

*На правах рукописи*



**Копылов Павел Сергеевич**

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

Специальность: 2.10.1. Пожарная безопасность  
(технические науки)

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Академия Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий» на кафедре процессов горения и экологической безопасности (в составе учебно-научного комплекса процессов горения и экологической безопасности)

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
**Бегишев Ильдар Рафатович**

Официальные оппоненты: **Самигуллин Гафур Халафович**  
доктор технических наук, профессор  
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России им. Героя Российской Федерации генерала армии Е.Н. Зиничева», кафедра физико-химических основ процессов горения и тушения, профессор

**Прокопенко Вячеслав Михайлович**  
кандидат физико-математических наук,  
ИСМАН, лаборатория цепных гетерофазных процессов, заведующий

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук

Защита диссертации состоится «17» сентября 2024 г. в 10 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 04.2.002.02 в Академии ГПС МЧС России по адресу: 129366, г. Москва, ул. Бориса Галушкина, д. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Академии ГПС МЧС России и на сайте:

<https://academygps.ru/upload/iblock/3dd/ne520k11bnqhk7trfl4fmwh2nxxxz2w44/Диссертация%20Копылова%20П.С..pdf>

Автореферат разослан «03» июля 2024 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат технических наук



Соковнин А.И.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

**Степень разработанности темы исследования.** Работа является продолжением исследований в направлении, предложенном американскими учеными Стефани Скаггс, Дагом Мэтгером и Робертом Тапскоттом, сформулировавших самую первую концепцию поиска новых газовых огнетушащих веществ, не обладающих парниковым воздействием на атмосферу и создавших методику расчета времени жизни вещества в атмосфере, используемую в настоящем диссертационном исследовании. Поскольку подход Стефани Скаггс и Роберта Тэпскотта, несмотря на большой объем выполненных работ, позволил создать лишь небольшой ряд огнетушащих веществ, применение которых сильно ограничено их недостатками, в данной работе использованы существенно иные принципы подбора ингибиторов газофазного горения, базирующиеся на теории цепного горения Н.Н. Семенова, теории цепно-теплого взрыва В.В. Азатяна и развитые А.Н. Баратовым, И.Р. Бегишевым, С.Н. Копыловым, в том числе для решения прикладных задач обеспечения пожаровзрывобезопасности объектов нефтегазового комплекса.

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

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

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

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

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

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

**Объект исследования** – процесс объемного пожаротушения нефтегазового комплекса.

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

**Научная новизна работы:**

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

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

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

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

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

**Теоретическая и практическая значимость работы** заключается в:

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

– создании принципиально новых ГОТВ, превосходящих по огнетушащей эффективности ближайший аналог – фторированный кетон ФК 5-1-12, на 18 –

25 % применительно к горючим веществам, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса;

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

- установлении того, что создание смесей ФК 5-1-12 с изомерами перфторизогесена, его циклической производной,  $C_4F_5H_5$  и  $C_3F_7I$  снижают его минимальную огнетушащую концентрацию для n-гептана с 4,4 % об. до 3,5 – 3,7 % об. Аналогичные эффекты наблюдаются при составлении смесей изомеров перфторизогесена, его циклической производной,  $C_4F_5H_5$  и  $C_3F_7I$ , друг с другом;

- формулировании предложений по внесению изменений в действующую нормативную базу.

**Методология и методы исследования.** Для решения поставленных в работе задач используется метод расчета времени жизни вещества в атмосфере, а также кинетические методы расчета превращения сложного химического вещества в пламени. Для проверки новых ГОТВ на горючесть применяется экспериментальный метод бомбы постоянного объема. Огнетушащая эффективность новых ГОТВ по отношению к горению n-гептана определяется с помощью экспериментального метода «цилиндра». Данные, полученные при помощи метода «цилиндра», подтверждаются в огневой камере объемом 100 м<sup>3</sup> испытательного стенда по определению показателей огнетушащей эффективности газовых огнетушащих веществ.

**Положения, выносимые на защиту:**

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

- результаты расчета времени жизни в атмосфере новых ГОТВ;

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

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

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

**Материалы диссертационной работы реализованы:**

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

- при создании рабочего проекта автоматической установки газового пожаротушения на производственном объекте для обеспечения

противопожарной защиты помещений для размещения АСУ ТП, работающего в системах управления сложными технологическими процессами в компании ООО «ТПК Пожнефтехим»;

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

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

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

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

**Апробация результатов исследования.** Главные результаты работы доложены на 24 научной конференции, из которых основные:

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

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

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

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

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

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

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

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

- XXXV Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы пожарной безопасности» (г. Балашиха, Всероссийский научно-

исследовательский институт противопожарной обороны, МЧС России, 2023).

