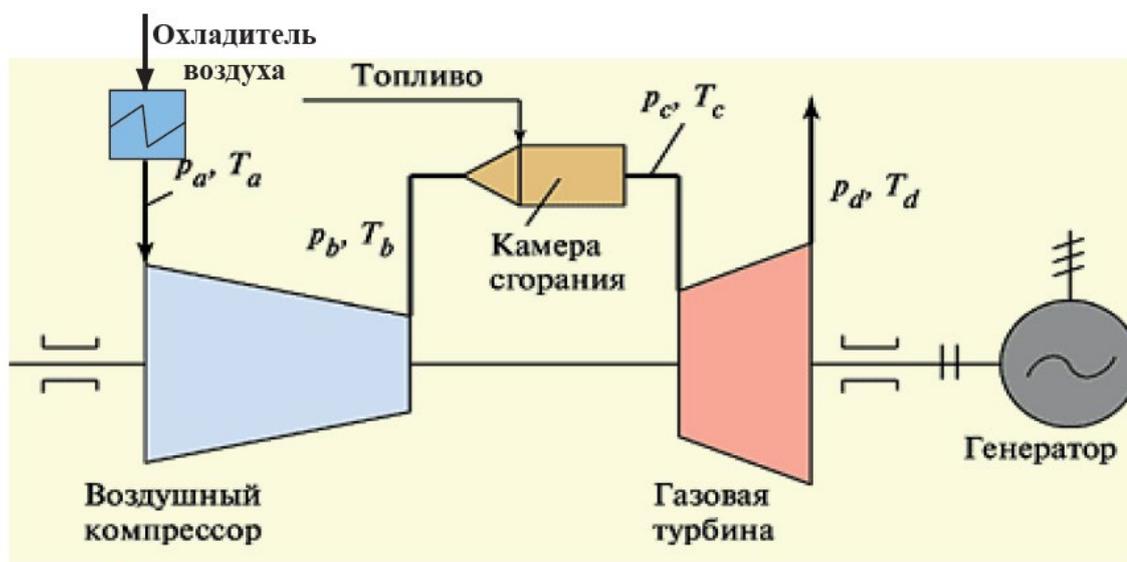


Рисунок 1.12 – Устройство газотурбиной установки ГТУ

Установки ГТУ имеют следующие преимущества: низкие эксплуатационные затраты, высокий коэффициент полезного действия и долговечность, меньшие сроки строительства и ввода в эксплуатацию, экологичность, компактность и низкую себестоимость продукции [65]. Встречаются ГТУ все чаще на новых либо прошедших модернизацию электрических станциях. Однако для того, чтобы данные установки работали с максимальным КПД воздух, поступающий в компрессор, должен быть охлажден, так как для стран с теплым климатом, энергии на сжатие воздуха затрачивается в разы больше, поэтому для максимального его сжатия и экономии энергии воздух необходимо охлаждать [66]. В работе [67] описаны различные способы охлаждения воздуха перед компрессором, среди них описан метод парокompрессионного охлаждения с помощью вторичного теплоносителя – хладагента.

Как известно, в парокompрессионных охлаждающих системах в качестве хладагентов применяются вещества, обладающие высоким значением потенциала глобального потепления, например, (R-134a, R-227ea, R-125 и тд.), в связи с ратифицированием Российской Федерацией Кигалийской поправки к

Монреальскому протоколу эти вещества попали под ограничение. В следствие чего стали применять экологически безопасные, но при этом пожароопасные хладагенты, например, R-1234yf, R-1243 и другие. Данные вещества горючи и, следовательно, применение их в качестве хладагентов на объектах энергетики повышает риск возникновения пожароопасной ситуации при аварии на энергетическом оборудовании. В то же время, по данным о произошедших пожаров на предприятиях энергетического комплекса, начиная с 2011 по 2020 год, известно, что примерно около 2% всех произошедших пожаров произошли в зданиях энергоблоков тепловых электростанции. Так как установка ГТУ и ее компоненты находятся непосредственно в здании энергоблока, риск усугубления будущих пожаров увеличивается за счет использования на оборудовании ГТУ пожароопасных хладагентов.

В связи с этим обостряется проблема обеспечения пожарной безопасности энергетического оборудования и энергетического объекта в целом.

1.6 Разработка негорючих смесей как способ решения проблемы горючести хладагентов и сокращения эмиссии парниковых газов в атмосферу

Наилучшим способом решения проблемы горючести хладагентов с коротким временем жизни в атмосфере является создание негорючих смесей на их основе. При этом, поскольку полностью отказаться от использования являющихся парниковыми газами фторированных алканов в качестве хладагентов нельзя, уменьшить объемы их использования можно путем создания негорючих смесей, один из компонентов которой – вещество, обладающее большим значением GWP (например, один из хладонов ряда R-23, R-125, R-227ea), а другой – химическое соединение, обладающее коротким временем жизни в атмосфере (например, R-290, R-600 или галогензамещенные олефины (ГФО)). Эффект от создания такого смесевого агента будет максимальным, если содержание в смеси продукта с большим временем жизни в атмосфере окажется минимальным.

Необходимо отметить, что целенаправленная реализация этого подхода и достижение наибольшего эффекта уменьшения содержания парникового агента в смеси возможна, если известен механизм превращения соединений вида $C_nF_{2n+1}H$ 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 [68] полагают, что основной реакцией расходования R-23 является его реакция с атомарным водородом:



В то же время, согласно [69,70], R-23 в основном потребляется в реакциях:



а в [71] утверждается, что за потребление R-23 в пламени ответственна реакция его распада:



Существуют также работы, в которых используются так называемые глобальные кинетические схемы. Например, в статье [72] при моделировании превращения R-23 в стехиометрическом пламени смеси метана с воздухом кинетическая схема только для R-23 и продуктов его превращения включает 148 обратимых реакций, а в статье [73], посвященной горению R-1234yf в обогащенной кислородом среде, используется кинетический механизм, включающий 909 реакций (с учетом обратимости – 1818 реакций) и 101 вещество. Поскольку для многих элементарных химических реакций их кинетические параметры неизвестны [74], поэтому в таких работах используется большое количество оценок и допущений. В частности, в [72] из 148 обратимых реакций R-23 и его производных для 36 реакций их кинетические параметры – это оценка, для еще 31 реакции взяты кинетические параметры

аналогичных реакций хлорсодержащих аналогов. Делать какие-либо прогнозы на основании такого рода работ нельзя, их основной результат – совпадение результатов расчета с результатами какой-либо экспериментальной серии.

Необходимо отметить, что обнаружить работы, посвященные превращению в пламени галогензамещенных олефинов, в том числе R-1234yf, кроме уже упоминавшийся статьи [73], в литературе не удалось.

Таким образом, для продолжения исследований в направлении создания смесевых негорючих хладагентов на основе фторированных алканов и олефинов необходимо установить механизм деструкции данных веществ в пламени, который позволит удовлетворительно описывать экспериментально наблюдаемую картину их превращения при горении. При наличии такого механизма возможен целенаправленный подбор средств управления превращением фторсодержащих хладонов в пламени, что может привести к существенному суммарному эффекту при создании смесевых негорючих хладагентов.

Выводы по первой главе

1. Принятие Монреальского Протокола снизило эмиссию озоноразрушающих хладагентов в атмосферу.

2. Правовое регулирование обращения озоноразрушающих веществ (ОРВ) на территории Российской Федерации создало не имеющую аналогов в мире ситуацию, когда вопросы обращения озоноразрушающих хладагентов успешно регулируются только рыночными механизмами и не требуют введения дорогостоящих национальных программ по выводу из обращения ОРВ.

3. Принятие Монреальского Протокола привело к тому, что толщина озонового слоя на наиболее уязвимых участках начала увеличиваться, «озоновые дыры» начали затягиваться, и к увеличению выбросов парниковых газов в атмосферу.

4. Ратификации Российской Федерацией Кигалийской поправки к

Монреальскому протоколу приведет к сокращению производства гидрофторированных углеводородов(ГФУ) для создания хладагентов на 85% к 2036 году.

5. Для обеспечения пожарной безопасности хладагентов недостаточно знания пределов воспламеняемости и скоростей горения.

6. Трудногорючие вещества могут образовывать взрывоопасные смеси с воздухом в широком диапазоне условий, даже будучи частью негорючей смеси.

7. Одной из самых недооцененных позиций является открытое углеводородное пламя как источник воспламенения галогенированных веществ не только из класса 2L, но и из класса 1.

8. Следует определить показатели пожаровзрывоопасности для ряда трудногорючих хладагентов.

9. Существующие хладагенты, альтернативные озоноразрушающему R-11, в том числе R-290, R-23, R-125, R-227ea, сильно уступают R-11 по энергетической эффективности при применении в энергетике на турбокомпрессорах средней и большой мощности.

10. Необходимо исследования R-30 и R-150 как потенциальных хладагентов для применения в энергетике.

11. Использование газовых турбинных установок (ГТУ) на объектах энергетики перспективно и обладает существенными преимуществами.

12. Для эффективной работы ГТУ необходимо охлаждать поступающий в компрессор воздух.

13. Необходимо снижение пожарной опасности пароконпресссионных холодильных установок на объектах энергетики.

14. Необходимо установить механизм деструкции фторированных алканов и олефинов в пламени, удовлетворительно описывающий экспериментально наблюдаемую картину их превращения в процессах горения.

ГЛАВА 2. РАСЧЕТ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ В АТМОСФЕРЕ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И МЕХАНИЗМА ДЕСТРУКЦИИ ФТОРИРОВАННЫХ ХЛАДОНОВ

2.1 Методика расчета времени жизни химического соединения в атмосфере

За временем жизни химического соединения в атмосфере принято считать время, за которое начальная концентрация данного вещества уменьшится в e раз. Рассмотрим краткую информацию по методике расчета времени жизни химического соединения в атмосфере (подробнее изложено в [75]). Реакция с тропосферным озоном, реакция с гидроксильными радикалами, вымывание и фотолиз являются основными процессами, ответственными за выведение химического соединения из тропосферы.

В работе [75] говорится, что химическое соединение, при оценке времени его жизни в атмосфере рассматривается как квазиоднородная среда, перемешивание в которой происходит за несколько суток, при этом неоднородность распределения частиц, определяемая расстоянием от источника их образования по горизонтали и по вертикали, не учитывается [76].

Исходя из выше сказанного, время жизни химического соединения в атмосфере t может быть представлено в виде выражения:

$$t = \frac{1}{k_{OH}[OH] + \frac{1}{t_{фото}} + k_g + k_{O_3}[O_3]}, \quad (2.1)$$

где k_{OH} – константа скорости реакции взаимодействия рассматриваемого соединения с гидроксильными радикалами; $t_{фото}$ – время снижения концентрации вещества в e раз за счет фотодиссоциации; k_g – 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 [76].

Время фотодиссоциации определяется выражением:

$$\frac{1}{t_{\text{фото}}} = \int_{290\text{нм}}^{700\text{нм}} S(\lambda)I(\lambda)\phi(\lambda)d\lambda, \quad (2.2.1)$$

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;

$\phi(\lambda)$ – квантовый выход фоторазрушения рассматриваемого соединения [76].

2.2 Расчёт времени жизни хладагентов R-30 и R-150

Средняя концентрация гидроксильных радикалов R-30 (CH_2Cl_2) в тропосфере составляет $9,7 \cdot 10^5$ молекул/ $см^{-3}$ [77]. Константа скорости взаимодействия при температуре 298 К составляет $1,13 \cdot 10^{-13}$ $см^3/(молекул \cdot с)$ [78], тогда $k_{OH}[OH] = 1,1 \cdot 10^{-7}$ $с^{-1}$. Квантовый выход фоторазрушения R-30 близок к 1 [79], поэтому время его фоторазрушения определяется интегралом перекрытия спектра поглощения и спектра солнечного излучения в тропосфере. Данные по средней интенсивности солнечного света в тропосфере найти не удалось, поэтому нами проведен оценочный расчет (Рисунок 2.1 – 2.2) с использованием спектра прямого солнечного излучения при разных эффективных толщинах озонового слоя.

Спектр поглощения R-30, представленный на рисунке 2.1, рассчитанный на основании данных [80] по нормализованной поглощательной способности R-30 с использованием коэффициента для пересчета нормализованной поглощательной

способности в «обычную» поглощательную способность (пик на длине волны 250 нм – поглощательная способность 0,03 [81]) и коэффициента пересчета поглощательной способности в сечение поглощения ($1,66 \cdot 10^{-21}$), а также спектр солнечного излучения при эффективной толщине озонового слоя 3 мм (согласно [80]), что соответствует положению солнца в зените.

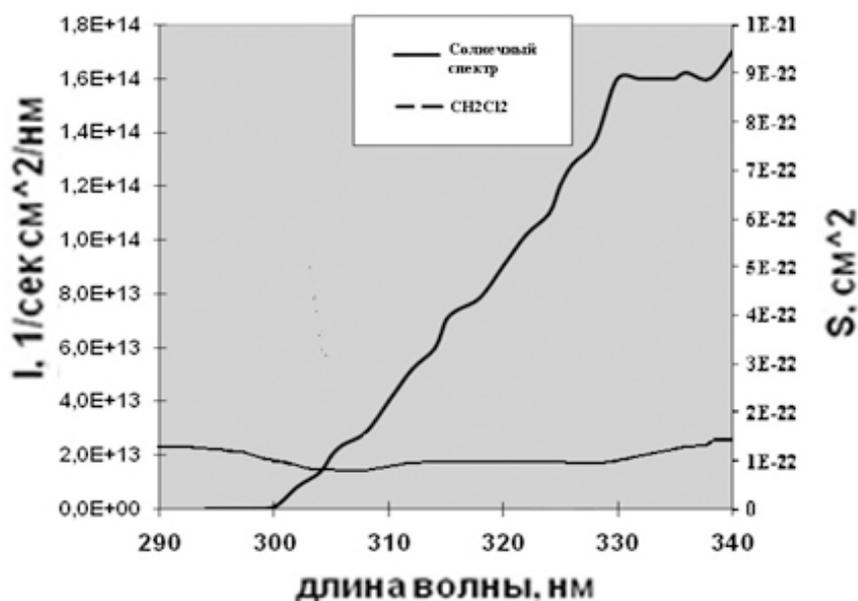


Рисунок 2.1 – Спектр поглощения R-30 (CH_2Cl_2) и солнечный спектр в тропосфере при положении солнца в зените (толщина озонового слоя 3 мм)

На рисунке 2.2 показан спектр перекрывания солнечного излучения и поглощения R-30 при эффективной толщине озонового слоя 3 мм. Площадь под

спектром перекрывания характеризует значение интеграла $\int_{290\text{нм}}^{700\text{нм}} S(\lambda)I(\lambda)\varphi(\lambda)d\lambda$.

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, – $3,22 \cdot 10^{-7} \text{ c}^{-1}$. Тогда $t_{\text{фото}} = 3,11 \cdot 10^6 \text{ c}$, или 36 суток.

По данным работы [82], для соединений, аналогичных рассматриваемому, значение параметра k_v при температуре 200 К составляет менее $6 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ (исследовалось взаимодействие с ледяной пленкой).

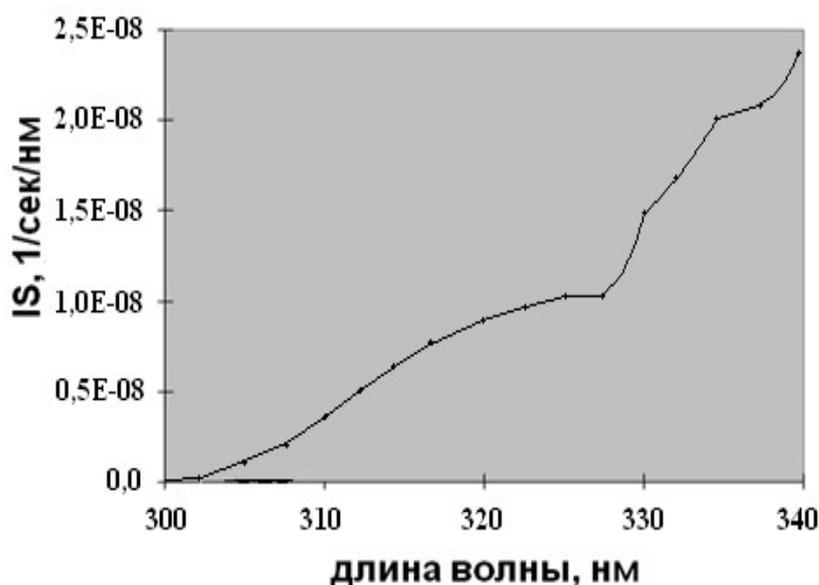


Рисунок 2.2 – Перекрытие спектров солнечного излучения и поглощения R-30(CH_2Cl_2) при эффективной толщине озонового слоя 3 мм

Каких-либо указаний на существенность реакции R-30 с озоном нам обнаружить не удалось, поэтому в данной работе влияние этого процесса на время жизни R-30 (CH_2Cl_2) в атмосфере не рассматривается.

На основании полученных результатов получаем, что даже если величина k_v на 2 порядка меньше своего предельного значения, время жизни R-30 в тропосфере составляет 968992 сек, или 11,2 дней [83]. Следует отметить, что реакция с гидроксильными радикалами, фоторазрушение и процессы физического выведения из атмосферы являются основными механизмами выведения R-30 из атмосферы.

Таким образом, хладагент R-30 является веществом, быстро разрушающимся в тропосфере и удовлетворяющим всем современным экологическим требованиям, предъявляемым к таким продуктам [81].

Оценка времени жизни в атмосфере хладагента R-150 проводилась по аналогии с R-30. Согласно [77], средняя концентрация гидроксильных радикалов в тропосфере составляет $9,7 \cdot 10^5$ молекул/ см^{-3} . Константа скорости взаимодействия R-150 при температуре 298 К составляет $1,05 \cdot 10^{-11} \cdot e^{-9480/(RT)}$ $\text{см}^3/(\text{молекул} \cdot \text{с})$ [84], тогда $k_{OH}[\text{OH}] = 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$.

Для R-150 квантовый выход фоторазрушения близок к 1 [79], поэтому время

его фоторазрушения определяется интегралом перекрытия спектра поглощения и спектра солнечного излучения в тропосфере. Легко видеть из данных по спектру солнечного излучения и спектру поглощения R-150 (Рисунок 2.3 [85]), что в интересующем нас диапазоне длин волн перекрытия между ними нет (R-150 поглощает только в инфракрасной области). Соответственно,

$$\int_{290_{нм}}^{700_{нм}} S(\lambda)I(\lambda)\phi(\lambda)d\lambda = 0.$$

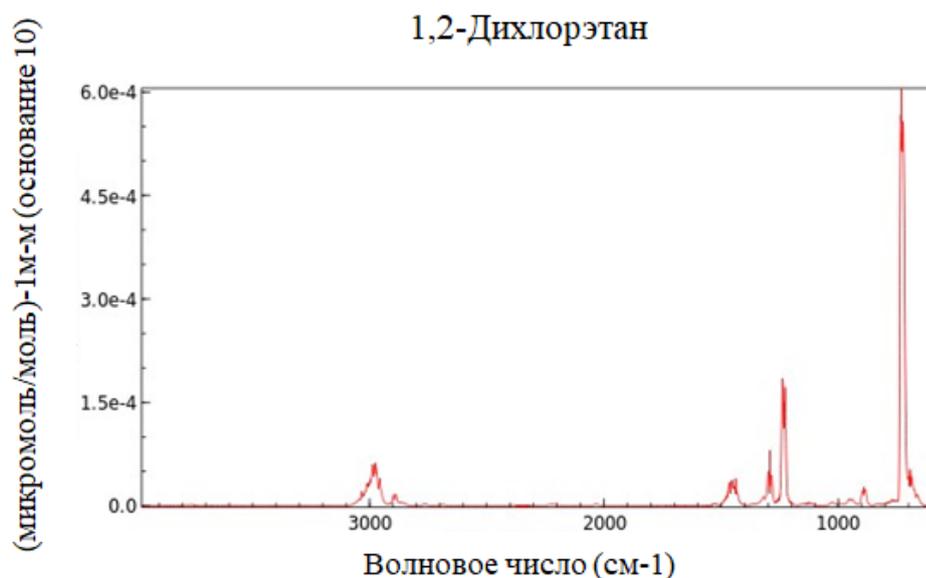


Рисунок 2.3 – Спектр поглощения R-150 (1,2 дихлорэтан, $C_2H_4Cl_2$)

Согласно данным работы [82], для соединений, аналогичных рассматриваемому, значение параметра k_v при температуре 200 К составляет менее $6 \cdot 10^{-5} c^{-1}$ (исследовалось взаимодействие с ледяной пленкой). В литературных данных указаний на существенность реакции R-150 с озоном нам обнаружить не удалось, поэтому в данной работе влияние этого процесса на время жизни R-150 в атмосфере не рассматривается.

На основании полученных результатов получаем, что даже если величина k_v на 2 порядка меньше своего предельного значения, время жизни R-150 в тропосфере составляет 1234568 сек, или 14,3 дня. Основными механизмами выведения R-150 из атмосферы также, как и R-30, являются его реакция с

гидроксильными радикалами и процессы физического выведения из атмосферы.

Таким образом, хладагент R-150 является веществом, быстро разрушающимся в тропосфере и удовлетворяющим всем современным экологическим требованиям, предъявляемым к данным продуктам [81].

2.3 Расчет механизма деструкции хладона R-23

Механизм деструкции R-23 (трифторметана, CF_3H) в пропановом пламени рассчитывался на основании экспериментально измеренных концентраций промежуточных веществ (CH , CH_2 , CH_3 , CF , CF_2 , CF_3 , CFO) [86] в пламени бедной (мольное соотношение $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2 - 0,15$), богатой (мольное соотношение $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2 - 0,25$) и стехиометрической (мольное соотношение $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2 - 0,2$) смеси пропана с кислородом при атмосферном начальном давлении [87]. Расчет проводился для диапазона температур: 600 – 1200 К. Постадийный механизм строился посредством 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:

$$k(T) = A \cdot (T / 298)^n \cdot e^{E_a / R \cdot T}, \quad (2.2.2)$$

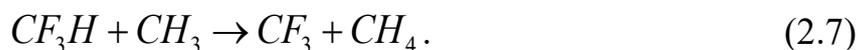
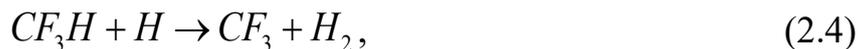
где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 кДж/(моль·К);

T – температура (К);

E_a – энергия активации элементарной реакции;

A – предэкспоненциальный множитель в выражении константы скорости реакции; молек/(см³·с) для реакций второго порядка; молек²/(см⁶·с²) для реакций третьего порядка.

Согласно имеющимся кинетическим данным, возможны реакции CF_3H с H , O , OH , радикалами CH_3 , а также тепловой распад молекулы CF_3H (реакция взаимодействия с любой частицей в системе (M)):



Кинетические параметры этих реакций представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Кинетические параметры реакции CF_3H

Реакция	A	n	E_a , кДж/моль	Источник
(2.3)	$0,83 \cdot 10^{-16}$	0	240	[88]
(2.4)	$1,39 \cdot 10^{-17}$	0	53,16	[89]
(2.5)	$8,3 \cdot 10^{-12}$	0	44,9	[90]
(2.6)	$1,43 \cdot 10^{-13}$	1,55	15,37	[91]
(2.7)	$8,82 \cdot 10^{-20}$	0	0	[92]

Результаты расчета стадии расходования CF_3H приведены в таблицах 2.2 – 2.4. Выделены реакции, вносящие существенный вклад в расходование CF_3H .

Таблица 2.2 – Расчёт вклада реакций (2.3) – (2.7) в расходование CF_3H при горении стехиометрической пропанкислородной смеси в %

T, K	600	800	1000	1200
Реакция (2.3)	0	0	0	0
Реакция (2.4)	0	0	0	0
Реакция (2.5)	0	0	1	2
Реакция (2.6)	100	100	99	98
Реакция (2.7)	0	0	0	0

Таблица 2.3 – Расчёт вклада реакций (2.3) – (2.7) в расходование CF_3H при горении богатой пропанкислородной смеси в %

T, K	600	800	1000	1200
Реакция (2.3)	0	0	0	0
Реакция (2.4)	0	0	0	0
Реакция (2.5)	3	7	11	15
Реакция (2.6)	97	93	89	85
Реакция (2.7)	0	0	0	0

Таблица 2.4 – Расчёт вклада реакций (2.3) – (2.7) в расходование CF_3H при горении бедной пропанкислородной смеси в %

Т, К	600	800	1000	1200
Реакция (2.3)	0	0	0	0
Реакция (2.4)	0	0	0	0
Реакция (2.5)	3	7	11	15
Реакция (2.6)	97	93	89	85
Реакция (2.7)	0	0	0	0

Из полученных данных следует, что CF_3H реагирует с образованием радикала CF_3 . Реакция распада CF_3H в пламени пропанкислородной смеси любого состава (бедная, богатая, стехиометрическая) не значима. Таким образом, при превращении CF_3H в пламени имеет место не его распад вследствие высокой температуры, а превращение вещества при его взаимодействии с активными атомами и радикалами.

Начальная стадия превращения CF_3H – его взаимодействие с O и OH вне зависимости от исходного состава горючей смеси. Поскольку реакция CF_3H с H незначима, первая стадия превращения CF_3H в пламени не вносит вклад в ингибирование реакции горения пропана в кислороде, т.к. процесс, ответственный за ингибирование, должен эффективно конкурировать с основной стадией разветвления реакционных цепей $H + O_2 = OH + O$.

Скорее, первая стадия превращения CF_3H в пламени действует как процесс, препятствующий ингибированию горения пропана в кислороде, т.к. окислительные процессы взаимодействия CF_3H с O и OH , не внося вклад в ингибирование, обеспечивают дополнительное тепловыделение.

Так как CF_3H на первой стадии деструкции реагирует с образованием CF_3 , следующий шаг – рассмотрение возможных реакций взаимодействия CF_3 , согласно имеющимся кинетическим данным, с H , O , OH , H_2 , радикалами CF_3 и атомарным водородом в присутствии третьей частицы (M):





Кинетические параметры этих реакций представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Кинетические параметры реакции CF_3

Реакция	A	n	E_a , кДж/моль	Источник
(2.8)	$0,03 \cdot 10^{-25,4}$	-1	0	[93]
(2.9)	$8,85 \cdot 10^{-11}$	0	0	[94]
(2.10)	$1,54 \cdot 10^{-13}$	0	0	[95]
(2.11)	$0,67 \cdot 10^{-11}$	0	0	[96]
(2.12)	$0,03 \cdot 10^{-28,15}$	-1	0	[97]
(2.13)	$0,17 \cdot 10^{-10,68}$	0	0	[98]

Результаты расчета стадии расходования радикала CF_3 приведены в таблицах 2.6 – 2.8. Выделены реакции, вносящие существенный вклад в расходование CF_3 .

Таблица 2.6 – Расчёт вклада реакций (2.8) – (2.13) в расходование CF_3 при горении стехиометрической пропанкислородной смеси в %

T, K	600	800	1000	1200
Реакция (2.8)	0	0	0	0
Реакция (2.9)	100	100	100	100
Реакция (2.10)	0	0	0	0
Реакция (2.11)	0	0	0	0
Реакция (2.12)	0	0	0	0
Реакция (2.13)	0	0	0	0

Таблица 2.7 – Расчёт вклада реакций (2.8) – (2.13) в расходование CF_3 при горении богатой пропанкислородной смеси в %

T, K	600	800	1000	1200
Реакция (2.8)	0	0	0	0
Реакция (2.9)	100	100	100	100
Реакция (2.10)	0	0	0	0
Реакция (2.11)	0	0	0	0
Реакция (2.12)	0	0	0	0
Реакция (2.13)	0	0	0	0

Таблица 2.8 – Расчёт вклада реакций (2.8) – (2.13) в расходование CF_3 при горении бедной пропанкислородной смеси в %

T, K	600	800	1000	1200
Реакция (2.8)	0	0	0	0
Реакция (2.9)	49	41	32	25
Реакция (2.10)	0	0	0	0
Реакция (2.11)	51	59	68	75
Реакция (2.12)	0	0	0	0
Реакция (2.13)	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 (CF_3H) 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 реакций 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 (2.19) и (2.20) протекают при температуре ниже 600 К [93], реакция (2.21) – при температуре более 2600 К [93], поэтому в расчете не учитываются.

Кинетические параметры этих реакций представлены в таблице 2.9.

Таблица 2.9 – Кинетические параметры реакции CF_2

Реакция	A	n	E_a , кДж/моль	Источник
(2.14)	$3,9 \cdot 10^{-11}$	0	0	[96]
(2.15)	$7,38 \cdot 10^{-19}$	-0,32	32,3	[97]
(2.16)	$0,17 \cdot 10^{-10}$	0	0	[95]
(2.17)	$1,6 \cdot 10^{-10}$	0	0	[91]
(2.18)	$4 \cdot 10^{-11}$	0	0	[98]

Результаты расчета стадии расходования радикала CF_2 приведены в таблицах 2.10 – 2.12. Выделены реакции, вносящие существенный вклад в расходование CF_2 .

Таблица 2.10 – Расчёт вклада реакций (2.14) – (2.18) в расходование CF_2 при горении стехиометрической пропанкислородной смеси в %

T, K	600	800	1000	1200
Реакция (2.14)	30	74	65	57
Реакция (2.15)	0	0	0	0
Реакция (2.16)	0	2	3	4
Реакция (2.17)	70	24	32	38
Реакция (2.18)	0	0	0	0

Таблица 2.11 – Расчёт вклада реакций (2.14) – (2.18) в расходование CF_2 при горении богатой пропанкислородной смеси в %

T, K	600	800	1000	1200
Реакция (2.14)	100	100	100	100
Реакция (2.15)	0	0	0	0
Реакция (2.16)	0	0	0	0
Реакция (2.17)	0	0	0	0
Реакция (2.18)	0	0	0	0

Таблица 2.12 – Расчёт вклада реакций (2.14) – (2.18) в расходование CF_2 при горении бедной пропанкислородной смеси в %

T, K	600	800	1000	1200
Реакция (2.14)	1	1	0	0
Реакция (2.15)	0	0	0	0
Реакция (2.16)	9	9	9	9
Реакция (2.17)	80	80	81	81
Реакция (2.18)	10	10	10	10

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

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

Расчет реакций COF_2 . Из литературы известна только одна реакция расходования COF_2 :



Согласно [95], эта реакция имеет следующие кинетические параметры:

$A_{2.22} = 0,21 \cdot 10^{-12}$, $n_{2.22} = 0$, $E_{a_{2.22}} = 0 \text{ кДж/моль}$. Поскольку реакция только одна, принимаем, что фторфосген расходуется в реакциях с атомарным водородом в 100% случаев для любой расчетной температуры.

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



Кинетические параметры этих реакций имеют вид: для реакции (2.23) $A_{2.23} = 0,33 \cdot 10^{-10}$, $n_{2.23} = 0$, $E_{a_{2.23}} = 0 \text{ кДж/моль}$ [99]; для реакции (2.24) $A_{2.24} = 6,08 \cdot 10^{-11}$, $n_{2.24} = 0$, $E_{a_{2.24}} = 78,9 \text{ кДж/моль}$ [100].

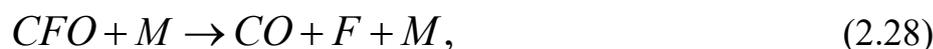
Результаты расчета стадии расщепления радикала CF приведены в таблице 2.13. Выделены реакции, вносящие существенный вклад в расщепление CF.

Таблица 2.13 – Расчёт вклада реакций (2.23) – (2.24) в расщепление CF при горении стехиометрической, богатой пропанкислородной смеси в %

Т, К	600	800	1000	1200
Реакция (2.23)	100	100	100	100
Реакция (2.24)	0	0	0	0

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

Расчет реакций CFO. Согласно имеющимся кинетическим данным, возможны реакции CFO с H, O, OH, радикалом CFO и любой частицей (M):



Кинетические параметры этих реакций представлены в таблице 2.14.

Таблица 2.14 – Кинетические параметры реакции CFO

Реакция	A	n	E _a , кДж/моль	Источник
(2.25)	$4,15 \cdot 10^{-11}$	0	0	[101]
(2.26)	$9,96 \cdot 10^{-11}$	0	0	[90]
(2.27)	$1,7 \cdot 10^{-10}$	0	0	[95]
(2.28)	10^{-9}	0	28,2	[102]
(2.29)	$3,7 \cdot 10^{-11}$	0	0,32	[103]

Результаты расчета стадии расходования радикала CFO приведены в таблицах 2.15 – 2.17. Выделены реакции, вносящие существенный вклад в расходование CFO.

Таблица 2.15 – Расчёт вклада реакций (2.25) – (2.29) в расходование CFO при горении стехиометрической пропанкислородной смеси в %

T, K	600	800	1000	1200
Реакция (2.25)	0	0	0	0
Реакция (2.26)	0	0	0	0
Реакция (2.27)	0	0	0	0
Реакция (2.28)	100	100	100	100
Реакция(2.29)	0	0	0	0

Таблица 2.16 – Расчёт вклада реакций (2.25) – (2.29) в расходование CFO при горении богатой пропанкислородной смеси в %

T, K	600	800	1000	1200
Реакция (2.25)	0	0	0	0
Реакция (2.26)	0	0	0	0
Реакция (2.27)	0	0	0	0
Реакция (2.28)	100	100	100	100
Реакция(2.29)	0	0	0	0

Таблица 2.17 – Расчёт вклада реакций (2.25) – (2.29) в расходование CFO при горении бедной пропанкислородной смеси в %

T, K	600	800	1000	1200
Реакция (2.25)	0	0	0	0
Реакция (2.26)	0	0	0	0
Реакция (2.27)	0	0	0	0
Реакция (2.28)	100	100	100	100
Реакция(2.29)	0	0	0	0

Из полученных результатов следует, что в смесях любого состава реакция распада CFO является определяющей.

Реакция распада R-23 (CF_3H) в пламени пропанкислородной смеси любого состава (бедная, богатая, стехиометрическая) не значима таким образом, при превращении CF_3H в пламени имеет место не его распад вследствие высокой температуры, а превращение вещества при его взаимодействии с активными атомами и радикалами.

Начальная стадия превращения R-23(CF_3H) – его взаимодействие с O и OH вне зависимости от исходного состава горючей смеси. Поскольку реакция CF_3H с H незначима, первая стадия превращения CF_3H в пламени не вносит вклад в ингибирование реакции горения пропана в кислороде, т.к. процесс, ответственный за ингибирование, должен эффективно конкурировать с основной стадией разветвления реакционных цепей $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$. Скорее, первая стадия превращения CF_3H в пламени действует как процесс, препятствующий ингибированию горения пропана в кислороде, т.к. окислительные процессы взаимодействия CF_3H с O и OH, не внося вклад в ингибирование, обеспечивают дополнительное тепловыделение.

В стехиометрической и богатой смесях дальнейшее превращение CF_3H (стадии с участием CF_3 и CF_2) в основном протекают за счет взаимодействия с атомарным водородом, и именно эти стадии ответственны за ингибирование CF_3H горения пропана в кислороде, которое наблюдается экспериментально. В бедной смеси роль реакций 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, а тепловыделение окислительных процессов значительно усиливается, что наблюдается в эксперименте по увеличению максимального давления, сопровождающего горение. Этот эффект известен в литературе как эффект индуцированного окисления фторзамещенных углеводородов в пламени.

Схема также полностью описывает особенности появления фторфосгена (COF_2) в продуктах превращения CF_3H . 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 пропана с кислородом в присутствии CF_3H 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 т.ч. и в конечных продуктах горения.

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

Расчеты проводились для диапазона температур 600 – 1200 К, сделанные выводы относятся ко всему диапазону. Схемы, выполненные для 1000 К (Рисунок 2.4 – 2.6) полностью качественно описывает всю известную экспериментальную картину, наблюдаемую при горении смесей пропан – кислород – CF_3H при атмосферном начальном давлении.

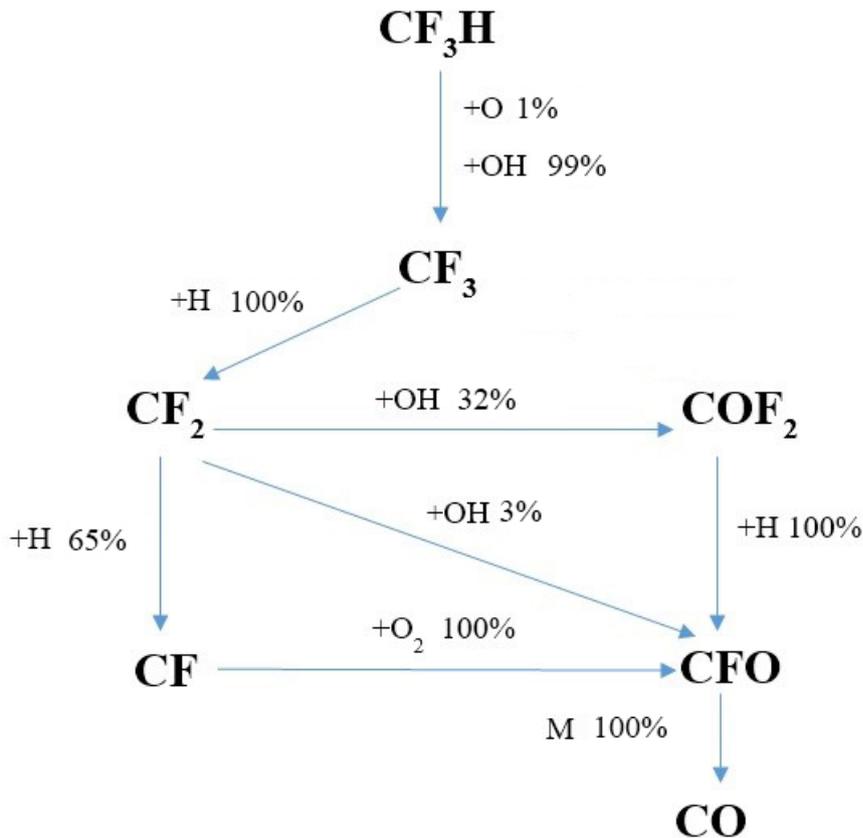


Рисунок 2.4 – Схема деструкции R-23(CF_3H) в пламени стехиометрической пропанкислородной смеси, $T = 1000 \text{ K}$

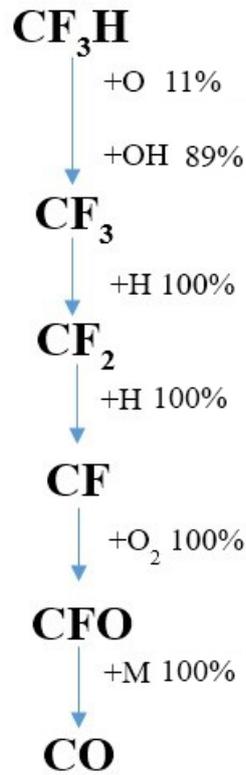


Рисунок 2.5 – Схема деструкции R-23(CF_3H) в пламени богатой пропанкислородной смеси, $T = 1000 \text{ K}$

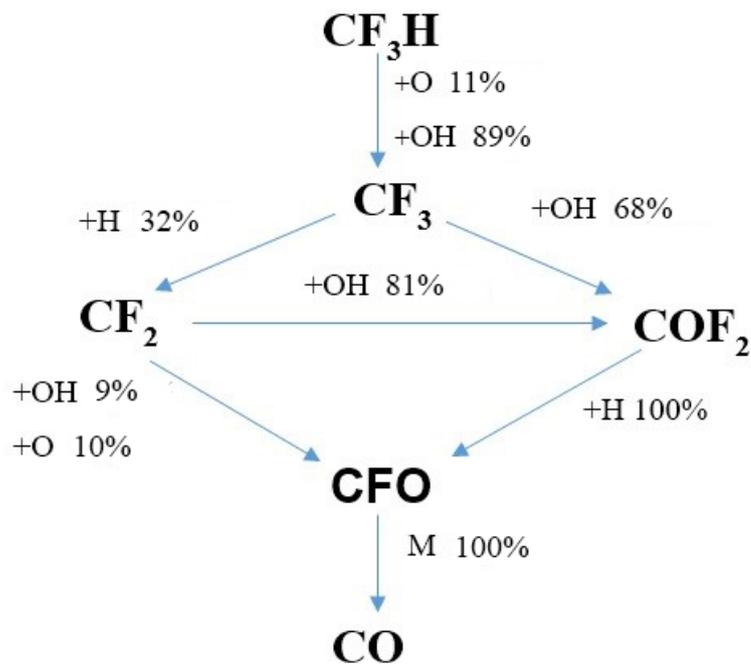


Рисунок 2.6 – Схема деструкции R-23(CF_3H) в пламени бедной пропанкислородной смеси, $T = 1000 \text{ K}$

2.4 Расчет механизма деструкции хладона R-227ea

Аналогично разделу 2.3, механизм деструкции R-227ea (гептафторпропана, C_3F_7H) в пламени рассчитывался на основании экспериментально измеренных концентраций промежуточных веществ (CH , CH_2 , CH_3 , CF , CF_2 , CF_3 , CFO) [86] в пламени бедной, богатой и стехиометрической смеси пропана с кислородом при атмосферном начальном давлении. Расчет проводился для диапазона температур: 600 – 1200 К. По стадийный 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 представлены в таблице 2.18.

Таблица 2.18 – Кинетические параметры реакции C_3F_7H

Реакция	A	n	E_a , кДж/моль	Источник
(2.30)	$3,63 \cdot 10^{-10}$	0	57	[104]
(2.31)	$7,41 \cdot 10^{-11}$	0	556	[104]
(2.32)	$4,5 \cdot 10^{-13}$	0	13,97	[105]

Результаты расчета стадии расходования C_3F_7H приведены в таблицах 2.19 – 2.21. Выделены реакции, вносящие существенный вклад в расходование C_3F_7H .

Таблица 2.19 – Расчёт вклада реакций (2.30) – (2.32) в расходование C_3F_7H при горении стехиометрической пропанкислородной смеси в %

T, K	600	800	1000	1200
Реакция (2.30)	72	90	97	99
Реакция (2.31)	0	0	0	0
Реакция (2.32)	28	10	3	1

Таблица 2.20 – Расчёт вклада реакций (2.30) – (2.32) в расходование C_3F_7H при горении богатой пропанкислородной смеси в %

Т, К	600	800	1000	1200
Реакция (2.30)	100	100	100	100
Реакция (2.31)	0	0	0	0
Реакция (2.32)	0	0	0	0

Таблица 2.21 – Расчёт вклада реакций (2.30) – (2.32) в расходование C_3F_7H при горении бедной пропанкислородной смеси в %

Т, К	600	800	1000	1200
Реакция (2.30)	3	8	23	40
Реакция (2.31)	0	2	4	7
Реакция (2.32)	97	90	73	53

Из полученных данных следует, что C_3F_7H реагирует с образованием радикала C_3F_7 .

В отличие от CF_3H , начальная стадия превращения C_3F_7H в богатой и стехиометрической смесях – его взаимодействие с атомарным водородом, и первая стадия превращения CF_3H в пламени богатой и стехиометрической смесей является актом ингибирования реакции горения пропана 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 расходования 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 (2.33) $A_{2.33} = 3,31 \cdot 10^{15}$, $n_{2.33} = 0$, $E_{a_{2.33}} = 239 \text{ кДж/моль}$ [106]; для реакции (2.34) $A_{2.34} = 1,91 \cdot 10^{13}$, $n_{2.34} = 0$, $E_{a_{2.34}} = 186 \text{ кДж/моль}$ [107].

Также известны следующие реакции:





но, поскольку эти реакции известны только при низких температурах [106], в расчете они не рассматриваются.

Результаты расчета стадии расходования C_3F_7 приведены в таблице 2.22. Выделены реакции, вносящие существенный вклад в расходование C_3F_7 .

Таблица 2.22 – Расчёт вклада реакций (2.33), (2.34) в расходование C_3F_7 при горении стехиометрической, богатой и бедной пропанкислородной смеси в %

Т, К	600	800	1000	1200
Реакция (2.33)	0	6	23	46
Реакция (2.34)	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 [69], согласно которой второй стадией превращения C_3F_7H 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: $A_{2,38} = 6,58 \cdot 10^{-9}$, $n_{2,38} = 0$, $E_{a_{2,38}} = 41,84 \text{ кДж/моль}$ [108]. Кроме этого, известна реакция:



кинетические параметры которой: $A_{2,39} = 7,92 \cdot 10^{-12}$, $n_{2,39} = 0$, $E_{a_{2,39}} = 9,23 \text{ кДж/моль}$ [106].

Реакция:



известна только при низких температурах [107] и в расчете не рассматривается.

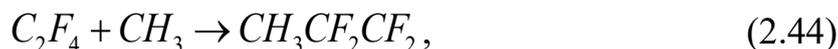
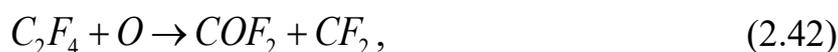
Результаты расчета стадии расходования C_2F_5 приведены в таблице 2.23. Выделена реакция, вносящая существенный вклад в расходование C_2F_5 .

Таблица 2.23 – Расчёт вклада реакций (2.38), (2.39) в расходование C_2F_5 при горении стехиометрической, богатой и бедной пропанкислородной смеси

Т, К	600	800	1000	1200
Реакция (2.38)	100	100	100	100
Реакция (2.39)	0	0	0	0

Из полученных данных следует, что основным каналом 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 представлены в таблице 2.24.

Таблица 2.24 – Кинетические параметры реакции C_2F_4

Реакция	A	n	E _a , кДж/моль	Источник
(2.41)	$0,43 \cdot 10^{-12}$	0	2,58	[109, 110]
(2.42)	$2,23 \cdot 10^{-12}$	0	2,58	[109, 110]
(2.43)	$3,39 \cdot 10^{-12}$	0	2,69	[111]
(2.44)	$1,86 \cdot 10^{-13}$	0	21,78	[112]
(2.45)	$8,2 \cdot 10^{-14}$	0	0	[113]
(2.46)	$1,4 \cdot 10^{-6}$	0	47	[103]

Результаты расчета стадии расходования C_2F_4 приведены в таблице 2.25. Выделены реакции, вносящие существенный вклад в расходование перфторэтилена.

Таблица 2.25 – Расчёт вклада реакций (2.41) – (2.46) в расходование C_2F_4 при горении стехиометрической, богатой и бедной пропанкислородной смеси в %

Т, К	600	800	1000	1200
Реакция (2.41)	0	0	0	0
Реакция (2.42)	0	0	0	0
Реакция (2.43)	0	0	0	0
Реакция (2.44)	0	0	0	0
Реакция (2.45)	0	0	0	0
Реакция (2.46)	100	100	100	100

Из полученных данных следует, что основным каналом расходования C_2F_4 является распад с образованием двух радикалов CF_2 .

В отличие от CF_3H , начальная стадия превращения C_3F_7H в богатой и стехиометрической смесях – его взаимодействие с атомарным водородом, и первая стадия превращения C_3F_7H в пламени богатой и стехиометрической смесей является актом ингибирования реакции горения пропана 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 CF_3H в пламени пропанкислородной смеси, определяющую роль в деструкции C_3F_7H играют реакции распада промежуточных веществ (C_3F_7 , C_2F_5 , C_2F_4), большое тепловыделение которых обуславливает экспериментально наблюдаемые особенности самостоятельного горения C_3F_7H в кислороде при атмосферном давлении [114].

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 CF_3H в пламени, также следует образование большого количества фтористого водорода, что также подтверждается экспериментальными данными.

Расчеты проводились для диапазона температур 600 – 1200 К, и сделанные выводы относятся ко всему диапазону. Схемы, выполненные для 1000 К (Рисунок 2.7 – 2.9), полностью качественно описывает всю известную экспериментальную картину, наблюдаемую при горении смесей пропан – кислород

– C_3F_7H при атмосферном начальном давлении.