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

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

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, определены цель, задачи, объект и предмет исследования, сформулированы научная новизна и положения, выносимые на защиту, указаны практическая значимость, сведения о внедрении и апробации результатов работы.

**В первой главе** «Проблемы поиска заменителей озоноразрушающих огнетушащих веществ и пути их решения» приведена статистика крупных пожаров на объектах добычи, транспортировки и переработки нефти и газа, анализ которой показал, что почти половина пожаров произошли в местах, защищенных автоматическими установками газового пожаротушения (АУГП). В большинстве случаев было обеспечено оперативное прекращение горения, что свидетельствует о критической важности применения объемных средств пожаротушения.

Основываясь на полученных сведениях от компаний, работающих в нефтегазовой отрасли выявлено, что основным газовым огнетушащим веществом (ГОТВ), применяемым в АУГП, с долей от 43 до 100 % в зависимости от объекта защиты, являются фторированные углеводороды.

Рассматривается структура международной и российской правовой базы, регламентирующей обращение озоноразрушающих веществ (ОРВ). Показано, что правовое регулирование обращения ОРВ на территории Российской Федерации создало не имеющую аналогов в мире ситуацию, когда вопросы обращения озоноразрушающих веществ успешно контролируются только рыночными механизмами и не требуют введения дорогостоящих национальных программ по выводу из обращения ОРВ.

Однако, сложившаяся правовая конструкция имеет и негативные последствия. В частности, внедрение в практику фторированных углеводородов (ГФУ) привело к возникновению специфических проблем, связанных с тем, что ГФУ обладают большим временем жизни в атмосфере и являются парниковыми газами. Обеспокоенность многих стран проблемой глобального потепления привела к подписанию Кигалийской Поправки к Монреальскому протоколу о веществах, разрушающих озоновый слой Земли, согласно которой мировое производство ГФУ к 2036 году должно сократиться на 85 %. В пожаротушение нефтегазового комплекса, в качестве замены бромхладонов

были введены ГФУ 23, 125, 227еа и 318ц. Данные вещества попадают под ограничение производства, что представляет серьезную угрозу для обеспечения пожаро- взрывобезопасности нефтегазовых объектов, ввиду отсутствия отечественных технологий производства ГОВТВ с низким значением потенциала глобального потепления.

Обосновывается целесообразность поиска новых ГОВТВ с коротким временем жизни в атмосфере среди углеводородов, содержащих два атома брома в молекуле. Сформулирована новая концепция обнаружения перспективных газовых огнетушащих веществ с коротким временем жизни в атмосфере среди химических соединений, не содержащих атомов брома или йода, но обладающих слабыми химическими связями, в частности, полностью фторированных олефинов и циклоалканов.

Показано, что одним из способов сокращения объемов применения парниковых ГОВТВ является создание газовых огнетушащих композиций, один из компонентов которых – вещество, с большим значением времени жизни в атмосфере (например, хладон 23 или 227еа), а другой – короткоживущее химическое соединение. Для продолжения исследований в направлении создания смесевых ГОВТВ на основе фторированных алканов необходимо разработать механизм деструкции этих веществ в пламени, удовлетворительно описывающий экспериментально наблюдаемую картину их воздействия на процессы газофазного горения. Разработка механизма превращения ГФУ в пламени сделает возможным целенаправленный подбор средств управления этим процессом и позволит значительно улучшить эффективность применяемых для защиты нефтегазового комплекса газовых огнетушащих веществ.

**Во второй главе** «Расчет времени жизни в атмосфере новых газовых огнетушащих веществ и механизмов деструкции хладона 23 и хладона 227еа в пламени смеси метан-кислород» рассчитывается время жизни в атмосфере перспективных газовых огнетушащих веществ и рассчитывается механизм деструкции фторированных углеводородов в пламени смеси метан-кислород на основании известных кинетических параметров.

Время жизни химического соединения в атмосфере определяется как время, за которое начальная концентрация этого вещества в атмосфере уменьшится в  $e$  раз. Для расчета этого параметра была использована методика, разработанная Робертом Тапскоттом.