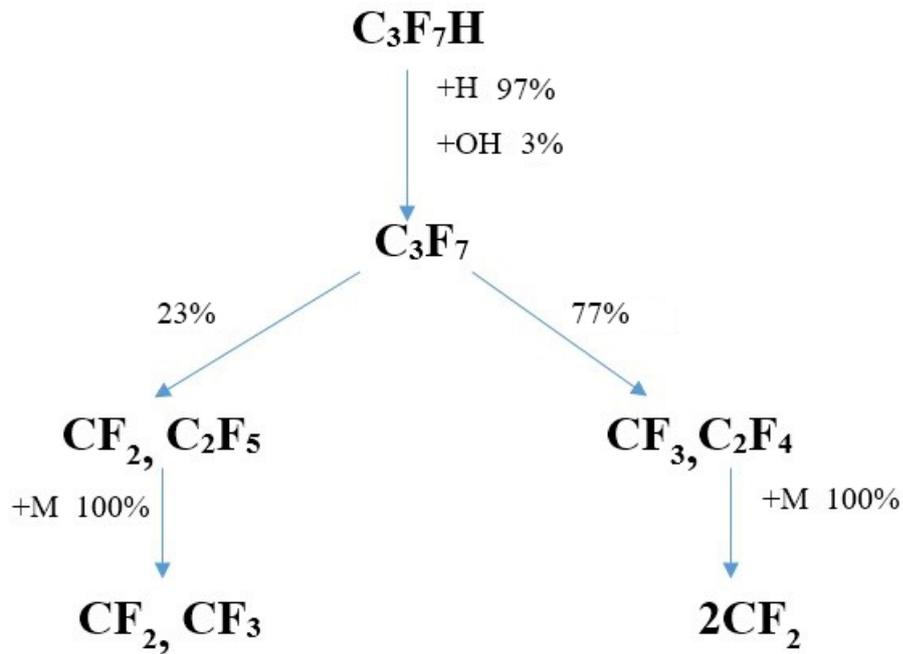


Рисунок 2.7 – Схема деструкции R-227ea(C_3F_7H) в пламени стехиометрической пропанкислородной смеси, $T = 1000$ К. Расходование CF_2 , CF_3 – аналогично рисунку 2.4

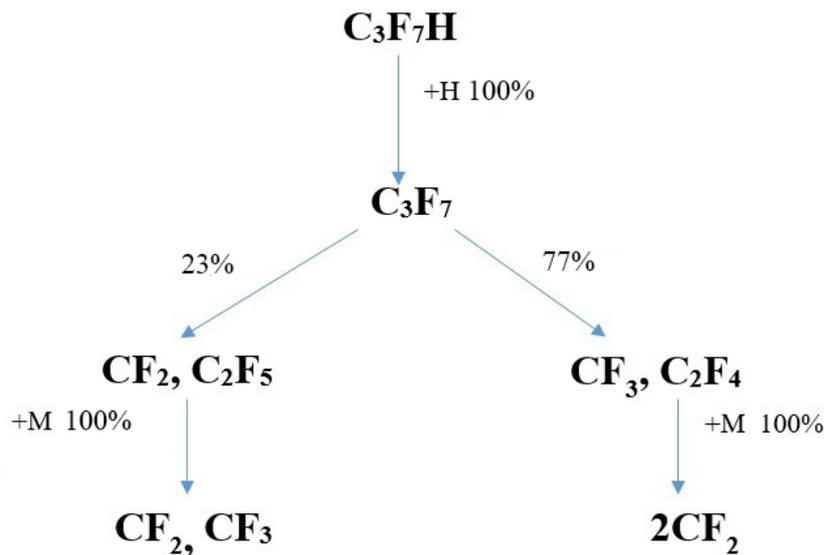


Рисунок 2.8 – Схема деструкции R-227ea(C_3F_7H) в пламени богатой пропанкислородной смеси, $T = 1000$ К. Расходование CF_2 , CF_3 – аналогично рисунку 2.5

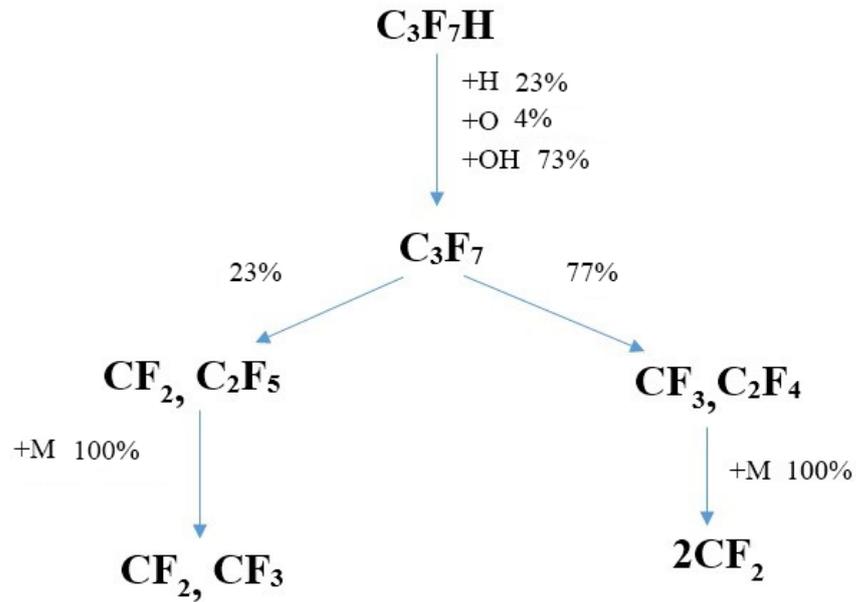
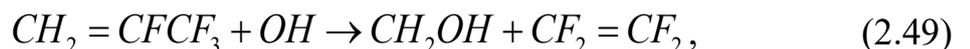


Рисунок 2.9 – Схема деструкции R-227ea(C₃F₇H) в пламени бедной пропанкислородной смеси, T = 1000 К. Расходование CF₂, CF₃ – аналогично рисунку 2.6

2.5 Расчет механизма деструкции хладона R-1234yf

Обнаружить данные по концентрациям промежуточных продуктов, образующихся при самостоятельном горении R-1234yf (тетрафторпропена, C₃F₄H₂) не удалось, поэтому будем рассматривать его деструкцию в пламени пропана так же, как это было сделано для R-23(CF₃H) и R-227ea(C₃F₇H). Расчет проводился для диапазона температур: 600 – 1200 К. По стадийный механизм строился путем сравнения скоростей элементарных реакций с учетом только тех элементарных реакций, кинетические параметры которых известны.

Расчет стадии расходования C₃F₄H₂. Согласно имеющимся кинетическим данным, возможны реакции C₃F₄H₂ с O, H, OH, а также тепловой распад молекулы C₃F₄H₂:





Кинетические параметры этих реакций представлены в таблице 2.26.

Таблица 2.26 – Кинетические параметры реакции $C_3F_4H_2$

Реакция	A	n	E_a , кДж/моль	Источник
(2.47)	$1,05 \cdot 10^{14}$	0	169	[115]
(2.48)	$4,07 \cdot 10^{-13}$	0	0	[116]
(2.49)	$1,26 \cdot 10^{-12}$	0	0,29	[117]
(2.50)	$2,8 \cdot 10^{-12}$	0	10,4	[118]

Результаты расчета стадии расходования $C_3F_4H_2$ приведены в таблице 2.27.

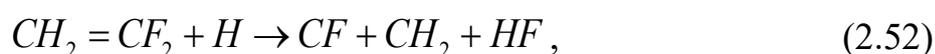
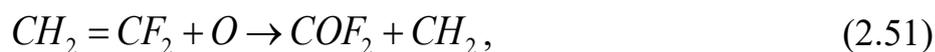
Выделены реакции, вносящие существенный вклад в расходование $C_3F_4H_2$.

Таблица 2.27 – Расчёт вклада реакций (2.47) – (2.50) в расходование $C_3F_4H_2$ при горении стехиометрической, богатой и бедной пропанкислородной смеси в %

T, K	600	800	1000	1200
Реакция (2.47)	100	100	100	100
Реакция (2.48)	0	0	0	0
Реакция (2.49)	0	0	0	0
Реакция (2.50)	0	0	0	0

Из полученных данных следует, что основным каналом расходования $C_3F_4H_2$ является распад с образованием дифторэтилена и радикала CF_2 . Этот вывод подтверждается результатами работы [8], в которой утверждается, что лимитирующей стадией деструкции $C_3F_4H_2$ в пламени является его распад с образованием $C_2F_2H_2$.

Расчет стадии расходования $C_2F_2H_2$. Согласно имеющимся кинетическим данным, возможны реакции $C_2F_2H_2$ с O, H, OH:



Кинетические параметры этих реакций представлены в таблице 2.28.

Таблица 2.28 – Кинетические параметры реакции $C_2F_2H_2$

Реакция	A	n	E_a , кДж/моль	Источник
(2.51)	$2,49 \cdot 10^{-11}$	0	0	[119]
(2.52)	$1,02 \cdot 10^{-13}$	0	8,56	[120]
(2.53)	$1,51 \cdot 10^{-12}$	0	-1,58	[121]

Результаты расчета стадии расходования $C_2F_2H_2$ приведены в таблицах 2.29 – 2.31. Выделены реакции, вносящие существенный вклад в расходование дифторэтилена.

Таблица 2.29 – Расчёт вклада реакций (2.51) – (2.53) в расходование $C_2F_2H_2$ при горении стехиометрической пропанкислородной смеси в %

T, K	600	800	1000	1200
Реакция (2.51)	90	91	91	100
Реакция (2.52)	0	0	0	0
Реакция (2.53)	10	9	9	0

Таблица 2.30 – Расчёт вклада реакций (2.51) – (2.53) в расходование $C_2F_2H_2$ при горении богатой пропанкислородной смеси в %

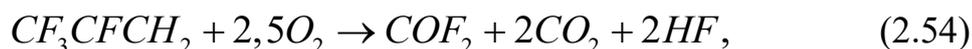
T, K	600	800	1000	1200
Реакция (2.51)	89	90	90	100
Реакция (2.52)	0	0	0	0
Реакция (2.53)	11	10	10	0

Таблица 2.31 – Расчёт вклада реакций (2.51) – (2.53) в расходование $C_2F_2H_2$ при горении бедной пропанкислородной смеси в %

T, K	600	800	1000	1200
Реакция (2.51)	92	93	93	100
Реакция (2.52)	0	0	0	0
Реакция (2.53)	8	7	7	0

Во второй стадии превращения $C_3F_4H_2$ взаимодействие $C_2F_2H_2$ с радикалом Н незначимо; дифторэтилен преимущественно расходуеться при взаимодействии с ОН и О при любом соотношении смеси. В результате образуется фторфосген (COF_2), что подтверждается известными литературными данными [122].

Полученная схема деструкции $C_3F_4H_2$ в пламени смеси пропан – кислород соответствует стехиометрическому уравнению горения $C_3F_4H_2$ в кислороде



предложенную в [122].

Так как основными процессами, определяющими превращение $C_3F_4H_2$ в пламени, являются обладающие большим тепловым эффектом реакции мономолекулярного распада и окисления, из полученных результатов расчета следует, что деструкция $C_3F_4H_2$ в пламени сопровождается большим тепловыделением. Подтверждением этого вывода является высокая максимальная адиабатическая температура горения $C_3F_4H_2$ в воздухе, составляющая 2076 К [73].

Расчеты проводились для диапазона температур 600 – 1200 К, и сделанные выводы относятся ко всему диапазону. Схемы, выполненные для 1000 К (Рисунок 2.10 – 2.12), полностью качественно описывает всю известную экспериментальную картину, наблюдаемую при горении смесей пропан – кислород – $C_3F_4H_2$ при атмосферном начальном давлении.

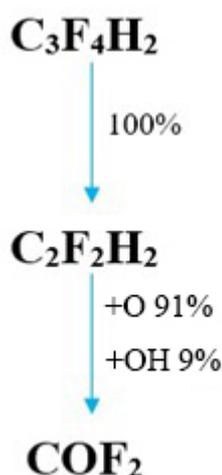


Рисунок 2.10 – Схема деструкции R-1234yf($C_3F_4H_2$) в пламени стехиометрической пропанкислородной смеси, $T = 1000$ К. Расходование COF_2 – аналогично рисунку 2.8, 2.9

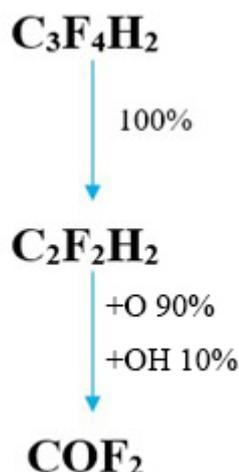


Рисунок 2.11 – Схема деструкции R-1234yf($C_3F_4H_2$) в пламени богатой пропанкислородной смеси, $T = 1000$ К. Расходование COF_2 – аналогично рисунку 2.8, 2.9

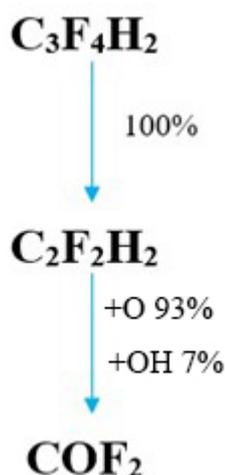


Рисунок 2.12 – Схема деструкции R-1234yf($C_3F_4H_2$) в пламени бедной пропанкислородной смеси, $T = 1000$ К. Расходование COF_2 , – аналогично рисунку 2.8, 2.9

Выводы по второй главе

1. Определены времена жизни в атмосфере хлорсодержащих веществ: R-30 (дихлорметана, CH_2Cl_2) и R-150 (1,2-дихлорэтана, $C_2H_4Cl_2$), 11,2 дня и 14,3 дня, соответственно.

2. Основными механизмами выведения из атмосферы хлорсодержащих короткоживущих веществ являются реакция с гидроксильными радикалами и

процессы физического выведения из атмосферы.

3. Оба рассмотренных вещества, R-30 и R-150, являются веществами, быстро разрушающимся в тропосфере и удовлетворяющим всем современным экологическим требованиям, предъявляемым к таким продуктам.

4. Определены ответственные за ингибирование стадии распада R-23 (CF_3H) в пламени пропанкислородной смеси любого состава.

5. В стехиометрической и богатой смеси стадии с участием CF_3 и CF_2 в основном протекают за счет взаимодействия с атомарным водородом, и именно эти стадии ответственны за ингибирование CF_3H горения пропана в кислороде, которое наблюдается экспериментально.

6. Определены ответственные за ингибирование стадии превращения R-227ea ($\text{C}_3\text{F}_7\text{H}$) в пламени пропанкислородной смеси любого состава.

7. Взаимодействие с атомарным водородом, и первая стадия превращения $\text{C}_3\text{F}_7\text{H}$ в пламени богатой и стехиометрической смесей является актом ингибирования реакции горения пропана в кислороде.

8. Основными процессами, определяющими превращение R-1234yf ($\text{C}_3\text{F}_4\text{H}_2$) в пламени, являются обладающие большим тепловым эффектом реакции мономолекулярного распада и окисления.

9. Деструкция $\text{C}_3\text{F}_4\text{H}_2$ в пламени сопровождается большим тепловыделением. Подтверждением этого вывода является высокая максимальная адиабатическая температура горения $\text{C}_3\text{F}_4\text{H}_2$ в воздухе, составляющая 2076 К.

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА НЕГОРЮЧИХ СМЕСЕВЫХ ХЛАДАГЕНТОВ С КОРОТКИМ ВРЕМЕНЕМ ЖИЗНИ В АТМОСФЕРЕ

3.1 Экспериментальное оборудование

3.1.1 Установка «Вариант»

Для определения концентрационных пределов распространения пламени создаваемых смесей, серия опытов исследования была проведена на экспериментальной установке «Вариант», соответствующей стандарту [123] (Рисунок 3.1). 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 (9) установки представляет собой сосуд объемом 4,2 дм³ из нержавеющей стали, близкий по форме к сфере, с внутренним диаметром 0,2 м.

Система напуска (2) обеспечивает дозированную подачу в реактор водорода, ингибитора и воздуха. Смесью 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 (9). Для пережигания проволоки на нее подается напряжение питания (42 ± 2) В от системы зажигания (7). Данная система зажигания обеспечивает энергию зажигания 8-10 Дж. Возможно также использование искрового зажигания в центре реактора. В этом случае система зажигания (7) представляет собой блок искрового зажигания «Искра-2», обеспечивающего энергию зажигания от 7 мДж до 2 Дж.

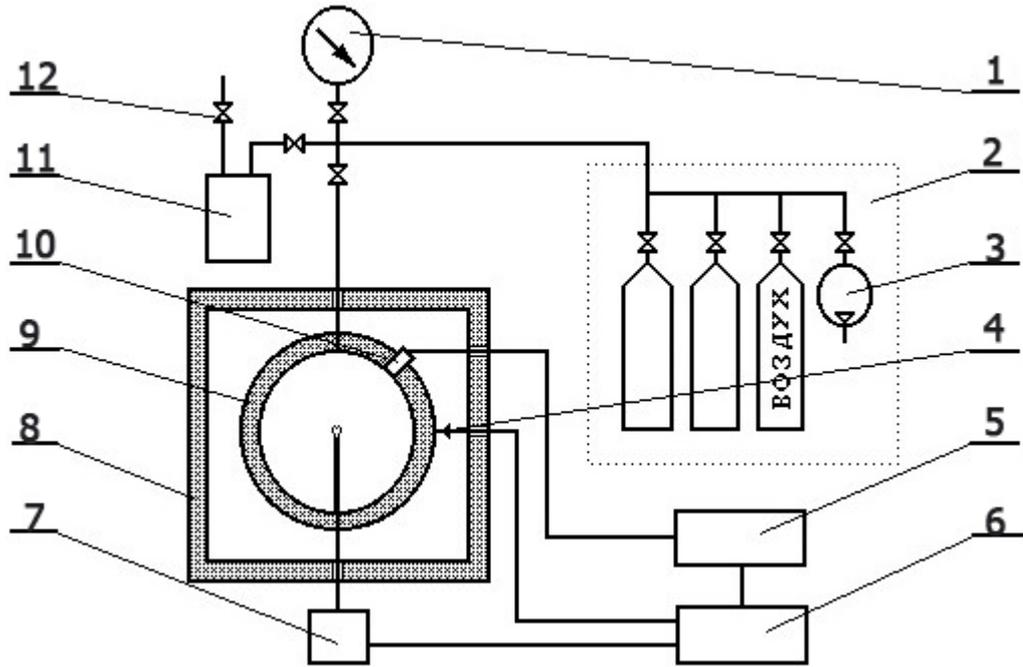


Рисунок 3.1 – Схема установки «Вариант»

- 1 – вакуумметр; 2 – система напуска; 3 – вакуумный насос; 4 – термопара;
 5 – осциллограф; 6 – пульт управления; 7 – система зажигания; 8 – термостат; 9 – реактор;
 10 – датчик давления; 11 – парогенератор; 12 – кран

Система регистрации состоит из датчика давления «Сапфир-22» (10), запоминающего осциллографа С9-8 (5) и линий связи, обеспечивающих синхронизацию моментов поджига смесей с началом записи на осциллографе. Пульт управления (6) обеспечивает электропитание и синхронную работу источника зажигания и системы регистрации, а также поддержание при помощи термопары (4) заданного температурного режима. Реактор и коммуникации перед каждым опытом вакуумируют до 10 Па насосом КР-5. Для удаления из реактора продуктов горения используют вакуумный насос (3).

При работе с веществами, имеющими низкое давление паров при комнатной температуре, используют парогенератор (11).

3.1.2 Установка «Предел-2»

Установка предназначена для определения концентрационных пределов распространения пламени по газо- и паровоздушным смесям по стандарту [123] при атмосферном давлении и температуре от 15 до 150 °С. Эта установка выбрана для проведения экспериментов с трудногорючими веществами, а также для проверки результатов по концентрационным пределам распространения пламени, полученным в сосудах меньшего диаметра.

Установка (Рисунок 3.2) соответствует п. 4.10.1 [123] и включает в себя следующие элементы.

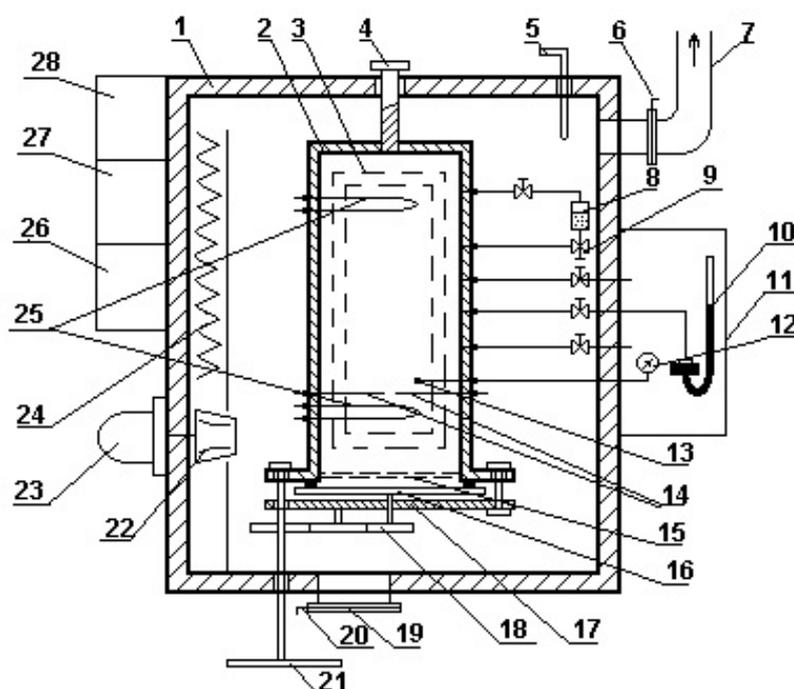


Рисунок 3.2 – Установка «Предел-2»

- 1 – термошкаф; 2 – реакционный сосуд; 3 – смотровое окно; 4 – продувочный патрубок;
 5 – термоэлектропреобразователь блока регулирования температуры; 6 – задвижка;
 7 – вентиляционный патрубок; 8 – испаритель; 9 – вентиль; 10 – ртутный манометр;
 11 – пневмопульт; 12 – газовый термометр; 13 – датчик термометра; 14 – электроды источника зажигания; 15 – огнепреградитель; 16 – нижняя крышка; 17 – коромысло; 18 – шестерни;
 19 – продувочное отверстие; 20 – заслонка; 21 – штурвал; 22 – вентилятор;
 23 – электродвигатель; 24 – электронагреватели; 25 – перемешиватели; 26 – источник зажигания; 27 – электропульт; 28 – блок регулирования температуры

1. Термошкаф, представляющий собой ящик с теплоизолированными стенками, имеющий электронагреватели, вентилятор, продувочные окна с задвижками, дверь со смотровым окном, концевой выключатель. Электронагреватели мощностью 8,5 кВт обеспечивают нагревание внутреннего объема термошкафа с расположенными в нем узлами установки до температуры $(150 \pm 5) ^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Вентилятор обеспечивает циркуляцию воздуха вокруг электронагревателей, а также во всем объеме термошкафа для создания однородного поля температур с максимальной разницей в двух любых точках не более $5 ^\circ\text{C}$. Продувочные окна с задвижками обеспечивают продувку объема воздухом за время не более 15 мин. Дверь со смотровым окном обеспечивает доступ ко всем узлам установки внутри термошкафа и возможность визуального наблюдения за пламенем в реакционном сосуде. Концевой выключатель служит для предотвращения несанкционированного зажигания газовой смеси при открытой двери термошкафа. Конструкция термошкафа обеспечивает его относительную газонепроницаемость для создания необходимых санитарно-гигиенических условий на рабочем месте. Все металлические элементы, расположенные внутри термошкафа, выполнены из коррозионностойкой стали.

2. Реакционный сосуд (реактор) представляет собой цилиндр с внутренним диаметром (300 ± 10) мм, высотой (800 ± 30) мм и толщиной стенки $(2,2 \pm 0,1)$ мм, герметично закрываемый неподвижной верхней и подвижной нижней крышками. Реактор вертикально закреплен внутри термошкафа. Расстояние от нижнего торца реакционного сосуда до нижней стенки термошкафа составляет (140 ± 5) мм. Реакционный сосуд снабжен электродами зажигания, конвективным перемешивателем, огнепреградителем, датчиком температуры, продувочным отверстием, смотровым окном, механизмом управления нижней крышкой. Имеются вводы и выходы газов. Все металлические части реакционного сосуда и его узлов выполнены из коррозионностойкой стали. Реакционный сосуд выдерживает без разрушения и деформаций вакуум до 100 Па, давление до 200 кПа.

3. Электроды служат для зажигания смесей в реакционном сосуде. Они расположены на расстоянии (750 ± 5) мм от верхней крышки. Электроды введены

в реакционный сосуд через герметичный разъем и представляют собой горизонтально расположенную свечу зажигания с искровым промежутком ($2,5 \pm 0,5$) мм. Искровой промежуток находится на осевой линии реакционного сосуда.

4. Конвективные перемешиватели служат для перемешивания смесей в реакционном сосуде и представляют собой петлеобразные электрические нагреватели. Один перемешиватель установлен на расстоянии (35 ± 2) мм ниже электродов зажигания, другой - на расстоянии (90 ± 2) мм от верхней крышки сосуда. Перемешиватели обеспечивают время перемешивания не более 15 мин (время перемешивания задается при помощи реле времени).

5. Огнепреградитель служит для предотвращения выброса пламени из реакционного сосуда. Он установлен в нижней части реакционного сосуда ниже конвективного перемешивателя.

6. Температурный датчик служит для измерения температуры смеси в реакционном сосуде. Датчик введен в сосуд через гермоввод и установлен горизонтально на расстоянии 70 мм над электродами зажигания.

7. Продувочный патрубок диаметром 30 мм, служащий для удаления продуктов горения из сосуда, расположен в верхней крышке и герметично закрыт съёмной заглушкой.

8. Смотровое окно обеспечивает возможность визуального наблюдения за пламенем по всей высоте реакционного сосуда. Окно имеет размеры (720×130) мм и герметично закрыто прижимным фланцем со стеклом толщиной 12 мм.

9. Механизм управления нижней крышкой служит для обеспечения герметичности контакта крышки с сосудом в его закрытом положении и отведения крышки в боковом направлении при открывании сосуда. Механизм состоит из винта, коромысла, системы шестерен и штурвала, с помощью которого вручную открывают крышку. Штурвал выведен за пределы термошкафа. Крышка имеет уплотнительный элемент, а механизм управления – упоры для фиксации в крайних положениях.

10. Вводы и выходы газов служат для подсоединения к реакционному сосуду трубопроводов пневмосистемы.

11. Испаритель служит для обеспечения необходимого давления пара жидких горючих веществ не более 10 МПа, имеет собственный нагреватель для испарения жидкостей. Испаритель изготовлен из коррозионностойкой стали и выдерживает вакуум до 100 Па и давление до 15 МПа.

12. Трубопроводы с арматурой, изготовленные из коррозионностойкой стали, служат для подачи в реакционный сосуд компонентов смеси, вакуумирования реакционного сосуда и испарителя, измерения давления в реакционном сосуде. Все трубопроводы имеют запорные вентили, маховики которых выведены за пределы термощафа; суммарный объем трубопроводов не превышает 1% объема реакционного сосуда.

13. Пневмопульт служит для управления пневмосистемой установки при составлении смесей, имеет ртутный манометр, газовый термометр, маховики запорной арматуры трубопроводов, блок подвода газов к установке. Ртутный манометр служит для измерения давления в реакционном сосуде. Манометр имеет пределы измерения от 0 до 120 кПа и погрешность измерения давления ± 66 Па. На трубопроводе, соединяющем манометр с реакционным сосудом, установлена ртутная ловушка. Газовый термометр служит для измерения температуры в реакционном сосуде. Термометр имеет пределы измерения от 15 до 150 °С и погрешность измерения температуры ± 2 °С. Инерционность термометра не превышает 3 мин. Блок подвода газов к установке имеет присоединительные элементы для подключения трубопроводов от баллонов. Элементы блока выдерживают давление до 0,3 МПа.

14. Вакуум-насос служит для создания необходимого разрежения в реакционном сосуде и пневмосистеме установки; обеспечивает вакуумирование реакционного сосуда и пневмосистемы до 100 Па за время не более 30 мин.

15. Зажигающее устройство - блок искрового зажигания «Искра-2» - служит для формирования искрового разряда в искровом промежутке между электродами реакционного сосуда. Зажигающее устройство обеспечивает энергию зажигания от 0,01 до 200 Дж. Выделяемая энергия искр на электродах измеряется при помощи осциллографа С9-8. При работе на установке необходимо использовать искры с

энергией не менее 30 Дж. Конструкция зажигающего устройства обеспечивает дистанционное зажигание газовых смесей в реакционном сосуде.

16. Электропульт служит для подачи электропитания на все потребители установки, кроме зажигающего устройства.

17. Блок регулирования температуры служит для создания и поддержания заданной температуры термошкафа.

3.2 Разработка негорючих смесей пропана с хладагентами R-23, R-125, R-227ea

Как следует из приведенных в главе 2 результатов расчета механизма деструкции фторированных алканов, они могут оказаться достаточно эффективными средствами подавления горения пропана в воздухе, так как кинетические параметры реакций их (или их производных) с атомарным водородом позволяют этим процессам эффективно конкурировать с основной стадией разветвления реакционных цепей, являющейся лимитирующим процессом при горении пропана [87]:



Действительно, значение предэкспоненциального множителя в выражении для константы скорости реакции (3.1) согласно [124], равно $A_{3,1} = 3,3 \cdot 10^{-10}$, $n_{3,1} = 0$, а энергия активации составляет $E_{a_{3,1}} = 70,34 \text{ кДж/моль}$, в то время как кинетические параметры реакции, например, R-227ea с атомарным водородом имеют вид: $A_{2,30} = 3,63 \cdot 10^{-10}$, $n_{2,30} = 0$, $E_{a_{3,1}} = 57 \text{ кДж/моль}$ [104]. Тогда для случая воздействия R-227ea на бедную смесь пропана с воздухом, содержащую 3% об. R-290 (пропан, C_3H_8), соотношение скоростей реакции при $[R-227ea] = 3\% \text{ об.}$ и температуре 1000 К составит $w_{2,30}/w_{3,1} = 5,4$, то есть реакция (2.30) протекает более чем в 5 раз быстрее процесса (3.1), что безусловно приведет к подавлению горения R-290 в смеси с воздухом и, соответственно, к уменьшению тепловыделения реакции горения R-290.

Существует, однако, противоположно действующий фактор, приводящий к уменьшению ингибирующего воздействия фторированных алканов на горение углеводородов в воздухе – так называемый эффект индуцированного окисления фторированных алканов, описанный в [50] и проявляющийся в дополнительном тепловыделении при горении бедных смесей углеводород/фторированный алкан/воздух вследствие окислительных реакций продуктов превращения фторсодержащего углеводорода, обладающих значительным тепловыделением. Как было показано в главе 2, роль этих реакций в процессе превращения фторированного углеводорода в бедных горючих смесях возрастает, а роль реакций продуктов превращения фторированного агента с атомарным водородом, ответственных за ингибирование основного процесса горения, уменьшается.

Для проверки эффективности ингибирующего воздействия фторированных алканов на горение R-290 в воздухе с целью создания негорючих смесей фторированных алканов с R-290, содержащих максимально возможное количество горючего вещества, на установке «Вариант» была проведена серия экспериментов по определению предельной негорючей смеси фторзамещенного углеводорода (R-23 (трифторметан, CF_3H), R-125 (пентафторэтан, C_2F_5H), R-227ea (гептафторпропан, C_3F_7H)) и R-290 с воздухом. Эксперименты проводились с заранее перемешанными смесями вида пропан/фторзамещенный углеводород/воздух, для которых при атмосферном начальном давлении смеси и начальной температуре 20 °С определялись концентрационные пределы распространения пламени (Рисунок 3.3 – 3.5 [125]).

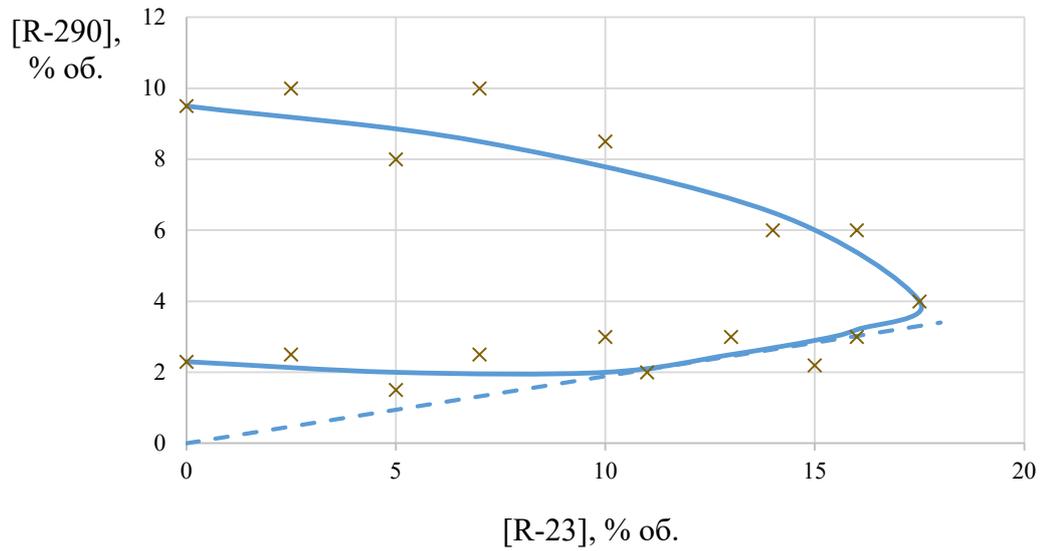


Рисунок 3.3 – Область распространения пламени в смесях R-290/R-23/воздух [125]

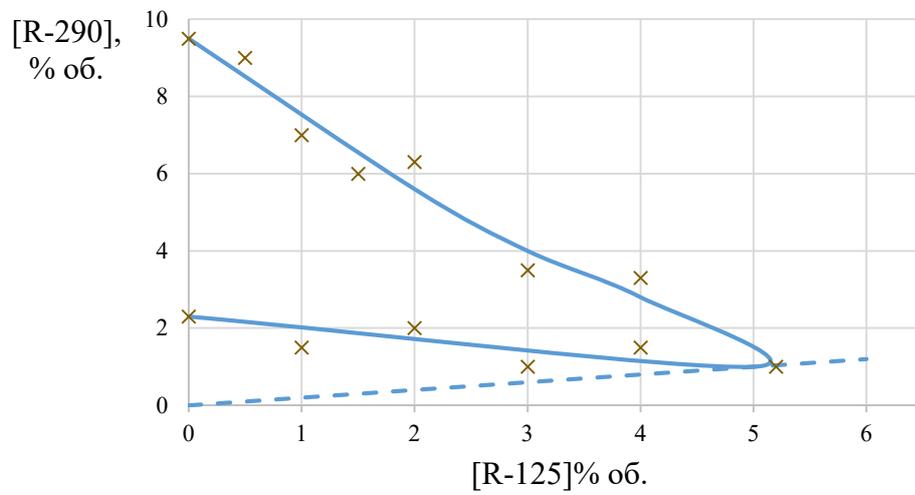


Рисунок 3.4 – Область распространения пламени в смесях R-290/R-125/воздух [125]

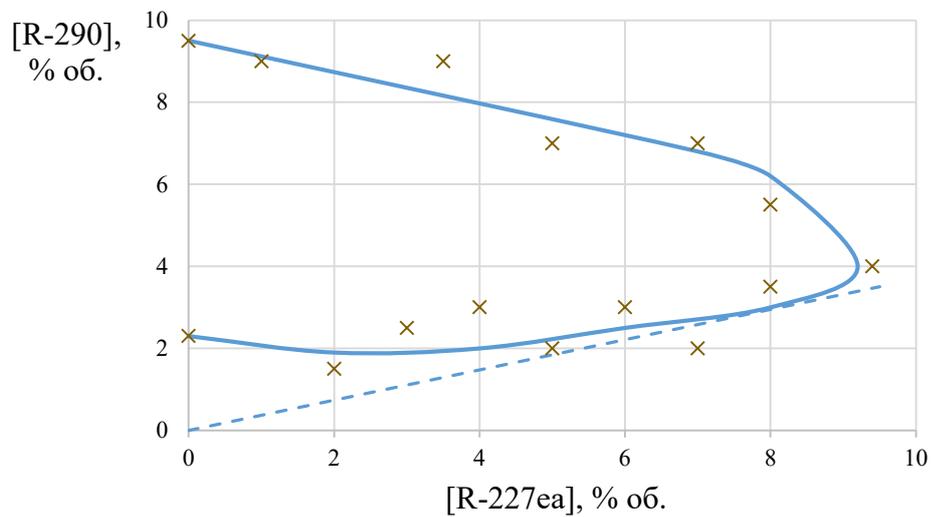


Рисунок 3.5 – Область распространения пламени в смесях R-290/R-227ea/воздух [125]

Предельная по горючести смесь пропан/фторированный углеводород/воздух определялась по точке касания области распространения пламени и прямой, проведенной из начала координат. Получено, что предельная по горючести смесь R-290/R-23 соответствует объемному соотношению компонентов 16/84, или массовому соотношению R-290 – 10,7% масс. / R-23 – 89,3% масс.; смесь R-290/R-125 соответствует объемному соотношению компонентов 16/84, или массовому соотношению: R-290 – 6,5% масс. / R-125 – 93,5% масс.; смесь R-290/R-227ea соответствует объемному соотношению компонентов 27/73, или массовому соотношению R-290 – 8,7% масс. / R-227ea – 91,3% масс. [125]. Исходя из полученных данных, можно заключить, что в дорогостоящем фторсодержащем хладагенте, обладающим большим потенциалом глобального потепления, можно заменить 6 – 10% массы рабочего вещества на дешевый и короткоживущий в атмосфере незамещенный углеводород без потери термодинамической эффективности хладагента. Из представленных на рисунках 3.3 – 3.5 данных следует также, что добавление фторированного углеводорода в пропановоздушную смесь вследствие эффекта индуцированного окисления хладона приводит к снижению нижнего концентрационного предела распространения пламени смеси пропан/воздух. Вследствие этого доля фторсодержащего соединения в предельной негорючей смеси с пропаном оказывается меньше, чем она была бы, если бы нижний концентрационный предел распространения пропановоздушного пламени в присутствии фторированной добавки не изменялся бы.

3.3 Определение показателей пожаровзрывоопасности хладагента R-365mfc

Как уже отмечалось, показатели пожаровзрывоопасности R-365mfc (пентафторбутана, $C_4F_5H_5$) неизвестны. В настоящей работе на установке «Вариант» были проведены эксперименты по определению концентрационных пределов распространения пламени смеси R-365mfc/воздух, максимального

давления взрыва ΔP_{\max} и максимальной скорости нарастания давления взрыва $(dP/dt)_{\max}$ этой смеси при атмосферном начальном давлении.

Как следует из представленных в таблице 3.1 данных, концентрационные пределы распространения пламени в смеси R-365mfc/воздух составляют 9,5 – 17,5% об. [126].

Таблица 3.1 – Определение концентрационных пределов распространения пламени в смеси R-365mfc/воздух [126]

№ п/п	R-365mfc, % об.	Воздух, % об.	Результат
1	8,0	92,0	Смесь не горит
2	9,0	91,0	Смесь не горит
3	10,0	90,0	Смесь горит
4	12,0	88,0	Смесь горит
5	13,0	87,0	Смесь горит
6	14,0	86,0	Смесь горит
7	15,0	85,0	Смесь горит
8	16,0	84,0	Смесь горит
9	17,0	83,0	Смесь горит
10	18,0	82,0	Смесь не горит

Зависимости ΔP_{\max} и $(dP/dt)_{\max}$ (Рисунок 3.6, 3.7) показаны от концентрации R-365mfc в смеси с воздухом, из которых следует, что максимальное давление взрыва составляет 280 кПа, а максимальная скорость нарастания давления взрыва – 20,5 кПа/с [127].

Вид кривых достаточно необычен – наблюдаются два выраженных максимума, меньший из которых, по-видимому, связан с тем, что при содержании R-365mfc в смеси более 14% об. тепловыделение, связанное с деструкцией фторсодержащих радикалов, образующихся при превращении R-365mfc в пламени, начинает играть определяющую роль в процессе его горения.

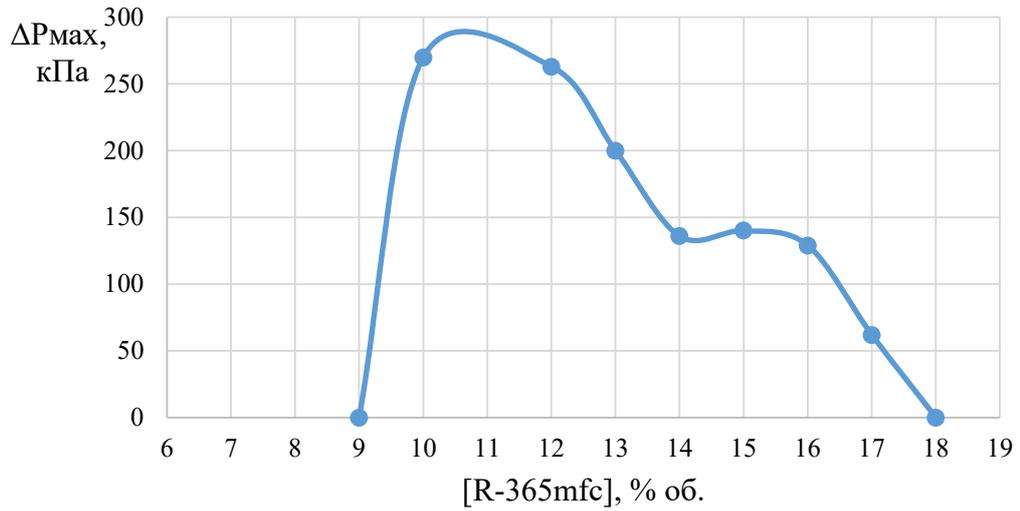


Рисунок 3.6 – Зависимость максимального давления взрыва смеси R-365mfc с воздухом от концентрации R-365mfc в смеси [127]

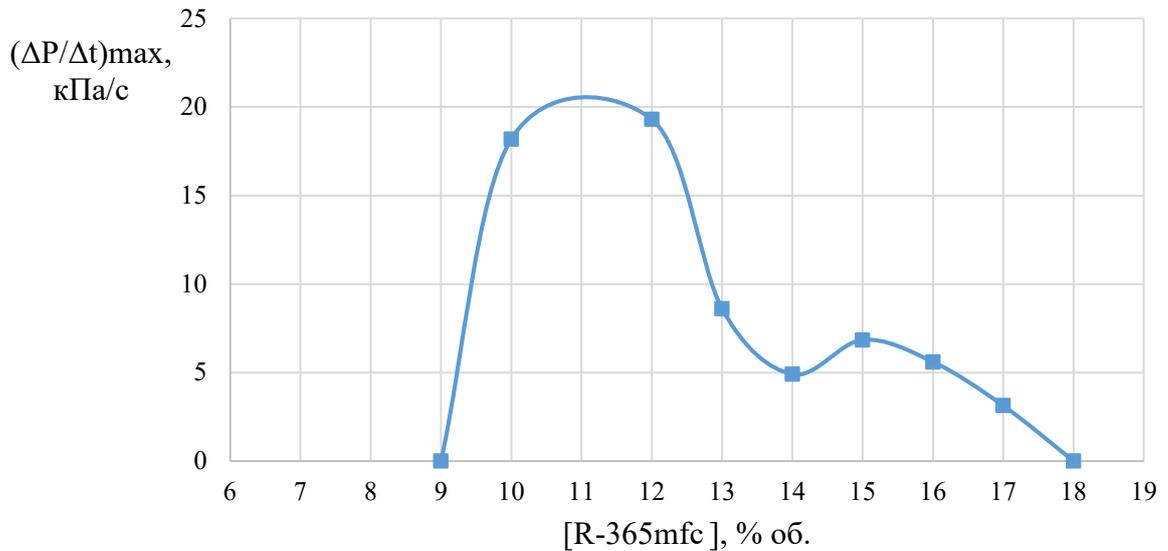


Рисунок 3.7 – Зависимость скорости нарастания давления взрыва смеси R-365mfc с воздухом от концентрации R-365mfc в смеси [127]

Максимальное давление взрыва, согласно [128, 129], рассчитывается по формуле:

$$P_{\max} = \frac{P_n \cdot T_{ад} \cdot \sum m_{jk}}{T_n \cdot \sum m_{jn}}, \quad (3.2)$$

где P_n – начальное давление, кПа;

$T_{ад}$ – адиабатическая температура горения стехиометрической смеси с воздухом

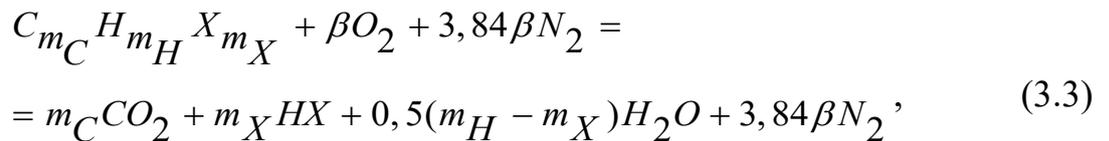
при постоянном объеме;

T_n – температура исходной смеси;

$\sum m_{jk}$ – сумма числа молей конечных продуктов горения;

$\sum m_{jn}$ – сумма числа молей газообразных исходных веществ.

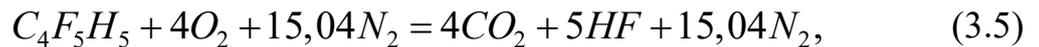
Значения $\sum m_{jn}$ и $\sum m_{jk}$ определяются по уравнению записанной в общем виде химической реакции горения для горючего, состоящего из атомов С, Н, Х (Х – атом галогена):



коэффициент β определяется по формуле:

$$\beta = m_C + 0,25(m_H - m_X). \quad (3.4)$$

Тогда для R-365mfc получаем, что $\beta=4$ и уравнение химической реакции его горения в воздухе имеет вид:



$$\sum m_{jn} = 20,04 \text{ моль}, \quad \sum m_{jk} = 24,04 \text{ моль}.$$

Из формулы (3.2) получаем, что адиабатическая температура горения $T_{ад} = 1162 \text{ К}$.

Исходя из значения $T_{ад}$, максимальная нормальная скорость горения S_u для стехиометрической смеси R-365mfc/воздух при постоянном объеме составляет $S_u = 2,8 \text{ см/с}$, то есть пламя распространяется по смеси с крайне низкой скоростью.

Согласно [128, 129], удельная теплота сгорания вещества находится по формуле:

$$H_c^0 = \Delta H_f^0 + m_C H_{C(\text{графит})}^0 + 0,5 m_H H_{H_2}^0 + 0,5 m_X H_{X_2}^0, \quad (3.6)$$

где ΔH_f^0 – стандартная теплота образования горючего вещества, вычисляемая по формуле:

$$\Delta H_f^0 = \sum_j \Delta(\Delta H_f^0)_j n_j, \quad (3.7)$$

где n_j – число связей j -го типа в молекуле соединения;

$\Delta(\Delta H_f^o)_j$ – аддитивный вклад связи j -го типа в энтальпию образования химического соединения при температуре $T = 298$ К, определяемый по таблице 23 [128].

Отсюда находим, что для R-365mfc стандартная теплота образования $\Delta H_f^o = -1022,44$ кДж/моль, а теплота сгорания R-365mfc равна $H_c^o = 1989,62$ кДж/моль, или 13,53 кДж/г.

Таким образом, исходя из значений максимальной нормальной скорости и удельной теплоты сгорания, R-365mfc как хладагент согласно стандарту [34] относится к классу A2L [127].

3.4 Разработка негорючих смесей R-365mfc с хладагентами C₆F₁₂(a) и ФК-5-1-12

В разделе 3.3 было показано, что R-365mfc (пентафторбутан, C₄F₅H₅), хотя и способен к самостоятельному горению в воздухе, горит крайне медленно и тепловыделение процесса невелико. В связи с этим можно ожидать, что добавление к нему тяжелого вещества с высокой теплоемкостью может оказать сильное подавляющее воздействие на процесс его горения, особенно если это вещество, помимо высокой теплоемкости, способно химически ингибировать процесс горения за счет взаимодействия с активными центрами, ответственными за его протекание.

Поскольку в настоящей работе решается задача уменьшения объемов использования парниковых газов в холодильной технике, рассмотрим в качестве перспективных добавок к R-365mfc предложенных в работе [130] перспективных огнетушащих агентов с коротким временем жизни в атмосфере, перфтор-2-метилпентена-2 ((CF₃)₂C=CF₂CF₃), перфторизогексен с активной двойной связью, в работе применяется обозначение C₆F₁₂(a)), а также известного ГОТВ Novoc-1230 (C₆F₁₂O, перфторэтил-изопропилкетон, ФК 5-1-12). Основная цель –

получение негорючих смесей R-365mfc с этими веществами с минимальным содержанием R-365mfc в ней.

В главе 2 было показано, что для полностью фторированных углеводородных соединений, в том числе для их активных форм, например, радикалов с числом атомов углерода более двух, при деструкции в пламени существенны процессы теплового распада с образованием легких радикалов CF_3 и CF_2 , которые и играют решающую роль в ингибировании процессов газофазного горения через их взаимодействие с атомарным водородом. Аналогичный вывод делается и в работе [131], причем в этой работе было показано, что процесс теплового распада с образованием оказывающих на процесс горения фторсодержащих радикалов очень важен для $C_6F_{12}(a)$, и является безусловно определяющим для превращения в пламени ФК-5-1-12, а для $C_6F_{12}(a)$ важную роль также играют реакции исходного вещества с активными центрами, определяющими протекание процесса горения; кроме того, $C_6F_{12}(a)$ способен регенерировать в пламени. При этом температура деструкции для $C_6F_{12}(a)$ составляет $350\text{ }^\circ\text{C}$ [132, 133], для фторированного кетона ФК-5-1-12 $500\text{ }^\circ\text{C}$ [133, 134], то есть прочность рассматриваемых соединений увеличивается в ряду $C_6F_{12}(a) < \text{ФК-5-1-12}$.

Как следует из представленных на рисунке 3.8 [127] данных, минимальная флегматизирующая концентрация $C_6F_{12}(a)$ по отношению к горению R-365mfc в воздухе составляет 5% об. Соответственно, предельная негорючая смесь R-365mfc с $C_6F_{12}(a)$ имеет соотношение компонентов R-365mfc – 54,2% масс./ $C_6F_{12}(a)$ – 45,8% масс., то есть, создав негорючую смесь, можно заменить почти половину массы R-365mfc, являющегося парниковым газом, на короткоживущий агент [127].

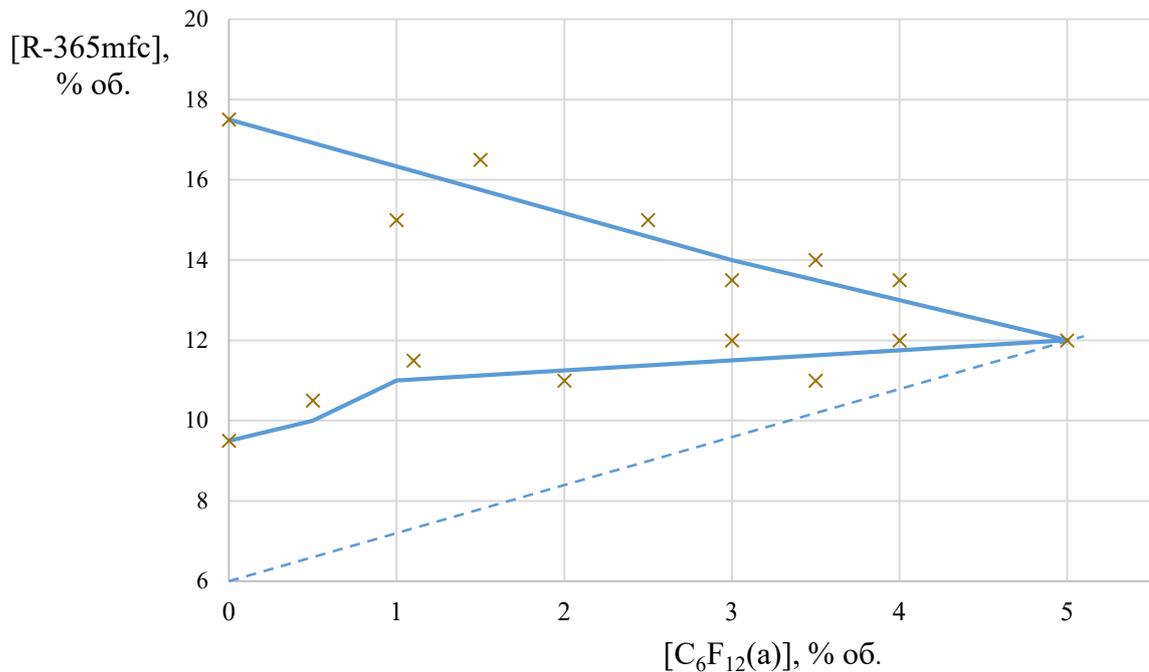


Рисунок 3.8 – Область распространения пламени в смесях R-365mfc/C₆F₁₂(a)/воздух [127]

На рисунках 3.9 и 3.10 приведены зависимости ΔP_{\max} и $(dP/dt)_{\max}$ от изменения содержания C₆F₁₂(a) в смеси с R-365mfc и воздухом при [R-365mfc]=12% и 14% об. соответственно. Из представленных на рисунке 3.7 данных [127] следует, что при небольших концентрациях (до 2 % об.) C₆F₁₂(a) оказывает только ингибирующее воздействие на процесс горения R-365mfc; при больших концентрациях добавки становится заметно тепловыделение, сопровождающее деструкцию C₆F₁₂(a) в пламени и уменьшающее эффективность процессов химического ингибирования горения за счет повышения температуры во фронте пламени. Необходимо также отметить, что введение в смесь R-365mfc добавки C₆F₁₂(a) также увеличивает скорость тепловыделения (Рисунок 3.10 [127]).