Основными процессами, ответственными за выведение химического соединения из тропосферы, являются реакция с гидроксильными радикалами, фотолиз, вымывание и реакция с тропосферным озоном. Время жизни в атмосфере  $t$  может быть рассчитано по формуле:

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

где  $k_{OH}$  – константа скорости реакции взаимодействия рассматриваемого соединения с гидроксильными радикалами,  $t_{\text{фото}}$  – время снижения концентрации вещества в  $e$  раз за счет фотодиссоциации;  $k_e$  – константа выведения вещества из

атмосферы за счет физических взаимодействий (соответствует времени снижения концентрации вещества в  $e$  раз за счет процессов физического выведения вещества из атмосферы);  $k_{O_3}$  – константа скорости реакции взаимодействия рассматриваемого соединения с озоном;  $[OH]$  и  $[O_3]$  – средние концентрации гидроксильных радикалов и озона в тропосфере.

Время фотодиссоциации определяется выражением

$$\frac{1}{t_{\text{фото}}} = \int_{290\text{нм}}^{700\text{нм}} S(\lambda)I(\lambda)\varphi(\lambda)d\lambda, \quad (2)$$

где  $S(\lambda)$  - поперечное сечение поглощения данного соединения в зависимости от длины волны;  $I(\lambda)$  - интенсивность солнечного света в тропосфере в зависимости от длины волны;  $\varphi(\lambda)$  - квантовый выход фоторазрушения рассматриваемого соединения.

Получено, что время жизни бромистого метилена в тропосфере составляет 16,5 дней. Основным механизмом выведения  $CH_2Br_2$  из атмосферы являются его реакция с гидроксильным радикалом и процессы физического выведения из атмосферы. Дифтордибромметан существует в тропосфере 226 дней, при этом выводится из атмосферы фотолизом. Время жизни  $C_6F_{12}$  (перфтор-1,2-диметилциклобутан, перфтор-2-метилпент-2-ен и перфтор-4-метилпент-2-ен) в атмосфере составляет 17,4 суток, основным механизмом выведения является реакция с гидроксильными радикалами.

Из пяти рассматриваемых химических соединений, только у дифтордибромметана время жизни в атмосфере превышает 6 месяцев. Данное вещество не является короткоживущим и не подлежит рассмотрению в качестве современного газового огнетушащего агента.

Произведен расчет механизма деструкции трифторметана в пламени смеси метан-кислород на основании экспериментально измеренных концентраций промежуточных веществ (H, O, OH, CH,  $CH_2$ ,  $CH_3$ , CF,  $CF_2$ ,  $CF_3$ , CFO) в пламени бедной, богатой и стехиометрической смеси метана с кислородом при атмосферном начальном давлении. Постадийный механизм строился путем сравнения скоростей элементарных реакций с учетом только тех, кинетические параметры которых известны.

Расчет показал, что реакция распада  $CF_3H$  в пламени метанкислородной смеси любого состава (бедная, богатая, стехиометрическая) не значима. Таким образом, при превращении трифторметана в пламени имеет место не его распад вследствие высокой температуры, а превращение вещества при его взаимодействии с активными атомами и радикалами.

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

Скорее, первая стадия превращения трифторметана в пламени действует как процесс, препятствующий ингибированию горения метана в кислороде, так как окислительные процессы взаимодействия  $\text{CF}_3\text{H}$  с  $\text{O}$  и  $\text{OH}$ , не внося вклад в ингибирование, обеспечивают дополнительное тепловыделение.

В стехиометрической и богатой смесях дальнейшее превращение трифторметана (стадии с участием  $\text{CF}_3$  и  $\text{CF}_2$ ) почти на 100 % протекают за счет взаимодействия с атомарным водородом, и именно эти стадии ответственны за ингибирование трифторметаном горения метана в кислороде, которое наблюдается экспериментально.

В бедной смеси роль реакций  $\text{CF}_3$  и  $\text{CF}_2$  с атомарным водородом уменьшается, а возрастает роль окислительных процессов с участием  $\text{O}$  и  $\text{OH}$ , то есть 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.

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

Результаты расчета также показывают образование большого количества фтористого водорода, что подтверждается экспериментальными данными.

Расчеты проводились для диапазона температур 600 – 1200 К, и сделанные выводы относятся ко всему диапазону. Полученная схема полностью качественно описывает всю известную экспериментальную картину, наблюдаемую при горении смесей метан – кислород – трифторметан при атмосферном начальном давлении.