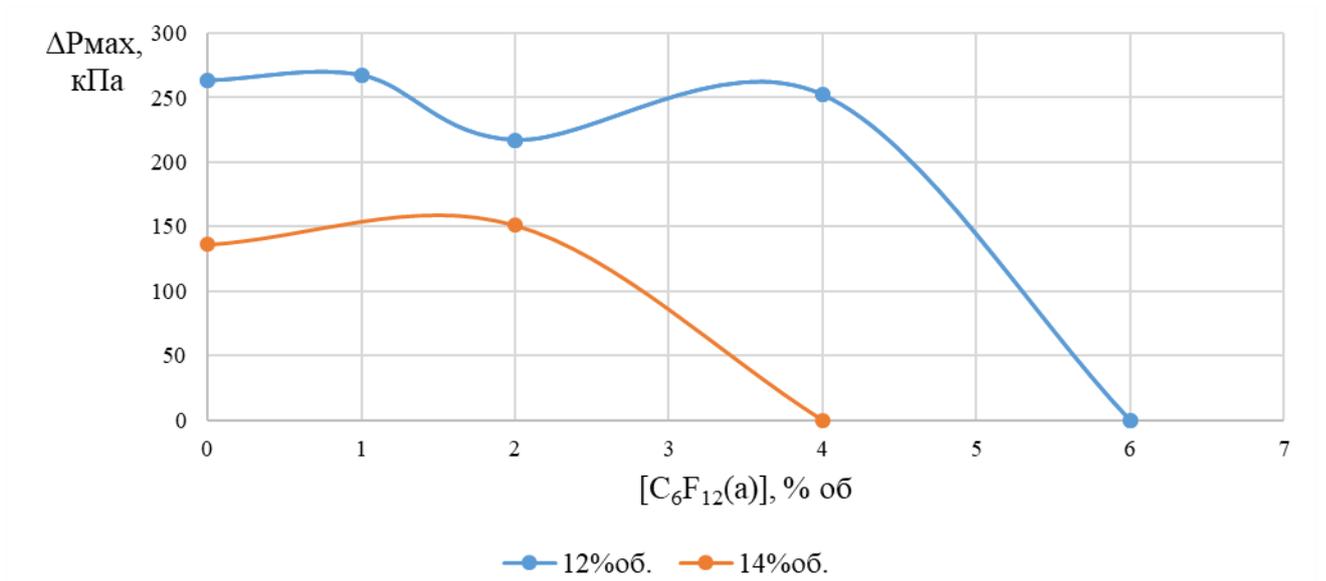


Рисунок 3.9 – Зависимость максимального давления взрыва смеси R-365mfc/C₆F₁₂(a)/воздух от концентрации C₆F₁₂(a) при [R-365mfc] = 12% и 14% об. [127]

В целом аналогичная картина наблюдается при горении смеси пентафторбутана с C₆F₁₂(a) и воздухом при [R-365mfc]=14% об., показанная на рисунке 3.9 и 3.10, однако влияние тепловыделения, сопровождающее термодеструкцию C₆F₁₂(a), становится существенным и при концентрации R-365mfc менее 2% об. [127].

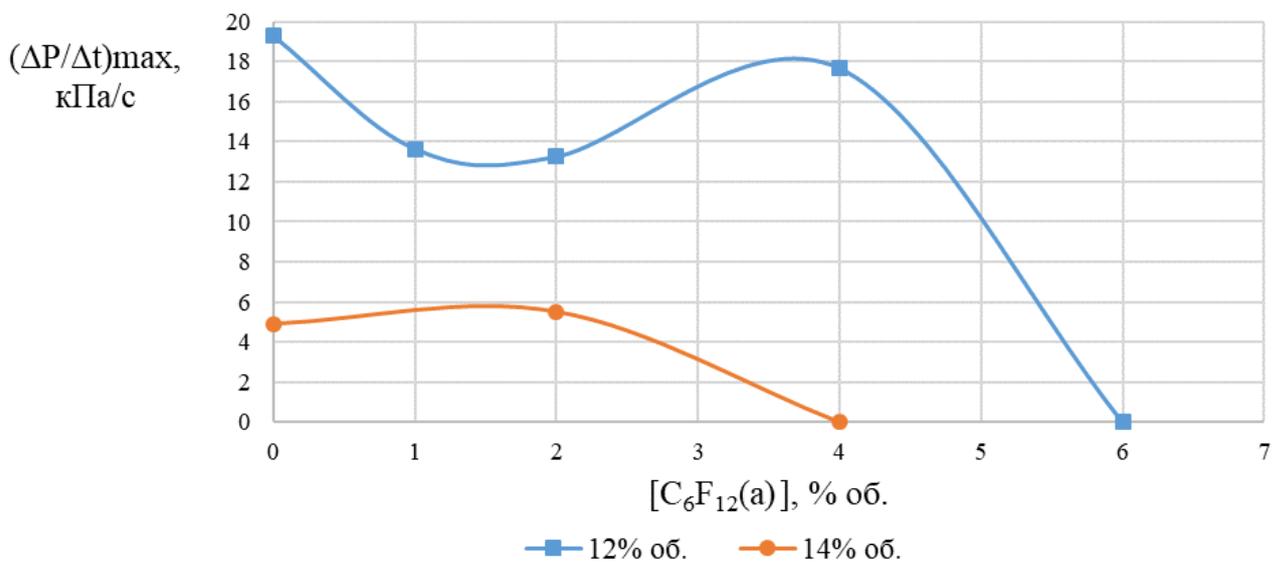


Рисунок 3.10 – Зависимость скорости нарастания давления взрыва смеси R-365mfc/C₆F₁₂(a)/воздух от концентрации C₆F₁₂(a) при [R-365mfc] = 12% и 14% об. [127]

Как следует из представленных на рисунке 3.11 [127] данных, минимальная флегматизирующая концентрация ФК-5-1-12 по отношению к горению R-365mfc в воздухе составляет 0,5% об. Соответственно, предельная негорючая смесь R-365mfc с ФК-5-1-12 имеет соотношение компонентов R-365mfc – 90,4% масс. / ФК-5-1-12 – 9,6% масс. [127].

Если сравнить результаты определения концентрационных пределов смесей R-365mfc с соединениями $C_6F_{12}(a)$ и ФК-5-1-12, представленные на рисунках 3.8 и 3.11, видно, что полученные результаты несколько парадоксальны: химически менее активный ФК-5-1-12 оказался самой эффективной добавкой, подавляющей горение R-365mfc.

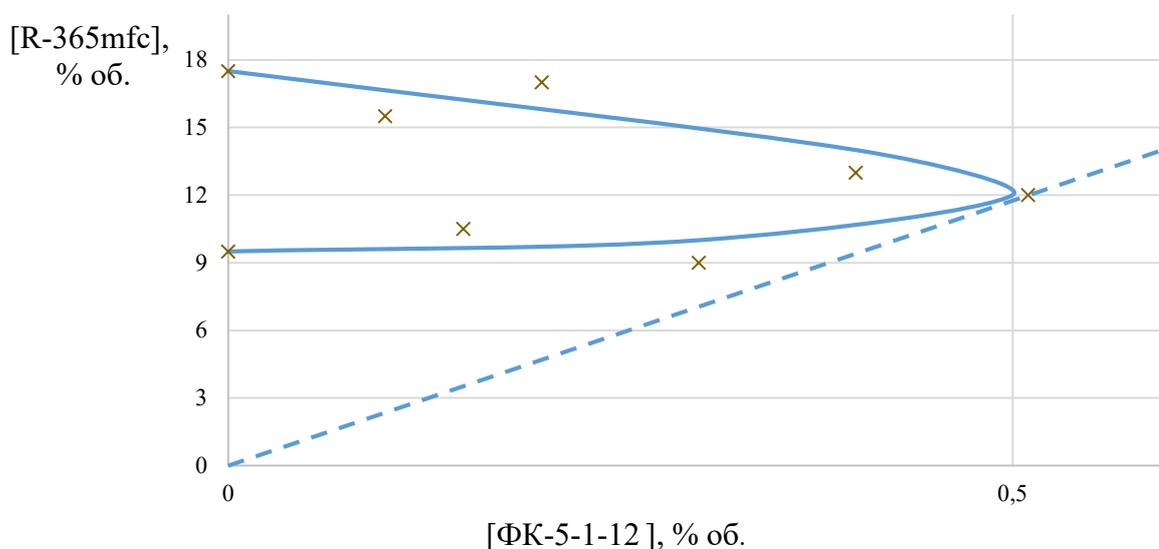


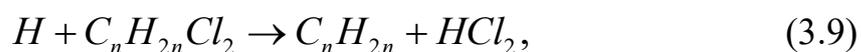
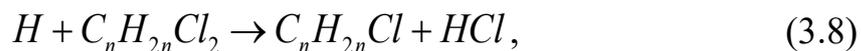
Рисунок 3.11 – Область распространения пламени смеси R-365mfc/ФК-5-1-12/воздух [127]

По-видимому, это связано со следующими обстоятельствами: ФК-5-1-12 разрушается в пламени смеси R-365mfc с воздухом, образуя оказывающие ингибирующее воздействие на процесс горения фторсодержащие радикалы, но этот процесс значительно медленнее, чем термодеструкция в пламени $C_6F_{12}(a)$; соответственно, при распаде ФК-5-1-12 значительно ниже и скорость тепловыделения, которое оказывает значительно меньшее промотирующее воздействие.

3.5 Разработка негорючих смесей дихлоридов R-30 и R-150 с R-290 и хладагентами R-125, R-227ea

Как уже отмечалось в главе 1, R-30 (дихлорметан, CH_2Cl_2) и R-150 (1,2-дихлорэтан, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) являются горючими веществами, их концентрационные пределы в воздухе составляют 14,0 – 19,0% об. для R-30 и 6,2 – 16,0% об. для R-150 [62]. При этом установлено [62], что размер сосуда, в котором проводится определение концентрационных пределов распространения пламени этих веществ, играет определяющую роль. В частности, согласно данным [62], R-30 вообще не имеет концентрационных пределов распространения пламени в смеси с воздухом, если объем сферического сосуда равен 12 дм^3 . Поэтому эксперименты по созданию негорючих смесей на основе R-30 и R-150 проводились на установке «Предел-2».

Горение частично хлорированных углеводородов в целом протекает аналогично горению незамещенных углеводородов, но при этом реализуется самоингибирование процесса горения за счет реакций типа:



где n – число атомов углерода в молекуле.

Для R-30 кинетические параметры реакции (3.11) имеют вид: $A_{3,8} = 3,7 \cdot 10^{-12}$, $n_{3,8} = 1,79$, $E_{a3,8} = 24,62 \text{ кДж/моль}$, [135]; а для R-150 $A_{3,9} = 1,45 \cdot 10^{-10}$, $n_{3,9} = 0$, $E_{a3,9} = 35,67 \text{ кДж/моль}$ [135]. При сравнении скоростей реакций (3.8) и лимитирующей процесс горения реакции (3.1) для дихлорметана при содержании последнего в смеси с воздухом выше его нижнего концентрационного предела (например, при $[\text{R-30}] = 15\%$ об.) и температуре $T=1000 \text{ К}$ получаем, что $w_{3,8}/w_{3,1} = 19,3$. Аналогично для R-150 при его концентрации в смеси с воздухом выше нижнего концентрационного предела (например, при $[\text{R-150}] = 7\%$ об.) и температуре $T = 1000 \text{ К}$ получаем, что

$w_{3,9}/w_{3,1} = 9,9$. Таким образом, оба рассматриваемых дихлорида оказывают сильное ингибирующее действие на процессы горения, в том числе самих этих веществ в воздухе, причем R-30 значительно эффективнее как ингибитор, чем R-150.

Тогда, исходя из установленного механизма превращения фторированных углеводородов в пламени, можно ожидать, что соединения класса ГФУ, в частности R-125, (пентафторэтана, C_2F_5H) и R-227ea (гептафторпропана, C_3F_7H), будут эффективны при подавлении горения R-30 и R-150 в воздухе.

Как следует из представленных на рисунках 3.12 – 3.15 экспериментальных результатов, эффективность хладагентов R-125 и R-227ea по отношению к процессу горения R-30 и R-150 в воздухе выше, чем по отношению к горению R-290 [136].

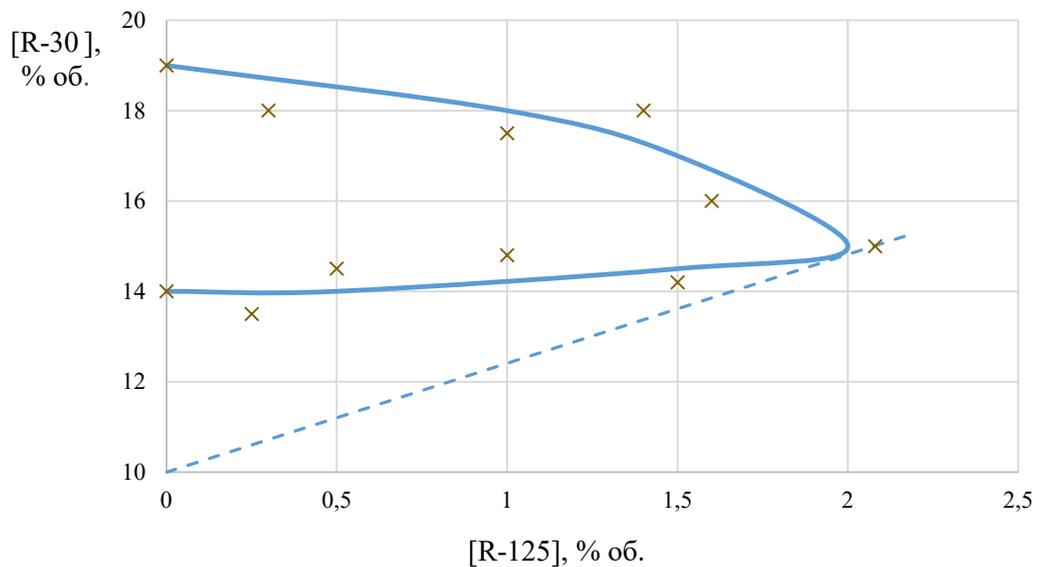


Рисунок 3.12 – Область распространения пламени смеси R-30/R-125/воздух [136]

Как следует из представленных на рисунке 3.12 результатов, минимальная флегматизирующая концентрация R-125 для горения R-30 в воздухе составляет 2% об., а предельная по горючести смесь имеет состав R-30 – 84,1% масс./R-125 – 15,9% масс., то есть, создав негорючую смесь, можно уменьшить содержание парниковой компоненты на 84,1% по массе.

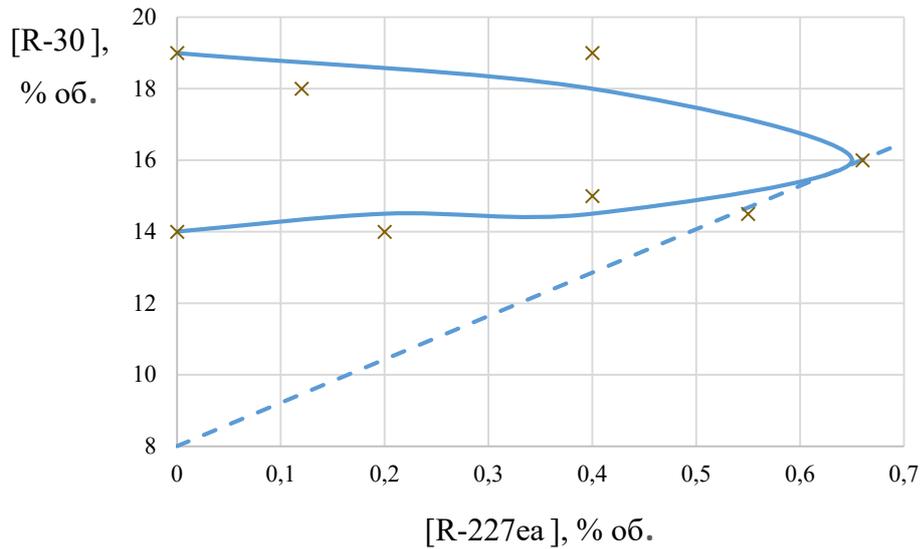


Рисунок 3.13 – Область распространения пламени смеси R-30/R-227ea/воздух [136]

Для хладагента R-227ea результаты оказываются еще лучше (рисунок 3.13): при его минимальной флегматизирующей концентрации по отношению к горению R-30 всего 0,6% об. предельная негорючая смесь имеет состав R-30 – 93,0% масс./R-227ea – 7,0% масс. [136].

Аналогичные результаты получаются и для смесей R-150 с R-125 и 227ea, хотя доля компоненты, являющейся парниковым газом в предельной негорючей смеси оказывается больше, чем для смесей с R-30 (Рисунки 3.14, 3.15): предельные негорючие смеси имеют состав R-150 – 59,1% масс./R-125 – 40,9% масс. и R-150 – 33,8% масс./R-227ea – 66,2% масс. [136].

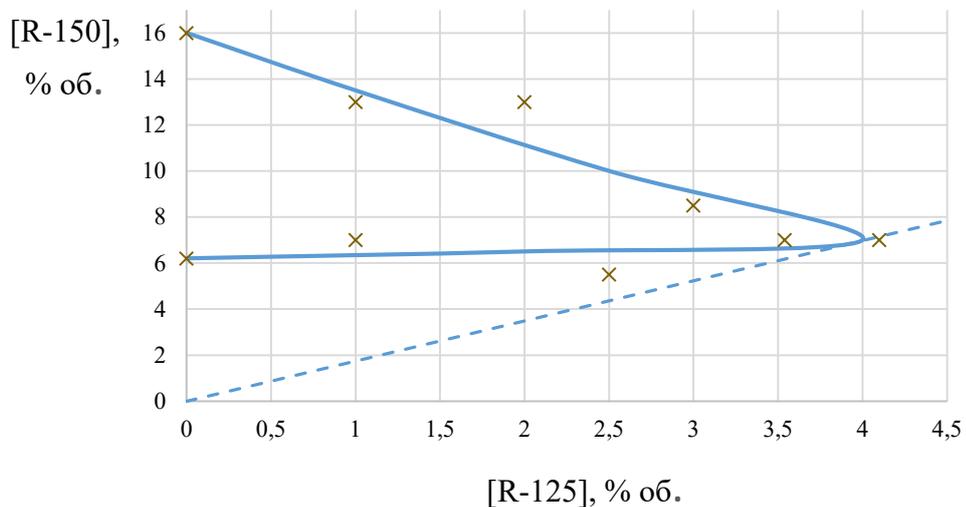


Рисунок 3.14 – Область распространения пламени смеси R-150/R-125/воздух [136]

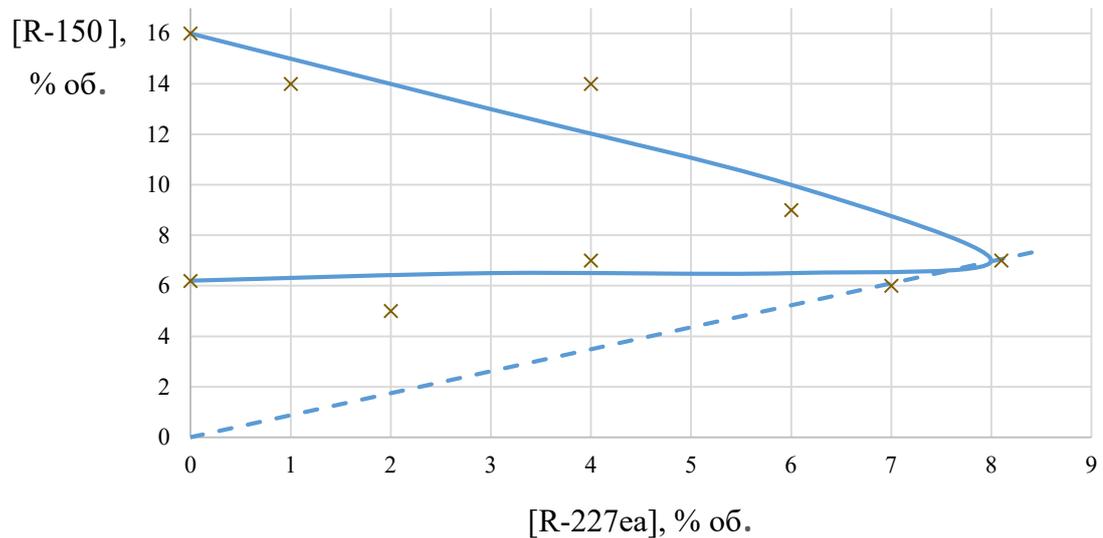


Рисунок 3.15 – Область распространения пламени смеси R-150/R-227ea/воздух [136]

Поскольку реакция (3.1) играет определяющую роль в процессе горения пропана в воздухе, можно ожидать, что R-30, будучи эффективным ингибитором реакции (3.1), будет оказывать сильное подавляющее воздействие на горение R-290 (пропана). Для оценки влияния R-30 на горение смеси R-290 с воздухом при атмосферном начальном давлении были проведены эксперименты на установке «Предел-2», результаты которых представлены на рисунке 3.16. Из них следует, что добавление R-30 приводит к существенному сужению области распространения пламени как со стороны богатых смесей (здесь эффект наиболее сильный, отклонение от пунктирной прямой, соответствующей выполнению правила Ле Шателье и отражающей отсутствие взаимного влияния компонентов реагирующей смеси друг на друга, доходит до 15% по вертикали), так и со стороны бедных смесей. Таким образом, экспериментальные результаты доказывают эффективность R-30 как средства ингибирования горения R-290 в воздухе.

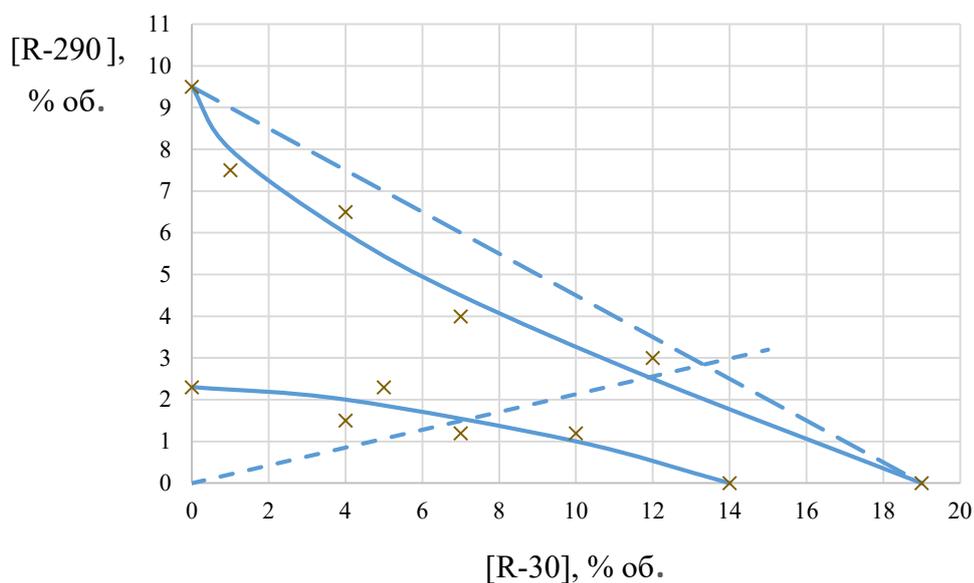


Рисунок 3.16 – Область распространения пламени смеси R-290/R-30/воздух [136]

Полученные результаты открывают интересную возможность увеличения доли короткоживущих компонентов в создаваемых негорючих смесевых хладагентах, содержащих парниковые газы, путем создания тройных смесей. Поскольку R-30 эффективно ингибирует горение R-290, можно ожидать, что подавление горения такой смеси фторированным алканом, например, хладагентом R-125, будет существенно облегчено, что должно проявиться в снижении его минимальной флегматизирующей концентрации по сравнению со значением этого параметра при подавлении хладагентом R-125 горения чистого R-290.

Для проверки этого прогноза была создана смесь R-290 и R-30, состав которой соответствует точкам пересечения проведенной из начала координат прямой с линиями, ограничивающими область распространения пламени смеси R-290/R-30/воздух (Рисунок 3.16). Прямая была проведена таким образом, чтобы она пересекала область распространения пламени в самом узком ее месте, тогда концентрационные пределы распространения пламени смеси R-290 с R-30 в воздухе будут наиболее узкими. Точкам пересечения прямой с областью распространения пламени на рисунке 3.16 соответствует смесь состава R-290 – 9,7% масс. / R-30 – 90,3% масс., концентрационные пределы распространения пламени которой в воздухе составляют 8,5% об. – 14,5% об. [136].

Как следует из полученных на установке «Предел-2» данных по определению области распространения пламени смеси (R-290 – 9,7% масс. / R-30 – 90,3% масс.) с R-125 и воздухом, показанных на рисунке 3.17, минимальная флегматизирующая концентрация R-125 по отношению к горению смеси пропана с R-30 указанного состава равна 3% об., что в 1,73 раза меньше минимальной флегматизирующей концентрации R-125 по отношению к горению R-290 с воздухом, равной 5,2% об. (Рисунок 3.4 [136]).

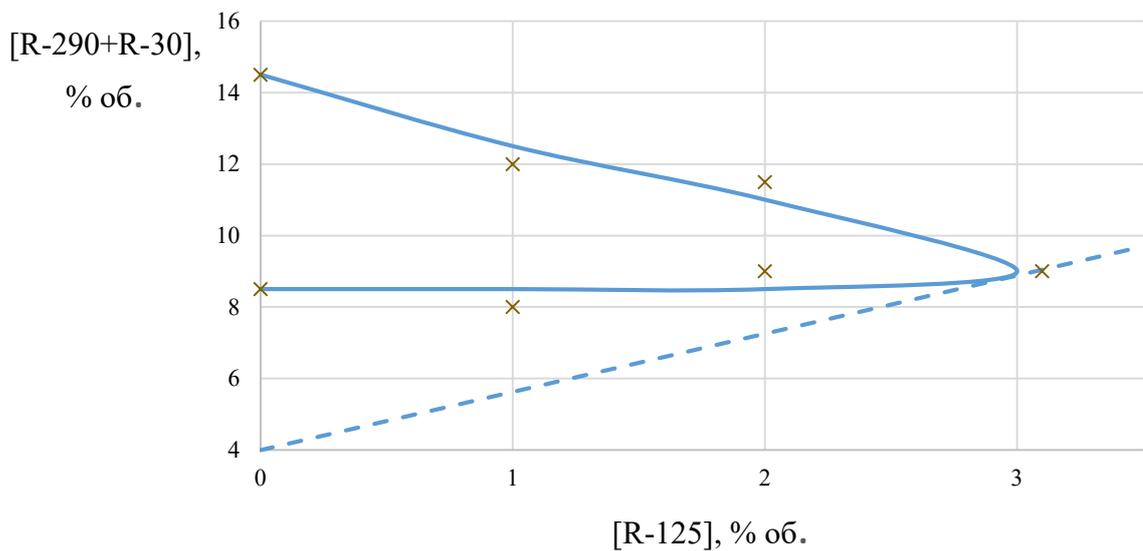


Рисунок 3.17 – Область распространения пламени смеси (R-290 – 9,7% масс. / R-30 – 90,3% масс.)/R-125/воздух [136]

Таким образом, экспериментальные результаты показывают, что подавление горения R-290 хладагентом R-125 в присутствии сильного ингибитора горения R-290 – R-30 осуществляется значительно легче, чем подавление горения чистого R-290. Предельная негорючая смесь трех компонентов имеет состав R-290 – 3,53% масс. / R-30 – 63,42% масс. / R-125 – 33,05% масс., что значительно лучше, чем для смеси R-290 с R-125, предельная негорючая смесь которых имеет состав R-290 – 6,5% масс. / R-125 – 93,5% масс. (Раздел 3.2): содержание компоненты, являющейся парниковым газом (R-125) за счет создания тройной смеси можно снизить почти в 3 раза.

Однако если сравнить полученные для предельной негорючей смеси R-290/R-30/R-125 результаты с данными для предельной негорючей смеси

R-30/R-125, очевидно, что доля парниковой компоненты в тройной смеси выше, чем в двойной. Отсюда можно сделать вывод, что создание тройных смесей рассмотренного выше состава целесообразно только в случае, когда это необходимо с точки зрения оптимизации энергетической эффективности хладагента.

3.6 Разработка негорючих смесей R-1234yf с хладагентом R-227ea

Как было показано в разделе 2.5, R-1234yf (тетрафторпропен, $C_3F_4H_2$) быстро деструктурирует в пламени, основных стадий всего две: сначала происходит тепловой распад R-1234yf с образованием дифторэтилена и радикала CF_2 и, как и для прочих процессов термодеструкции, большим тепловыделением; затем $C_2F_2H_2$ окисляется до COF_2 с образованием углеводородных радикалов CH_2 , CH_3 , также способных к дальнейшему окислению; окислительные процессы, как и все процессы этого типа, сопровождаются существенным тепловыделением.

Возможности для ингибирования процесса горения, протекающего по подобной схеме, весьма ограничены. Наиболее рациональным выглядит выбор ингибитора, способного эффективно конкурировать с радикалами CH_2 , CH_3 в процессах окисления, то есть в реакциях взаимодействия с атомарным кислородом и гидроксильным радикалом. Подавление реакций окисления углеводородных радикалов приведет к значительному сокращению их вклада в тепловыделение реакции горения. Снижение за счет этого температуры во фронте пламени приведет к замедлению теплового распада исходного вещества во фронте пламени, и, соответственно, к сокращению его тепловыделения и еще большему снижению температуры в зоне горения.

Поскольку начальной стадией превращения R-1234yf является реакция теплового распада, лучшие результаты в подавлении его горения покажет тот ингибитор, который наряду с высокой эффективностью взаимодействия с O и OH обладает большей теплоемкостью.

Рассмотрим в качестве такого ингибитора хладагент R-227ea. Результаты выполненных на установке «Предел-2» экспериментов по оценке их воздействия на горение смеси R-1234yf с воздухом при атмосферном начальном давлении приведены на рисунке 3.18.

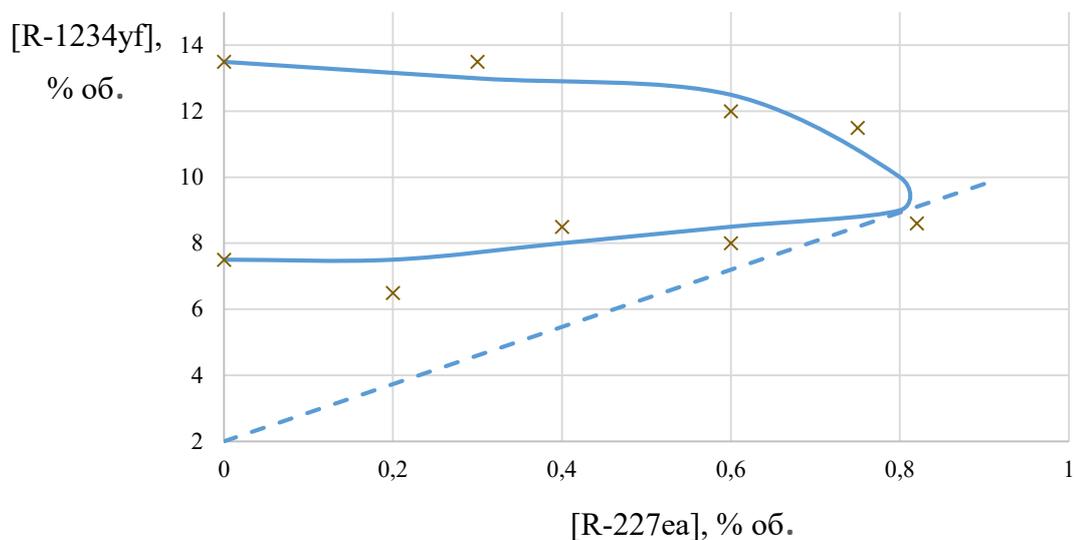


Рисунок 3.18 – Область распространения пламени смеси R-1234yf/R-227ea/воздух

Из представленных данных видно, что ингибитор R-227ea достаточно эффективен в подавлении горения R-1234yf, значения его минимальной флегматизирующей концентрации невелики и составляют всего 0,8% об. это связано скорее всего с тем, что R-227ea обладает большой теплоемкостью и значительным молекулярным весом. Важно отметить, что в присутствии фторированных алканов более чувствительный к понижению температуры нижний концентрационный предел распространения пламени смеси R-1234yf с воздухом повышается, что является косвенным свидетельством эффективного торможения теплового распада R-1234yf.

Пределные негорючие смеси хладона R-227ea с R-1234yf имеют состав R-1234yf – 88,2% масс./R-227ea – 11,7% масс. соответственно [137], то есть доля короткоживущего компонента в негорючем смесевом хладагенте оказывается достаточно велика.

3.7 Определение показателей пожаровзрывоопасности хладагента R-1243

Как уже отмечалось, показатели пожаровзрывоопасности R-1243 (трифторпропена, $C_3F_3H_3$) неизвестны. В настоящей работе на установке «Вариант» были проведены эксперименты по определению концентрационных пределов распространения пламени смеси R-1243/воздух, максимального давления взрыва ΔP_{\max} и максимальной скорости нарастания давления взрыва $(dP/dt)_{\max}$ этой смеси при атмосферном начальном давлении.

Как следует из представленных в таблице 3.2 данных, концентрационные пределы распространения пламени в смеси R-1243/воздух составляют 2,5% об. – 14,5% об. [138].

Таблица 3.2 – Определение концентрационных пределов распространения пламени в смеси R-1243 / воздух [138]

№ п/п	R-1243, % об.	Воздух, % об.	Результат
1	2,0	98,0	Смесь не горит
2	3,0	97,0	Смесь горит
3	6,0	94,0	Смесь горит
4	9,0	91,0	Смесь горит
5	10,0	90,0	Смесь горит
6	11,0	89,0	Смесь горит
7	14,0	86,0	Смесь горит
8	15,0	85,0	Смесь не горит

На рисунке 3.19, 3.20 показаны зависимости ΔP_{\max} и $(dP/dt)_{\max}$ от концентрации R-1243 в смеси с воздухом, из которых следует, что максимальное давление взрыва смеси R-1243 с воздухом составляет 712 кПа, а максимальная скорость нарастания давления взрыва – 98,0 кПа/с [138].

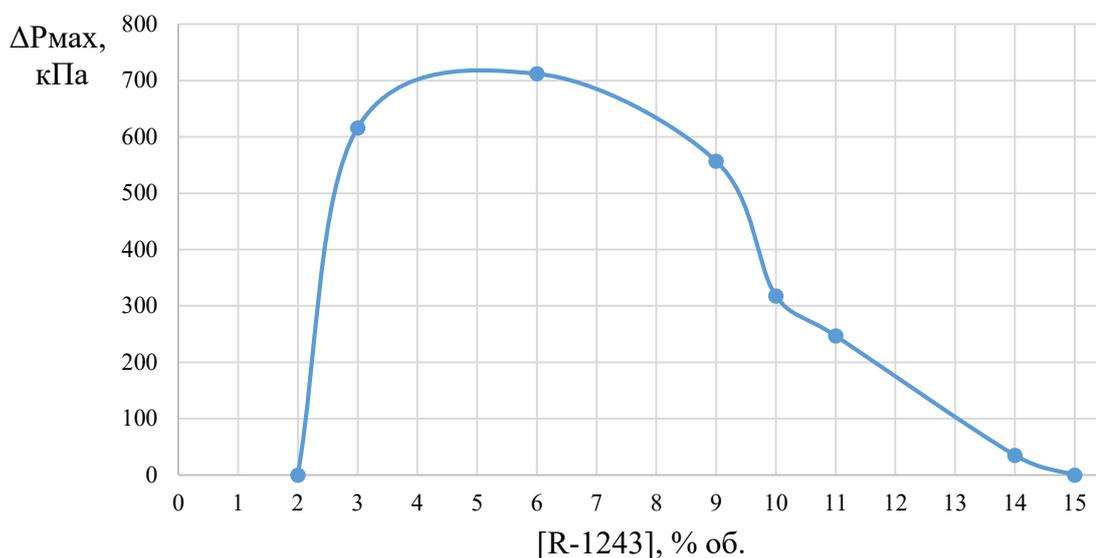


Рисунок 3.19 – Зависимость максимального давления взрыва смеси R-1243/воздух от концентрации R-1243 в % об. [138]

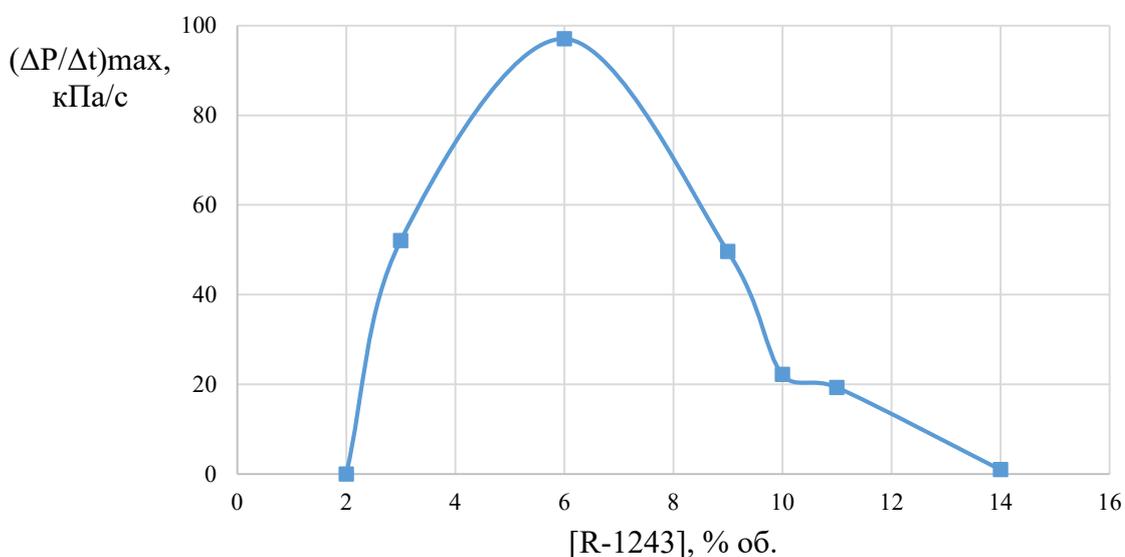
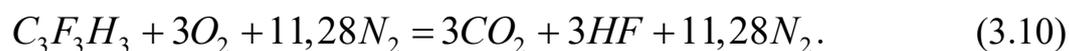


Рисунок 3.20 – Зависимость скорости нарастания давления взрыва смеси R-1243/воздух от концентрации R-1243 в % об. [138]

Проведем расчет адиабатической температуры горения R-1243. По формуле (3.4) получаем, что для R-1243 $\beta=3$ и, согласно (3.3), уравнение химической реакции его горения в воздухе имеет вид:



Тогда $\sum m_{jn} = 15,28$ моль, $\sum m_{jk} = 17,28$ моль. Подставив полученные

$\sum m_{jn}$ и $\sum m_{jk}$, экспериментально полученную величину максимального давления взрыва для R-1243 $P_{\max} = 813 \text{ кПа}$, а также значения $P_n = 101 \text{ кПа}$, $T_{ad} = 293 \text{ К}$ в формулу (3.2), получим, что адиабатическая температура горения стехиометрической смеси R-1243 с воздухом при постоянном объеме $T_{ad} = 2089 \text{ К}$.

Исходя из значения T_{ad} получаем, что для горения R-1243 в смеси с воздухом при атмосферном начальном давлении величина $S_u = 21,8 \text{ см/с}$, то есть пламя распространяется по смеси с достаточно высокой скоростью, лишь вдвое ниже нормальной скорости распространения пламени по углеводородовоздушным смесям.

По формулам (3.6), (3.7) получаем, что для R-1243 стандартная теплота образования $\Delta H_f^\circ = -399,2 \text{ кДж/моль}$, а его теплота сгорания равна $H_c^\circ = 1644,55 \text{ кДж/моль}$, или $17,13 \text{ кДж/г}$.

Таким образом, исходя из значений максимальной нормальной скорости и удельной теплоты сгорания, R-1243 как хладагент согласно стандарту [34] относится к классу A2 [138].

3.8 Разработка негорючих смесей R-1243 с хладагентами C₆F₁₂(ц), ФК-5-1-12 и иодидами

Поскольку молекула R-1243 (трифторпропена, C₃F₃H₃) по своей структуре идентична молекуле R-1234yf (тетрафторпропена, C₃F₄H₃), а ее состав отличается незначительно (на 1 атом фтора меньше, чем в молекуле R-1234yf), можно полагать, что описанный в разделе 3.4 механизм превращения в пламени R-1234yf для R-1243 аналогичен (это подтверждается также результатами работы [116, 117]), и выводы об особенностях ингибирования горения, сделанные в разделе 3.6 для R-1234yf, будут справедливы и для R-1243, в частности, вывод о том, что лучшие

результаты в подавлении горения R-1243 должен показать тот ингибитор, который, помимо способности эффективно конкурировать в реакциях с O и OH с углеводородными радикалами CH_2 и CH_3 , обладает большей теплоемкостью.

Сравним с точки зрения флегматизирующей эффективности два вещества, обладающие схожими свойствами: перфтор-1,2-диметилциклобутан ($\text{C}_6\text{F}_{12}(\text{ц})$) и Noves-1230 (перфторэтил-изопропилкетон, $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}$, ФК-5-1-12). Все экспериментальные данные получены на установке «Вариант» при начальном давлении исследуемых смесей, равном атмосферному.

Как следует из представленных на рисунке 3.21 результатов определения концентрационных пределов распространения пламени смеси R-1243/ $\text{C}_6\text{F}_{12}(\text{ц})$ /воздух, $\text{C}_6\text{F}_{12}(\text{ц})$ является высокоэффективным средством подавления R-1243 в воздухе (значение минимальной флегматизирующей концентрации: 4,0 – 4,2% об.), при этом добавление $\text{C}_6\text{F}_{12}(\text{ц})$ в смесь существенно повышает ее нижний концентрационный предел. Предельная негорючая смесь R-1243 и $\text{C}_6\text{F}_{12}(\text{ц})$ имеет состав R-1243 – 39% масс./ $\text{C}_6\text{F}_{12}(\text{ц})$ – 61% масс. [139].

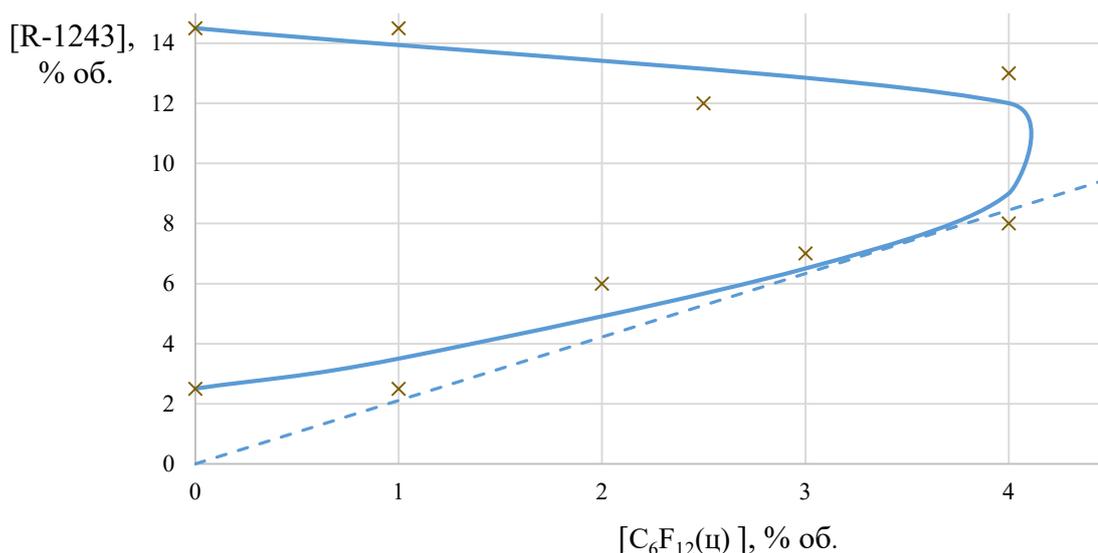


Рисунок 3.21 – Область распространения пламени смеси R-1243/ $\text{C}_6\text{F}_{12}(\text{ц})$ /воздух [139]

Из представленных на рисунках 3.22 – 3.23 данных [139] следует, что наличие $\text{C}_6\text{F}_{12}(\text{ц})$ в смеси не дает видимого дополнительного тепловыделения и не приводит к его ускорению при горении смеси.

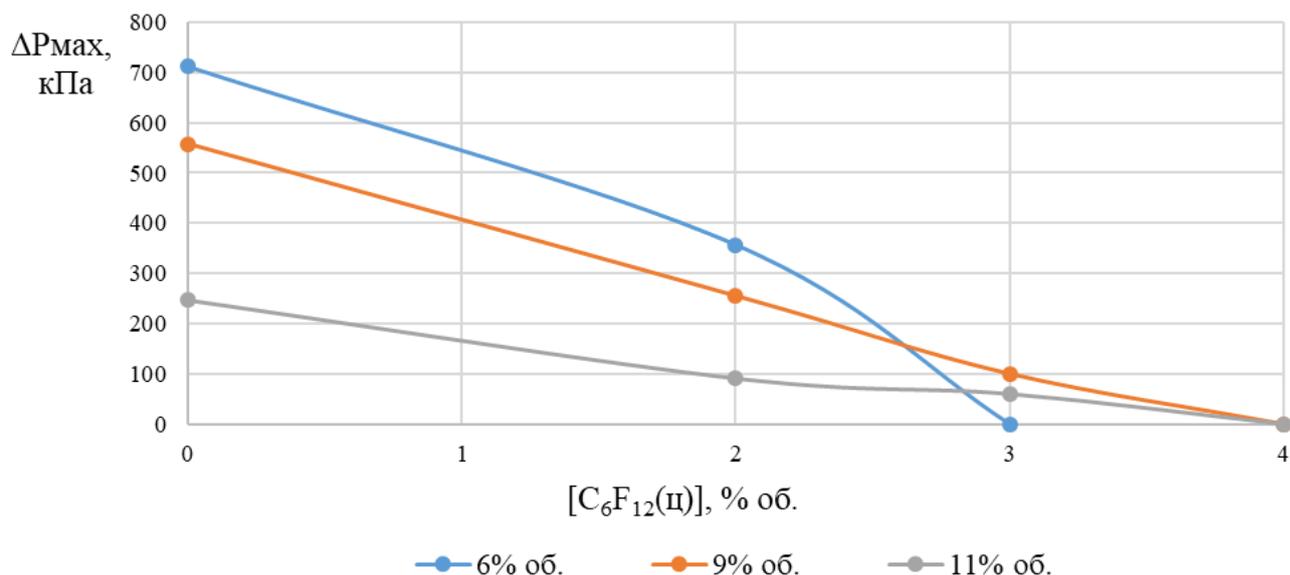


Рисунок 3.22 – Зависимость максимального давления взрыва смеси R-1243/C₆F₁₂(II)/воздух от концентрации C₆F₁₂(II) при 6%, 9% и 11% об. R-1243 [139]

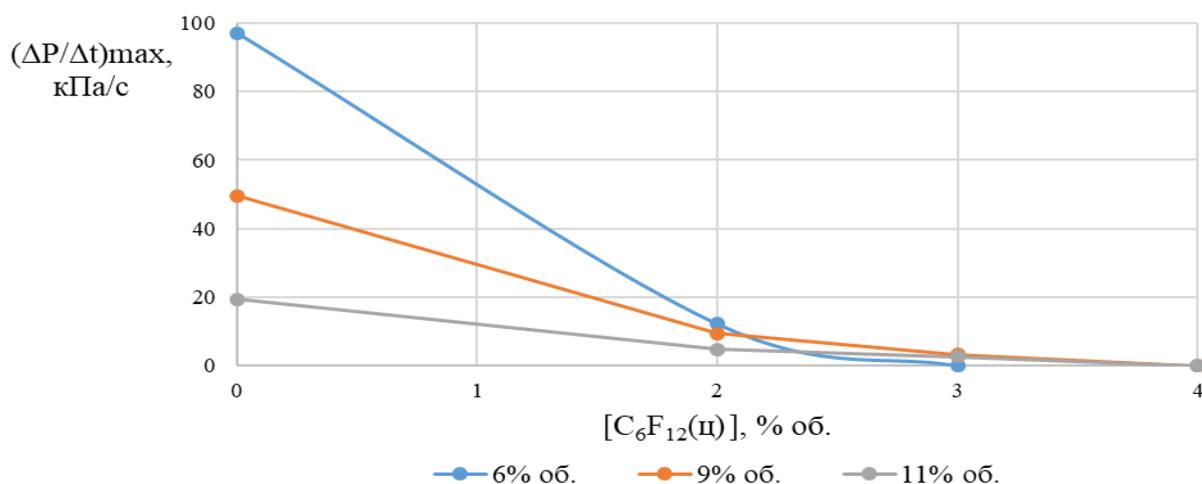


Рисунок 3.23 – Зависимость скорости нарастания давления взрыва смеси R-1243/C₆F₁₂(II)/воздух от концентрации C₆F₁₂(II) при 6%, 9% и 11% об. R-1243 [139]

Из рисунка 3.24 [140] легко видеть, что ФК-5-1-12 по своей флегматизирующей эффективности по отношению к горению R-1243 в смеси с воздухом соответственно своей термической стойкости ниже, чем у C₆F₁₂(II) (минимальная флегматизирующая концентрация 5,0 – 5,2% об.). Предельная негорючая смесь R-1243/ФК-5-1-12/воздух имеет состав: R-1243 – 26,7% масс./ФК-5-1-12 – 73,3% масс. [140].