Аналогичный расчет производился и для гептафторпропана на основании экспериментально измеренных концентраций промежуточных веществ ( $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CF}$ ,  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CFO}$ ) в пламени бедной, богатой и стехиометрической смеси метана с кислородом при атмосферном начальном давлении. Постадийный механизм строился путем сравнения скоростей элементарных реакций с учетом только тех элементарных реакций, кинетические параметры которых известны.

В отличие от трифторметана, начальная стадия превращения  $\text{C}_3\text{F}_7\text{H}$  в богатой и стехиометрической смесях – его взаимодействие с атомарным

водородом, и первая стадия превращения гептафторпропана в пламени богатой и стехиометрической смесей является актом ингибирования реакции горения метана в кислороде.

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

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

Из полученных результатов, как и для случая деструкции трифторметана в пламени, также следует образование большого количества фтористого водорода, что подтверждается экспериментальными данными.

Расчеты проводились для диапазона температур 600 – 1200 К, и сделанные выводы относятся ко всему диапазону. Полученная схема полностью качественно описывает всю известную экспериментальную картину, наблюдаемую при горении смесей метан – кислород – гептафторметан при атмосферном начальном давлении.

**Третья глава** «Огнетушащая эффективность новых индивидуальных газовых огнетушащих веществ и смесей на их основе» посвящена выбору необходимого экспериментального оборудования, методики проведения эксперимента, изучению огнетушащей эффективности перфтор-1,2-диметилциклобутана и перфторизогеоксенов – принципиально новых газовых огнетушащих веществ, а также смесей на их основе.

В работе использовалась огневая камера объемом 100 м<sup>3</sup> испытательного стенда по определению показателей огнетушащей эффективности ГОТВ в которой определялась огнетушащая эффективность ФК 5-1-12, с целью подтверждения правомерности применения экспериментальной установки «цилиндр» для определения минимальной огнетушащей концентрации новых газовых огнетушащих веществ и смесевых композиций. В огневой камере проводилось тушение 4 модельных очагов класса В. Принципиальная схема испытательного стенда и модельного очага показаны на рисунках 1 и 2 соответственно.

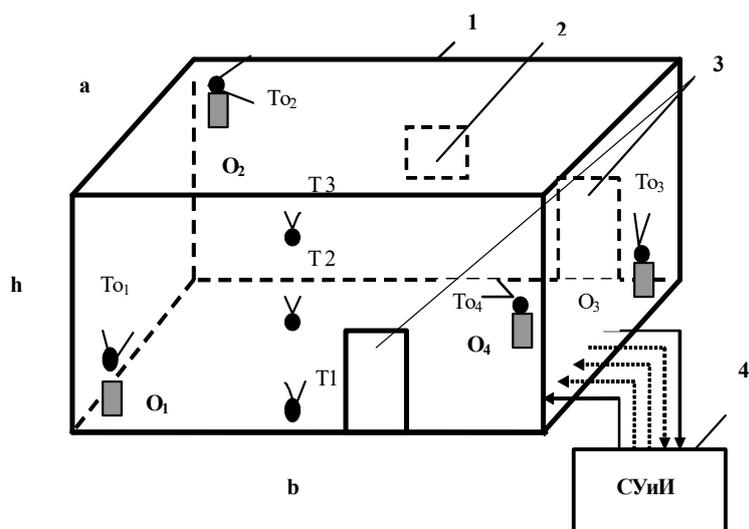


Рисунок 1 – Схема экспериментального стенда по определению показателя огнетушащей эффективности средств объемного пожаротушения:

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

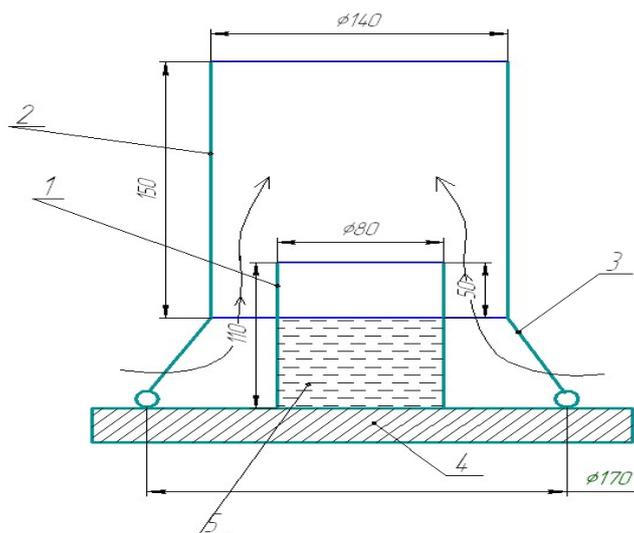


Рисунок 2 – Схема модельного очага пожара В:

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

Для предлагаемых в работе новых ГОТВ были проведены исследования на экспериментальной установке «Вариант», схема которой приведена на рисунке 3.