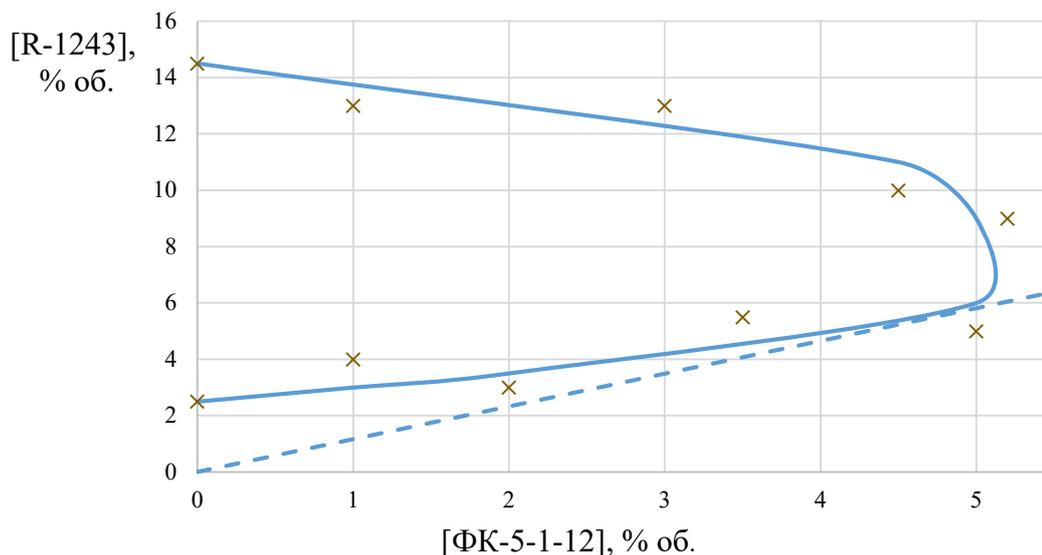


Рисунок 3.24 – Область распространения пламени смеси R-1243/ФК-5-1-12/воздух [140]

Следует отметить, что для ФК-5-1-12, его наличие в бедной (6% об. R-1243) смеси приводит к некоторому дополнительному тепловыделению при горении смеси (Рисунок 3.25), в то время как в оклостехиометрической (9% об. R-1243) и богатой (11% об. R-1243) смесях дополнительное тепловыделение, вызываемое присутствием фторированного кетона, отсутствует.

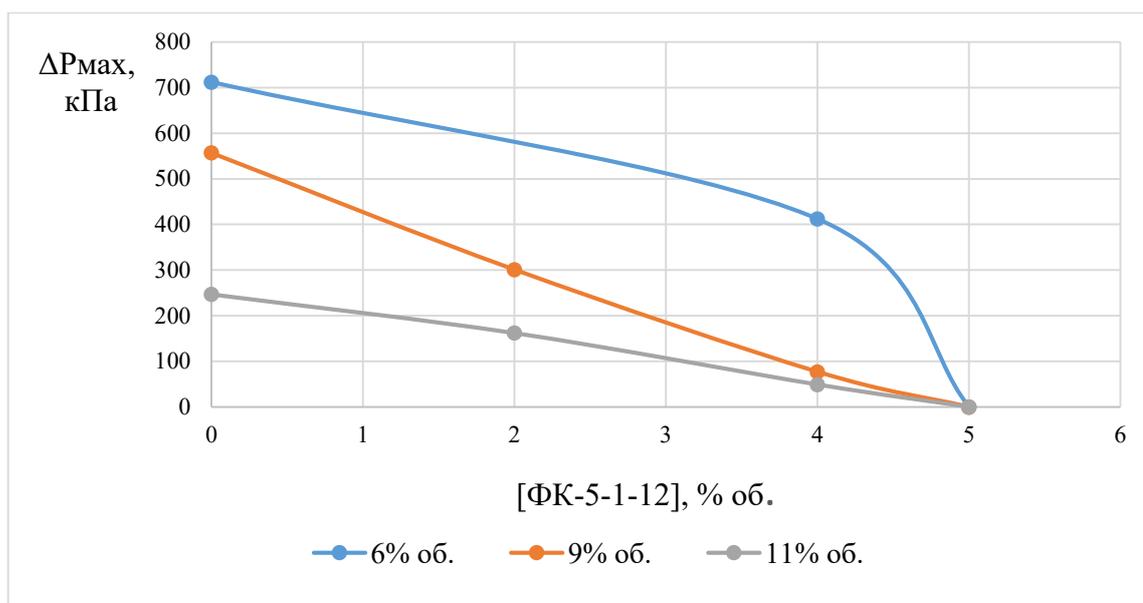


Рисунок 3.25 – Зависимость максимального давления взрыва смеси R-1243/ФК-5-1-12/воздух от концентрации ФК-5-1-12 при 6%, 9% и 11% об. R-1243 [140]

На рисунке 3.26 представлены результаты экспериментального определения

области распространения пламени смеси с воздухом R-1243 и еще одной тяжелой добавки – гептафторйодпропана (C_3F_7I , хладон 217I1). Этот продукт используется в качестве газового огнетушащего вещества и обладает исключительно высокой ингибирующей эффективностью по отношению к процессам газофазного горения, значительно превосходящей выше рассмотренные добавки $C_6F_{12}(ц)$, а также ФК-5-1-12 [130, 131, 141]. Как следует из данных рисунка 3.26 [142], C_3F_7I оказывается самым эффективным ингибитором горения R-1243 из всех рассмотренных в настоящем разделе добавок: его минимальная флегматизирующая концентрация по отношению к горению смеси R-1243 составляет всего 3,0 – 3,2% об., предельная по горючести смесь гептафторйодпропана с R-1243 имеет состав R-1243 – 39,3% масс./ C_3F_7I – 60,7% масс. [142].

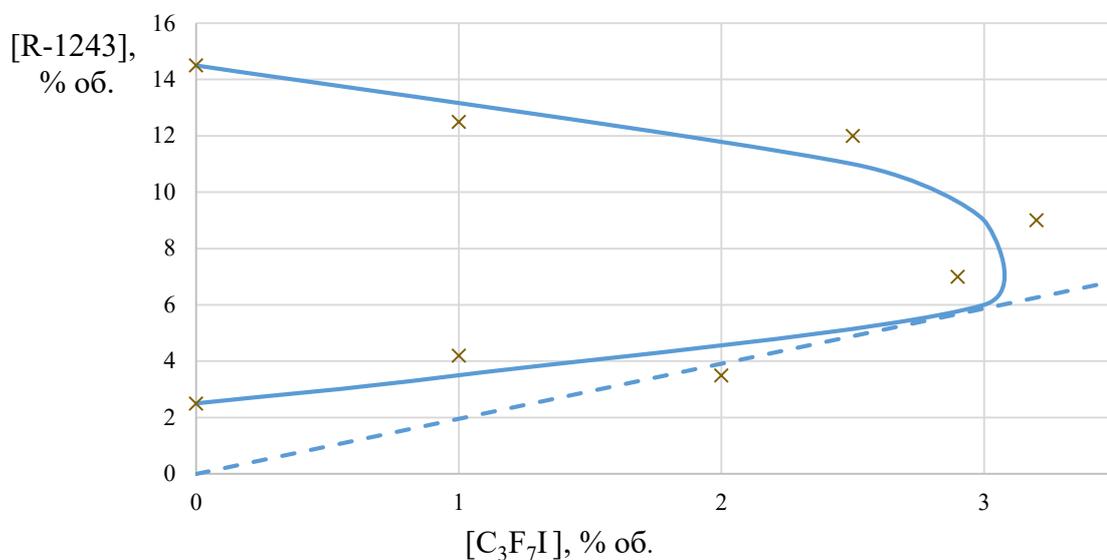


Рисунок 3.26 – Область распространения пламени смеси R-1243/ C_3F_7I /воздух [142]

Из представленных на рисунке 3.27 [142] данных следует, что наличие C_3F_7I в смеси не дает видимого дополнительного тепловыделения при горении смеси.

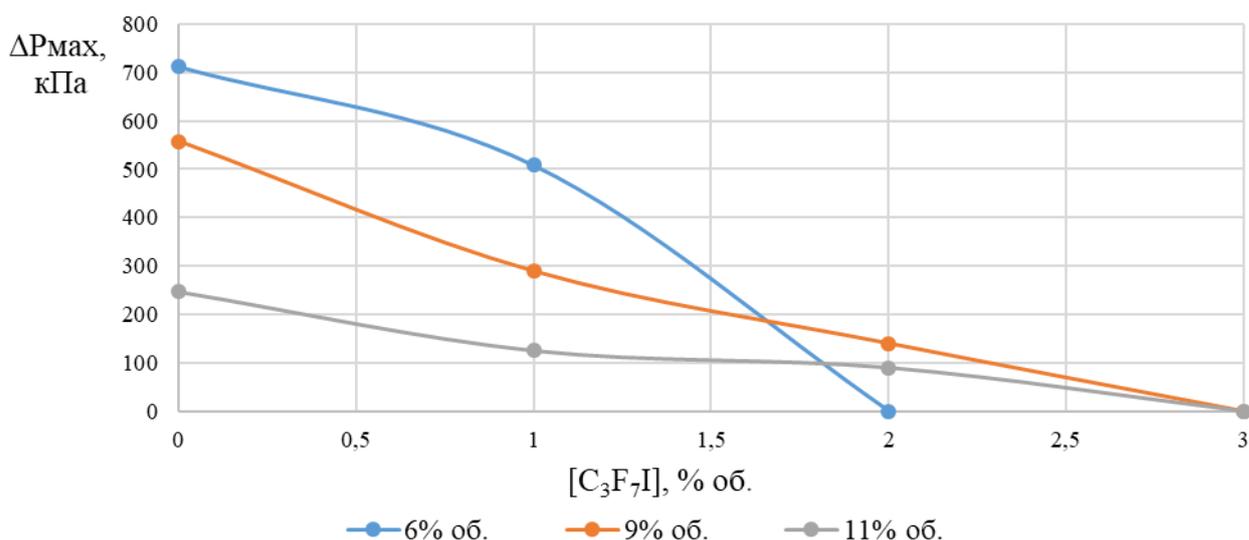


Рисунок 3.27 – Зависимость максимального давления взрыва смеси R-1243/C₃F₇I/воздух от концентрации C₃F₇I при 6%, 9% и 11% об. R-1243 [142]

В результате проведенных экспериментов получено, что все трое приведенных вещества являются эффективными ингибиторами для R-1243, однако, стоит отметить, что наличие молекулы йода в C₃F₇I, повышает его токсичность перед другими веществами, используемых в качестве ингибиторов.

Выводы по третьей главе

1. Определены предельные негорючие смеси фторзамещенного углеводорода (R-23 (трифторметана), R-125 (пентафторэтана), R-227ea (гептафторпропана)) с R-290 (пропаном) и с воздухом.

2. Получено, что в дорогостоящем фторсодержащем хладагенте, обладающим большим потенциалом глобального потепления, можно заменить 6-10% массы рабочего вещества на дешевый и короткоживущий в атмосфере незамещенный углеводород без потери термодинамической эффективности хладагента.

3. Определены показатели пожаровзрывоопасности R-365mfc (пентафторбутан) и показано, что он как хладагент относится к классу опасности

A2L.

4. Добавление к R-365mfc тяжелого вещества с высокой теплоемкостью оказывает сильное подавляющее воздействие на процесс его горения, особенно, если это вещество, помимо высокой теплоемкости, способно химически ингибировать процесс горения за счет взаимодействия с активными центрами, ответственными за его протекание.

5. Эффективность ингибирования горения R-365mfc $C_6F_{12}(a)$ и ФК-5-12 определяется особенностями их термодеструкции в пламени.

6. R-30 (дихлорметан) и R-150 (1,2-дихлорэтан) оказывают сильное ингибирующее действие на процессы горения, в том числе самих этих веществ в воздухе, причем R-30 значительно эффективнее как ингибитор, чем R-150.

7. Создавая негорючие смеси являющихся парниковыми газами R-125 и R-227ea с дихлоридами можно уменьшить содержание парниковой компоненты в смесевом хладагенте на 93% по массе, что является наилучшим результатом, полученным в данной работе.

8. Эффективность R-125 и R-227ea по отношению к процессу горения R-30 и R-150 в воздухе выше, чем по отношению к горению пропана.

9. Создание предельных негорючих смесей вида R-290/R-30/R-125 целесообразно только в случае, когда это необходимо с точки зрения оптимизации энергетической эффективности хладагента.

10. Добавление к R-365mfc короткоживущего вещества, не обладающего большой теплоемкостью, но являющегося высокоэффективным ингибитором процесса горения R-365mfc за счет взаимодействия с активными центрами, ответственными за его протекание, позволяет создавать негорючие смеси, в которых более 16% массы парникового газа можно заменить короткоживущим агентом.

11. R-227ea эффективен при подавлении горения R-1234yf (тетрафторпропена) в воздухе, получено, что, создавая негорючую смесь его с R-1234yf, можно уменьшить содержание парниковой компоненты в смесевом хладагенте на 88% по массе.

12. Определены показатели пожаровзрывоопасности R-1243 (трифторпропена) и показано, что он как хладагент относится к классу A2.

13. Как и для R-1234yf, для R-1243 экспериментально подтвержден вывод о том, что лучшие результаты в подавлении горения R-1243 показывает тот ингибитор, который, помимо способности эффективно конкурировать в реакциях с O и OH с углеводородными радикалами CH_2 и CH_3 , обладает большей теплоемкостью.

14. $\text{C}_6\text{F}_{12}(\text{ц})$, ФК-5-12 и $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ эффективны при подавлении горения R-1243 в воздухе.

15. Получен широкий спектр негорючих смесевых хладагентов, обладающих коротким временем жизни в атмосфере и позволяющих за счет варьирования состава подбирать наиболее эффективный хладагент для его применения на объектах энергетики.

16. Благодаря разработке негорючих смесевых хладагентов появляется возможность не допустить повышение категории по пожарной и взрывопожарной опасности помещений объектов энергетического комплекса, где расположено холодильное оборудование.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Парокомпрессионные холодильные установки, охлаждающие воздух, поступающий в ГТУ, используют пожароопасные и трудногорючие хладагенты, что увеличивает пожарную опасность на объектах энергетики. Трудногорючие вещества могут образовывать взрывоопасные смеси с воздухом в широком диапазоне условий (начальная концентрация, давление, температура, источник возгорания (открытое углеводородное пламя, горячая поверхность)), даже будучи частью негорючей смеси, тем самым знание пределов воспламеняемости и скоростей горения недостаточно для обеспечения пожарной безопасности хладагентов.

2. В результате расчета времени жизни в атмосфере показано, что R-30 и R-150 являются быстроразрушающимися в тропосфере (время жизни не превышает 181 дня), таким образом их возможно применять для создания пожаробезопасных смесевых хладагентов.

3. Разработана схема механизма деструкции фторированных алканов в пропановом пламени, которая позволила установить ответственные реакции за процесс ингибирования пропана в кислороде и целенаправленно подбирать ингибитор горения горючему хладагенту.

4. Определены концентрационные пределы распространения пламени и класс опасности горючих хладагентов R-365mfc и R-1243.

5. Разработан широкий спектр пожаробезопасных смесевых хладагентов с возможностью замены до 93% парникового агента, для применения их на объектах энергетики. Разработка пожаробезопасных смесевых хладагентов позволяет снизить пожарную опасность технологического холодильного оборудования и, по сравнению с горючими хладагентами, приведет к снижению категории по пожарной и взрывопожарной опасности помещений, где установлено холодильное оборудование, тем самым, уменьшая затраты, на обеспечение пожаро-и взрывобезопасности объектов энергетического комплекса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Монреальский Протокол по веществам, разрушающим озоновый слой Земли // ozone.unep.org. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://ozone.unep.org/montreal-protocol-substances-deplete-ozone-layer/32506> (дата обращения: 03.11.2020).
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) // ozone.unep.org. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ozone.unep.org/treaties/montreal-protocol/amendments/kigali-amendment-2016-amendment-montreal-protocol-agreed>. (дата обращения: 18.11.2020).
3. Азатян, В.В. Исследование влияния ингибитора АКМ-2 на характеристики горения аммиака в замкнутом сосуде / В.В. Азатян, Ю.Н. Шебеко, С.Н. Копылов, Д.Ю. Шебеко // Пожаровзрывобезопасность. – 2000. – Т. 9. – № 4. – С. 9 – 12.
4. Бабурин, А.В. Параметры взрывного горения пропан-бутановых смесей в окислительной среде кислорода и диоксида углерода / А.В. Бабурин, И.Р. Бегишев // Технологии техносферной безопасности. – 2014. – № 3(55). – 5 с.
5. Ларин, И.К. Химическая физика озонового слоя – М.: ГЕОС, 2013. – 159 с.
6. Максимов, Б.Н. Промышленные фторорганические продукты / Б.Н. Максимов, В.Г. Барабанов, И.Л. Серушкин и др. // СПб: Химия, 1996. – 544 с.
7. Lavelle, J. What You Should Know About Refrigerant Safety / J. Lavelle // RSES Journal. – 2001. – 20 p. <http://refrigerants.com/pdf/Refrigerant%20Safety.pdf> (дата обращения: 18.11.2020).
8. Needham, C.D. Combustion and flammability chemistry for the refrigerant HFO-1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropene) / C.D. Needham, Ph.R. Westmoreland // Combustion and Flame – 2017. – V. 184, pp. 176 – 185.
9. Руководство по Монреальскому Протоколу по веществам, разрушающим озоновый слой // ozone.unep.org. [Электронный ресурс]. – Режим доступа:

http://ozone.unep.org/ru/руководство_по-монреальскому-протоколу-по-веществам-разрушающим-озоновый-слой/39314. (дата обращения: 03.11.2020).

10. Венская конвенция // ozone.unep.org. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://ozone.unep.org/vienna-convention-protection-ozone-layer/46092>. (дата обращения: 03.11.2020).

11. Catchpole, D. History and Purpose of the Halons Technical Options Committee / D. Catchpole, S.N. Kopylov, D. Verdonik // НТОС meeting, Pisa, Italy – 2013. 19 p.

12. Montzka, S. et al., An unexpected and persistent increase in global emissions of ozone-depleting CFC-11 // *Nature*. 2018. 557, 413–417. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0106-2>. (дата обращения: 03.11.2020).

13. TEAP September 2019: Decision XXX/3 TEAP Task Force Report on unexpected emissions of Trichlorofluoromethane (CFC-11) - Final Report (Volume 1) // ozone.unep.org. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ozone.unep.org/science/assessment/teap>. (дата обращения: 03.11.2020).

14. GHG Lifetimes and GWPs // Climate change connection. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://climatechangeconnection.org/wp-content/uploads/2014/08/GWP_AR4.pdf. (дата обращения: 03.11.2020).

15. TEAP 2021: Decision XXXI/3 TEAP Task Force Report on Unexpected Emissions of Trichlorofluoromethane (CFC-11) (Volume 3) // ozone.unep.org. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ozone.unep.org/science/assessment/teap>. (дата обращения: 01.02.2023).

16. Newland, M.J. Southern hemispheric halon trends and global halon emissions 1978-2011 / M.J. Newland, C.E. Reeves, D.E. Oram // *Atmospheric Chemistry and Physics* – 2013. – V.13, pp. 5551 – 5565.

17. Scientific Assessment of Ozone Depletion 2014 // Earth System Research Laboratories. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.esrl.noaa.gov/csd/assessments/ozone/2014/chapters/chapter1_2014OzoneAssessment.pdf. (дата обращения: 10.12.2020).

18. О регулировании ввоза в Российскую Федерацию и вывоза из Российской Федерации озоноразрушающих веществ и содержащей их продукции: Постановление Правительства РФ от 8 мая 1996 № 563 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.alt.ru/tamdoc/96_ps563/. (дата обращения: 10.12.2020).

19. Об усилении мер государственного регулирования производства и потребления озоноразрушающих веществ в Российской Федерации: Постановление Правительства РФ от 05.05.1999 № 490 (ред. от 22.04.2009) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://legalacts.ru/doc/postanovlenie-pravitelstva-rf-ot-05051999-n-490/>. (дата обращения: 10.12.2020).

20. Об усилении мер государственного регулирования ввоза в Российскую Федерацию и вывоза из Российской Федерации озоноразрушающих веществ и содержащей их продукции: Постановление Правительства РФ от 9.12.1999 № 1368 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://ru.wikisource.org/wiki/Постановление_Правительства_РФ_от_9.12.1999_№_1368. (дата обращения: 10.12.2020).

21. О введении временного количественного ограничения на ввоз озоноразрушающих веществ в российскую федерацию в 2018 году: Постановление Правительства РФ от 13.08.2018 № 935 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.zakonrf.info/postanovlenie-pravitelstvo-rf-935-13082018/>. (дата обращения: 10.12.2020).

22. Kopylov, S.N. Technical Note on CFC-11 and Related Issues in the USSR and the Russian Federation // Balashikha: VNIPO. – 2019. – 5 p.

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

24. 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. – pp. 10649-10654.

25. World Meteorological Organization (WMO) // Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2022, GAW Report. – №. 278; WMO: Geneva, 2022. – 509 pp.

26. All Ratifications // [ozone.unep.org](https://ozone.unep.org/all-ratifications). [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ozone.unep.org/all-ratifications>. (дата обращения: 10.12.2020).

27. О принятии Российской Федерацией поправки к Монреальскому протоколу по веществам, разрушающим озоновый слой: Постановление Правительства РФ от 25 марта 2020 г. № 333 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/73706908/#review>. (дата обращения: 18.02.2022).

28. Global HFC emissions from the refrigeration sector // International Institute of Refrigeration. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://iifir.org/en/encyclopedia-of-refrigeration/global-hfc-emissions-from-the-refrigeration-sector>. (дата обращения 18.07.2023).

29. Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2018, 590 p. // ozone.unep.org. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ozone.unep.org/sites/default/files/2019-05/SAP-2018-Assessment-report.pdf>. (дата обращения: 18.02.2021).

30. Hondebrog, O. Lifetimes, direct and indirect radiative forcing, and global warming potentials of ethane (C₂H₆), propane (C₃H₈), and butane (C₄H₁₀) / O. Hondebrog, S.B. Dalsoren, G. Myhre // Atmospheric Science Letters. – 2018. – V. 19. – No. 2. – 7 p.

31. Papadimitriou, V.C. CF₃CF=CH₂ and (Z)-CF₃CF=CHF: temperature dependent OH rate coefficients and global warming potentials / V.C. Papadimitriou, R.K. Talukdar, R.W. Portmann, et al // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2008. – № 10. – pp. 808 – 820.

32. Hulse, R.J. Physical Properties of HCFO-1233zd(E) / R.J. Hulse, R.S Basu, R.R Singh, R.J. Thomas // Chem. Eng. Data. – 2012. – V. 57. – No. 12. – pp. 3581-3586.

33. Henne, S. Environmental Impacts of the Refrigerant R-1234yf [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.autoklimaanlage.info/fileadmin/user_upload/Tagung_2013/PRO_KLIMA_Henne_Environmental_impacts_of_R1234yf_2013-12-04.pdf. (дата обращения: 18.02.2021).

34. ASHRAE // Standards and Guidelines // ANSI/ASHRAE Standard 34-2016, Designation and Safety Classification of Refrigerants. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.ashrae.org/search?q=standard%2034>. (дата обращения: 18.02.2021).

35. ASHRAE // Standards and Guidelines // ANSI/ASHRAE Standard 15-2016, Safety Standard for Refrigeration Systems. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.ashrae.org/technical-resources/bookstore/standards-15-34>. (дата обращения: 18.02.2021).

36. Rhodia Chemicals Ltd United Kingdom // Refrigerant Gases // Addition Of Subclass 2L Refrigerants Proposed For ASHRAE Refrigerant Safety Standard. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://rhodia-refrigerants.co.uk/tag/refrigerant-gases/>. (дата обращения: 18.02.2021).

37. Chemours.com // Refrigerants // Rinne F. HFO-1234yf Technology Update – Part I - VDA Alternative Refrigerant Winter Meeting 2009 Saalfelden, Austria. – 2009. – 20 p. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.chemours.com/Refrigerants/en_US/assets/downloads/SmartAutoAC/MAC_HFO_1234yf_VDA_022009.pdf. (дата обращения: 20.02.2021).

38. Дом холода // Каталог продукции // Фреон (хладагент) R-1234yf. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://domholoda.ru/freon/freon-r1234yf/?yclid=1731888477084850954> (дата обращения: 20.02.2021).

39. Refrigerant Depot // Honeywell HFO-1234yf –10 lbs. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.refrigerantdepot.com/product/hfo-1234yf-10-lbs/>. (дата обращения: 20.02.2021).

40. Вестник центра организации объединенных наций по промышленному развитию // ЮНИДО в России: электр.версия. 2013.– №9. – 84 с. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.unido-russia.ru/archive/num9/art9_13/. (дата обращения: 20.02.2021).

41. Фреон R-1234yf. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://autokonditioner.ru/main/90-prodazha-freona-r-1234yf-hfo-1234hf-v-sankt-peterburge.html> (дата обращения: 20.02.2021).

42. ASTM INTERNATIONAL // Standards and Publications // ASTM E681 - 09 (2015) Standard Test Method for Concentration Limits of Flammability of Chemicals (Vapours and Gases). [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.astm.org/Standards/E681.htm> (дата обращения: 20.02.2021).

43. Копылов, С.Н. Пожаровзрывобезопасность. – М.: МИФИ, 2015, 102 с.

44. Kopylov, S.N. Fire Safety of 1, 2 and 2l Refrigerants: Myths and Reality / S.N. Kopylov, P.S. Kopylov, I.P. Eltyshv // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 2019. – V. 272. – 8 p.

45. Энергетик. – №5. – Москва: Госэнергоиздат, 1975. – 38 с.

46. Баратов, А.Н. Пожаротушение на предприятиях химической и нефтехимической промышленности / А.Н. Баратов, Е.Н. Иванов – М.: Химия, 1979. – 368 с.

47. Макеев, В.И. К вопросу о применении смесей этилбромиды / В.И. Макеев // Пожарная профилактика. – М.: ВНИИПО, 1977. – №13. – С. 16-23.

48. ГОСТ 33662.1-2015 (ISO 5149-1:2014). ХОЛОДИЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ И ТЕПЛОВЫЕ НАСОСЫ. Требования безопасности и охраны окружающей среды. Часть 1 определения, классификация и критерии выбора.

49. Lisochkin, Ya.A. Explosion Hazard of Low Flammable Refrigerants at Elevated Pressures / Ya. A. Lisochkin, V.I. Poznyak // Combustion, Explosions and Shock Waves. – 2001. – V. 37. – No.1. – pp. 32-34.

50. Shebeko, Yu.N. The Influence of Fluorinated Hydrocarbons on the Combustion of Gaseous Mixtures in a Closed Vessel / Ya.N. Shebeko, V.V. Azatyan, S.N. Kopylov, etal // Combustion and Flame. – 2000. – V. 121. – pp. 542-547.

51. The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) // NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards // Propane. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0524.html>. (дата обращения: 06.04.2021).

52. The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) // NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards // n-Butane. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0068.html>. (дата обращения: 06.04.2021).

53. Фреон, моющая химия, незамерзающая жидкость // Каталог // Фреон DUPONTSUVAОРТЕОНHFO-1234yf. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://freon.spb.ru/p/286029478-freon-dupont-suva-opteon-hfo-1234-yf/>. (дата обращения: 06.04.2021).

54. Химия и токсикология // База данных // 3,3,3-трифторпропен. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://chemister.ru/Database/properties.php?dbid=1&id=12437>. (дата обращения: 06.04.2021).

55. Ozone program // Гидрофторолефины. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.ozoneprogram.ru/sector_penomaterialov/gidroftorolefini_penomateriali/ (дата обращения: 06.04.2021).

56. Промышленные фторорганические продукты: справ. изд / Б.Н. Максимов, Барабанов В.Г., Серушкин И.Л. и др. – 2-е изд., пер. и доп. – СПб.: «Химия», 1996. – 544 с.

57. Система Отопления Кондиционирования // МНИ адаптирует новый 1233zd(E) для чиллеров // Mitsubishi Heavy Industries представляет новый 1233zd(E) для чиллеров. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.c-o-k.ru/market_news/mitsubishi-adaptiruet-novyuy-1233zd-e-dlya-chillerov (дата обращения: 06.04.2021).

58. Химия и токсикология // База данных // Дихлорметан. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://chemister.ru/Database/properties.php?dbid=1&id=173> (дата обращения: 06.04.20).

59. Химия и токсикология // База данных // 1,2-дихлорэтан. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.chemister.ru/Database/properties>. (дата обращения: 06.04.2021).

60. Kolusu, S.R. Determination of chloromethane and dichloromethane in a tropical terrestrial mangrove forest in Brazil by measurements and modeling / S.R. Kolusu, K.H. Schlunzen, D. Grawe, R. Seifert // Atmospheric Environment. – 2018. – V. 173. – pp. 185 – 197. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231017307288> (дата обращения: 06.04.2021).

61. Hughes, K. 1,2-Dichloroethane / K. Hughes, M.E. Meek // WHO: Geneva. – 1998. – 32 p. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/42027/9241530014.pdf?sequence=1&isAllowed=y> (дата обращения: 06.04.2021).

62. Копылов, П.С. О различии в результатах определения концентрационных пределов распространения пламени по ГОСТ 12.1.044 и ASTM E681-09 (2015) / П.С. Копылов, И.П. Елтышев // XXX Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы пожарной безопасности». – М. ВНИИПО. – 2018. – С. 415 – 416.

63. Основные характеристики электроэнергетики // Министерство Энергетики Российской Федерации // URL: <https://minenergo.gov.ru/node/532> (дата обращения: 02.03.2022).

64. BP Statistical Review of World Energy 2021 // [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2021-full-report.pdf>. (дата обращения 02.03.2022).

65. Финансовые аспекты сооружения новой электростанции на основе газотурбинной установки // Планово-экономический отдел №10 2019 // ООО «профессиональное издательство» // [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.profiz.ru/peo/10_2019/sooruzhenie_GTU. (дата обращения: 02.03.2022).

66. Шахин, Н. Системы охлаждения воздуха на входе в газотурбинные установки / Н. Шахин, Х. Агюл // Турбины и Дизели. – 2011. – № 2. – С. 8-11.

67. Thamir, K. Improvement of gas turbine performance based on inlet air cooling systems: a technical review / K. Thamir, M. Ibrahim, M. Rahman, N. Ahmed // International Journal of Physical Sciences. – 2011. – Vol 6. – pp 620-627.

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

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

70. Yu H, Kennedy EM, Mackie JC, Dlugogorski BZ. An experimental and kinetic modeling study of the reaction of CHF_3 with methane. Environ Sci Technol. 2006 Sep 15;40(18):5778-85. doi: 10.1021/es0604212. PMID: 17007140.

71. Noto, T. Inhibition effectiveness of halogenated compounds / T. Noto, V. Babushok, A. Hamins, W. Tsang // Combustion and Flame. – 1998. – V. 112. – pp. 147-160.

72. Babushok, V. Influence of CF_3I , CF_3Br , and CF_3H on high-temperature combustion of methane / V. Babushok, T. Noto, D.R.F. Burgess, et al // Combustion and Flame. – 1996. – V. 107. – pp. 351-367.

73. Babushok, V. Kinetic Mechanism of 2,3,3,3-Tetrafluoropropene (HFO-1234yf) Combustion / V. Babushok, G.T. Linteris // NIST. – 2018. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.nist.gov/publications/kinetic-mechanism-2333-tetrafluoropropene-hfo-1234yf-combustion>. (дата обращения: 08.06.2021).

74. NIST Chemical Kinetics Database. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp>. (дата обращения: 08.06.2021).

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

76. 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.

77. Prinn, R. Atmospheric Trends and Lifetime of CH_3CCl_3 and Global OH Concentrations / R. Prinn, R.F. Weiss, J. Huang, et. Al // Science. – 1995. –V. 269. – № 5221. – pp. 187 – 192.

78. Atkinson, R. Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry / R. Atkinson, D.L. Baulch, R.A. Cox, J.N. Crowley, R.F. Hampson, J.A. Kerr, M.J. Rossi, J. Troe // IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry. – 2001. – pp. 1-56.

79. Калверт, Д.Д. Фотохимия [Текст] / Д.Д. Калверт, Д.Н. Питтс / Перевод с англ. канд. физ.-мат. наук Р.Н. Нурмухаметова [и др.]; Под ред. д-ра физ.-мат. наук Р.Ф. Васильева. – Москва: Мир, 1968. – 671 с.

80. Duan, Z. A Novel Thiophene – Fused Polycyclic Aromatic with a Tetracene Core: Synthesis, Characterization, Optical and Electrochemical Properties / Z.A. Duan, X.Q. Huang, Zh. Yang, D. Hashino // Molecules. – 2011. – V. 16(6). – pp. 4467-4481.

81. Mather, J.D. Environmentally Acceptable Flame Extinguishants NGP Element: 4D/6/23 / J.D. Mather, R.E. Tapscott // In: 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.

82. GFS Chemical // Dichloroethane, HPLC, 75-09-2-GFS-CHEMICALS. <https://www.gfschemicals.com>. (дата обращения: 10.06.2021).

83. Елтышев, И. П. Оценка времени жизни в атмосфере хлорпроизводных углеводородов как перспективных хладагентов / И.П. Елтышев, И.Р. Бегишев // Экологические проблемы XXI века: Материалы XV Научно-практической конференции слушателей и молодых ученых, Москва, 25 мая 2023 года / Сост. Т.Г. Грушева [и др.]. Под общей редакцией Т.Г. Грушевой. – Москва: Академия Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий. – 2023. – С. 33-37.

84. Qiu, L.X. Rate constants for the reactions of OH with five halogen-substituted ethanes from 292 to 366 K / L.X. Qiu, S.H. Shi, S.B. Xing, X.G. Chen, // *Journal of Chemical Physics*. – 1992. – V. 96. – pp. 685 – 689.

85. NIST Chemistry WebBook // Ethane, 1,2-dichloro. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=107-06-2&Type=IRSPEC&Index=QUANT-IR,1>. (дата обращения: 14.06.2021).

86. Razus, D. Kinetic Modeling of Flame Propagation in Gaseous Propane-Air Mixtures / D. Razus, M. Mitu, V. Brinzea, A.M. Musuc // *Revue Roumaine de Chimie*. – 2012. – V. 57(7). – pp. 675-681.

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

88. Химия горения (под. ред. У. Гардинера). – М.: Мир, 1988, 461 с.

89. Zhang, M. Comprehensive theoretical studies on the CF₃H dissociation mechanism and the reactions of CF₃H with OH and H free radicals / M. Zhang, Z. Lin, C.J. Sang // *Chemical Physics*. – 2007. – V. 126. – 34307 p.

90. 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.

91. Srivason, N.K. Reflected shock tube and theoretical studies of high-temperature rate constants for OH+CF₃H→CF₃+H₂O and CF₃+OH→products / N.K. Srivason, M.C. Su, J.V. Michael, et al // *Journal of Physical Chemistry*. – 2007. – V. A111. – 6822 p.

92. Feng, L.X. Micro-dynamics of hydrogen abstraction reaction between CH₄-nFn (n=1-3) and CH₃ / L.X. Feng, W.L. Wang, L. Li, et al // *Chemical Journal of Chinese University*. – 2006. – V.27. – 1733 p.

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

94. Takahashi, K. Kinetic studies on the reactions of CF₃ with O (3P) and H atoms at high temperatures / K. Takahashi, Y. Sekiuchi, Y. Yamamoto, et al // *Journal of Physical Chemistry*. – 1998. – V. A102. – 8339 p.

95. 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. – pp. 262-271.
96. Tsai, C. Gas-phase atom – radical reactions with CF_3 , CF_2 and CF radicals / C. Tsai, D.L. Fadden // Journal of Physical Chemistry. – 1989. – V. 93. – 2471 p.
97. Yu, H. Experimental and computational studies of the gas – phase reaction of halon 1211 with hydrogen / H. Yu, E.M. Kennedy, A. Uddin, et al // Environmental Science and Technology. – 2005. – V. 39. – 3020 p.
98. Yamamori, Y. Shock – tube studies on the reactions of $\text{CF}_2(\text{X}^1\text{A}1)$ with $\text{O}(3\text{P})$ and H atoms / Y. Yamamori, K. Takashi, T. Inomata // Journal of Physical Chemistry. – 1999. – V. A103. – 8803 p.
99. Burgess, D.R.F. Thermochemical and Chemical Kinetic Data for Fluorinated Hydrocarbons / D.R.F. Burgess, M.R. Zachariah, W. Tsang, P.R. Westmoreland // NIST Technical Note 1412. – 1995.
100. 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. – 5207 p.
101. Richter, H. Decay mechanism of CF_3H or CF_2HCl in $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ flames / H. Richter, J. Vandooren, P.J. Van Tiggelen // Proceeding of International Symposium on Combustion. – 1994. – V. 25. – 825 p.
102. Knyazev, V.D. Bencsura, A., Slage, I.R. Journal Physical Chemistry, A101. – 1997. – 849 p.
103. Douglass, C.H. Combustion Chemistry in Premixed $\text{C}_2\text{F}_4\text{-O}_2$ / C.H. Douglass et al // Flames –Combustion and Flame. – 1995. – V.100. – pp.529-542.
104. Yamamoto, O. Kinetic studies on the reactions of heptafluoropropanes with $\text{O}(3\text{P})$ and H atoms at high temperatures / O. Yamamoto, K. Takahashi, T. Inomata // Journal of Physical Chemistry. – 2004. – V. A108. – 1417 p.

105. 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. – 521 p.

106. Амагос, А.Ф. Механизм и кинетика пиролиза перфторгексана // Кинетика и катализ. – 1991. – Т. 32. – С. 720-725.

107. 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.

108. 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. – pp. 4067-4078.

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

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

111. GFC Chemicals // Dichlororthane, HPLC, 75-09-2-GFS-CHEMICALS. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.gfschemicals.com>. (дата обращения: 15.07.2021).

112. 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. – 385 p.

113. 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 of Japan. – 1981. – V. 54. – 358 p.

114. 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. – С. 39-44.

115. Boaglio, D.G. Decomposition of 1,1,2,2-tetrafluorocyclopropane. Arrhenius parameters and their influence on the chemical activation results / D.G. Boaglio, G. Arbilla, J.C. Ferrera, et al // International Journal on Chemical Kinetics. – 1989. – V. 21. – pp. 1004 – 1014.

116. 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. – 379 p.

117. Papadimitriou, V.C. $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ and (z)- $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ temperature dependent OH rate coefficients and global warming potentials / V.C. Papadimitriou, R.K. Talukdar, R.W. Portman, et al // Chemical Physics. – 2008. – V. 10. – pp. 808 – 820.

118. Cometto, P.M. Absolute rate determinations and temperature dependences of the gas-phase reactions of O with halogenated propenes / P.M. Cometto, M.A. Teruel, R.A. Taccone, S.I. Lane // Chemical Physics Letters. – 2006. – V. 417. – pp. 480-485.

119. Biordi, J.C. Flame Structure Studies of CF_3Br -inhibited Methane Flames. II. Kinetics and Mechanisms / J.C. Biordi, C.P. Lazzara, J.F. Papp // Proceeding of International Symposium on Combustion. – 1975. – V.15. – 917 p.

120. Teng, J. Kinetics of the reaction of hydrogen atoms with 1,1-difluoroethylene / J.Teng, W.E. Jones // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1. – 1973. – V. 69. – 189 p.

121. Chen, L. Kinetics of the Gas-Phase Reactions of $\text{CHX}=\text{CFX}$ ($\text{X}=\text{H}, \text{F}$) with OH (253 – 328 K) and NO_3 (298 K) Radicals and O_3 (236 – 308 K) / L. Chen, T. Uchimaru, S. Kutsuna, et al // International Journal on Chemical Kinetics. – 2010. – V. 42. – pp. 619 – 628.

122. Takizawa, K. Flammability assessment of $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$: Comparison with fluoroalkenes and fluoroalkanes / K. Takizawa, K. Tokuhashi, S. Kondo // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – V. 172. – pp. 1329-1338.

123. Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов // ГОСТ 12.1.044-89 ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. [Электронный ресурс]. –

Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/gost-12-1-044-89>. (дата обращения: 08.07.2021).

124. 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. – pp. 421 – 429.

125. Елтышев, И.П. Экологические проблемы создания негорючих смесевых хладагентов / И.П. Елтышев, И.Р. Бегишев // Гражданская оборона на страже мира и безопасности: Материалы V Международной научно-практической конференции, посвященной Всемирному дню гражданской обороны. В четырех частях, Москва, 01 марта 2021 года. Том Ч. II. – Москва: Академия Государственной противопожарной службы МЧС России. – 2021. – С. 215-221.

126. Елтышев, И.П. Пожаровзрывоопасность хладагента R-365mfc / И.П. Елтышев, И.Р. Бегишев // Материалы международной научно-технической конференции «Системы безопасности». – 2021. – № 30. – С. 300-303.

127. Елтышев, И.П. Пожаровзрывоопасность хладагента R-365mfc и пожаробезопасные смеси на его основе / И.П. Елтышев // Пожарная безопасность. – 2022. – № 3(108). – С. 63-69.

128. Расчет основных показателей веществ и материалов (Руководство) – М.: ВНИИПО. – 1985. – 93 с.

129. Шебеко, Ю.Н. Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов: руководство / Ю.Н. Шебеко, В.Ю. Навценя, С.Н. Копылов и др. – М.: ВНИИПО. – 2002. – 77 с.

130. Копылов, П.С. Огнетушащая эффективность смесей C_6F_{12} и $C_6F_{12}O$ / П.С. Копылов, И.Р. Бегишев, И.П. Елтышев, С.Н. Копылов // Актуальные проблемы пожарной безопасности: материалы XXXIII Международной научно-практической конференции, посвященной Году науки и технологий, Москва, 12–16 мая 2021 года. – Москва: ФГБУ ВНИИПО МЧС России. – 2021. – С. 335-338.

131. Копылов, П.С. Особенности начальной стадии деструкции трифторметана в пламени / П.С. Копылов, И.П. Елтышев // Актуальные проблемы пожарной безопасности: материалы XXXI Международной научно-практической

конференции, Москва, 05–07 июня 2019 года. – Москва: Всероссийский ордена «Знак Почета» научно-исследовательский институт противопожарной обороны Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий. – 2019. – С. 261-263.

132. ООО ПКФ «Спецнефтепродукт» // Фторуглероды // Продукт ФОЛ-62. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://ftor-vniinp.ru/produkt-fol-63d-fol-62/>. (дата обращения: 07.08.2021).

133. TYCO Fire and Integrated Solutions // Products // Novec 1230. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.tyco.no/products/Gaseous-Fire-Suppression/novec-1230>. (дата обращения: 07.08.2021).

134. Perfluorodimethylcyclobuthanes – Patent US702537A. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://patents.google.com/patent/US2957032>. (дата обращения: 07.08.2021).

135. Bryukov, M.G. Kinetics of Reactions of H Atoms with Methane and Chlorinated Methanes / M.G. Bryukov, I.R. Slagle, V.D. Knyazev // Journal of Physical Chemistry A. – 2001. – V. 105. – pp. 3107 – 3122.

136. Елтышев, И.П. Комбинации CH_2Cl_2 и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ с пропаном и хладагентами 125, 227ea как перспективные негорючие хладагенты / И.П. Елтышев // Пожарная безопасность. – 2021. – № 1(102). – С. 54-59.

137. Копылов, П.С. Создание негорючих смесевых хладагентов на основе тетрафторпропена / П.С. Копылов, И.П. Елтышев // Актуальные проблемы пожарной безопасности: материалы XXXI Международной научно-практической конференции, Москва, 05–07 июня 2019 года. – Москва: Всероссийский ордена «Знак Почета» научно-исследовательский институт противопожарной обороны Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий. – 2019. – С. 190-191.

138. Елтышев, И.П. Пожаровзрывоопасность хладагента ГФО-1243 / И.П. Елтышев, И.Р. Бегишев // Проблемы техносферной безопасности: материалы

международной научно-практической конференции молодых учёных и специалистов. – 2021. – № 10. – С. 108-113.

139. 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, П.С. Копылов // Актуальные проблемы пожарной безопасности: материалы XXXIII Международной научно-практической конференции, посвященной Году науки и технологий, Москва, 12–16 мая 2021 года. – Москва: ФГБУ ВНИИПО МЧС России. – 2021. – С. 330-334.

140. Елтышев, И.П. Перспективный негорючий смесевой хладагент на основе R-1243 с $C_6F_{12}O$ для применения в энергетике / И.П. Елтышев // Проблемы техносферной безопасности: материалы международной научно-практической конференции молодых учёных и специалистов. – 2022. – № 11. – С. 132-136.

141. Копылов, П.С. Трифторйодметан как перспективная добавка для снижения огнетушащей концентрации хладона 23 / П.С. Копылов, И.Р. Бегишев // Гражданская оборона на страже мира и безопасности: Материалы V Международной научно-практической конференции, посвященной Всемирному дню гражданской обороны. В четырех частях, Москва, 01 марта 2021 года. – Москва: Академия Государственной противопожарной службы МЧС России. – 2021. – С. 279-282.

142. Елтышев, И.П. Смесевая композиция хладагента на основе трифторпропена ($C_3F_3H_3$) с гептафторйодпропаном (C_3F_7I) / И.П. Елтышев // Актуальные проблемы пожарной безопасности: материалы Международной XXXIV научно-практической конференции, посвященной 85-летию образования ФГБУ ВНИИПО МЧС России, Балашиха, 23–24 августа 2022 года. – Москва: ФГБУ ВНИИПО МЧС России. – 2022. – С. 213-217.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(обязательное)

АКТЫ ВНЕДРЕНИЯ

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор
ООО «Холдинг ОСК групп»

/М.А. Кочетков/

10 2023 г.

АКТ

**внедрения результатов диссертационной работы
Елтышева Ильи Павловича**

Комиссия в составе:

- Дмитриев Алексей Михайлович (председатель комиссии);
- Абрамчев Герман Юрьевич (член комиссии);
- Панасенко Александр Борисович (член комиссии)

подтверждает настоящим актом то, что результаты диссертационной работы Елтышева Ильи Павловича использованы в рамках выбора хладагента на объекте: Архивные помещения в административном здании Отделения – Национального банка по Республике Дагестан Южного главного управления Центрального банка Российской Федерации по адресу: г. Махачкала, ул. Даниялова, 29-31, литер «В» (подвальные помещения № 1, № 4). По показателям термодинамической эффективности, стоимости, экологическим и токсикологическим характеристикам был выбран негорючий хладагент на основе R-30 (дихлорэтана), R-125 (пентафторэтана).

Председатель комиссии

/А.М. Дмитриев/

Члены комиссии:

/Г.Ю. Абрамчев/

/А.Б. Панасенко/



АКТ

внедрения результатов диссертационной работы Елтышева Ильи Павловича

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)

подтверждает настоящим актом то, что результаты диссертационной работы Елтышева Ильи Павловича использованы при:

– замене штатного хладагента R-134a на смесевой хладагент на основе перфтор-2-метил-2-пентена ($C_6F_{12}(a)$) и перфтор-1,2-демитлциклобутана ($C_6F_{12}(ц)$) с целью обеспечения требований постановления Правительства Российской Федерации № 333 от 25 марта 2020 года «О принятии Российской Федерацией поправки к Монреальскому протоколу по веществам, разрушающим озоновый слой», вводящие требование по ограничению производства ГФУ, контролю их производства, и регулированию ввоза и вывоза ГФУ из Российской Федерации.

Помимо экологических соображений важно отметить негорючесть комбинированного хладагента, представляющего собой смесь $C_6F_{12}(a)$ и $C_6F_{12}(ц)$ снижающего риск возгорания при техническом обслуживании и эксплуатации холодильных машин.

Председатель комиссии



к.т.н С.А. Панов

Члены комиссии

С. В. Титенков

к.х.н. Т. В. Потапенко

ООО «Торгово-Производственная Компания Пожнефтехим» входит в ГК «Пожнефтехим»
Проектирование систем пожаротушения. Консультации по техническим и коммерческим вопросам
ИНН 7709980842 КПП 772101001 ОГРН 5167746348424 ОКВЭД 46.90, 20.13, 33.14, 43.21, 46.75.2, 71.12

УТВЕРЖДАЮ
Исполняющий обязанности начальника
ФГБУ ВНИИПО МЧС России

полковник внутренней службы
С.Н. Гаранов



« 2024 год

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы Елтышева Ильи Павловича на тему: «Пожаробезопасные смесевые хладагенты как рабочие вещества в энергетике».

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 Елтышева Ильи Павловича 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 «Сольвекс»

А.В.Лесив

«25» 10 2023 г.



АКТ

**внедрения результатов диссертационной работы
Елтышева Ильи Павловича**

Комиссия в составе:

Генерального директора Лесива Алексея Валерьевича (председатель комиссии)
Руководителя подразделения Герасимчук Елизаветы Алексеевны (член комиссии)
Помощника генерального директора Сидоренко Инны Юрьевны (член комиссии)

подтверждает настоящим актом то, что результаты диссертационной работы Елтышева Ильи Павловича использованы при:

- замене штатного хладагента R-410A на смесевой хладагент на основе R-290 и R-125 с целью повышения энергетической эффективности оборудования и снижения эксплуатационных затрат;
- тестировании на установке ректификации А-8 хладагентов, представляющий собой негорючие тройные смеси с использованием хлорпроизводных алканов.

По результатам опытной эксплуатации был сделан вывод о равнозначности замены с точки зрения потребления электроэнергии и выработки холода. Помимо экономических соображений важно отметить негорючесть комбинированного хладагента, представляющего собой смесь R-290 и R-125, снижающего риск возгорания при техническом обслуживании и эксплуатации холодильных машин. По итогам опытной эксплуатации принято решение о возможности дальнейшего использования предложенного состава.

При тестировании тройных смесей на установке ректификации А-8 широкий диапазон варьирования концентраций компонентов в смеси хладагента позволил подобрать оптимальные параметры по холодопроизводительности применительно к особенностям производственного и технологического процесса.

Председатель комиссии

А.В. Лесив

Члены комиссии

Е.А. Герасимчук
И.Ю. Сидоренко

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(обязательное)

ПАТЕНТ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
«КОМПОЗИЦИЯ ХЛАДАГЕНТА»

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11)**2 807 753**⁽¹³⁾ **C1**(51) МПК
C09K 5/04 (2006.01)ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C09K 5/045 (2023.05)

(21)(22) Заявка: 2022135039, 28.12.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.12.2022Дата регистрации:
21.11.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 28.12.2022

(45) Опубликовано: 21.11.2023 Бюл. № 33

Адрес для переписки:
108814, Москва, поселение Сосенское, поселок
Газопровод, 14, кв. 99, Елтышев Илья
Павлович

(72) Автор(ы):

Елтышев Илья Павлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Елтышев Илья Павлович (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: CN 113473801 A, 01.10.2021. WO
2005119142 A2, 15.12.2005. US 2021207014 A1,
08.07.2021. RU 2568722 C2, 20.11.2015.

(54) КОМПОЗИЦИЯ ХЛАДАГЕНТА

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано при
изготовлении климатического и холодильного
оборудования. Композиция хладагента включает
перфторэтилизопропилкетон и перфтор-2-метил-2-пентен, или перфтор-1,2-деметилциклобутан,
или их смесь. Изобретение позволяет снизить
горючесть и озоноразрушающий потенциал
хладагента. 1 табл.

RU 2 807 753 C 1

RU 2 807 753 C 1