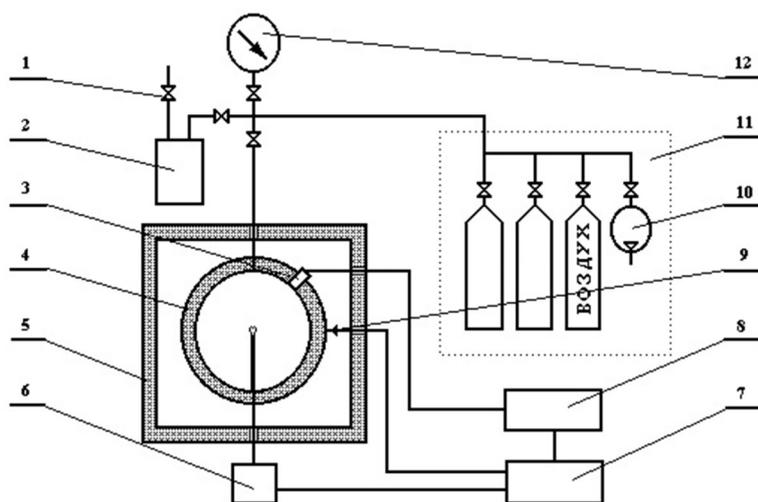


Рисунок 3 – Схема установки «Вариант»

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

Установка предназначена для определения концентрационных пределов распространения пламени газовых смесей. Эксперименты проводились в сферическом реакционном сосуде (4) объёмом 4,2 л с центральным зажиганием пережигаемой нихромовой проволокой (6). Энергия зажигания – 10 Дж. Распространение пламени фиксировалось по кривой изменения давления в реакционном сосуде после зажигания (3). Принималось, что распространение пламени имеет место, если давление в реакционном сосуде увеличивается на 30 кПа.

Для определения минимальной огнетушащей концентрации (МОК) новых веществ и смесевых композиций применялась установка «Цилиндр», принципиальная схема которой представлена на рисунке 5.

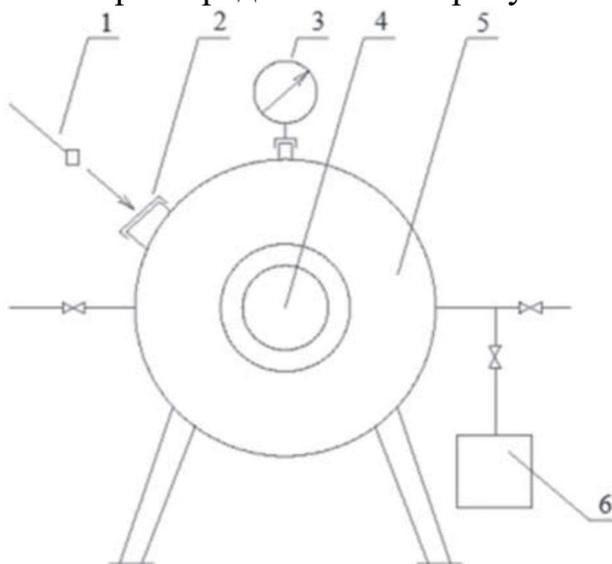


Рисунок 5 – Схема установки «Цилиндр»

1 – модельный очаг, 2 – заслонка, 3 – вакуумметр, 4 – смотровое окно, 5 – камера, 6 – вакуумный насос

Основным элементом установки «Цилиндр» является горизонтально расположенный цилиндрический сосуд (5) со смотровым окном (4), в котором задается смесь огнетушащего газа с воздухом, для создания которой в установке создается вакуум при помощи вакуумного насоса (6). Объем подаваемого огнетушащего газа контролировался при помощи вакуумметра (3). Определялось время тушения модельного очага класса В (1) (горючее вещество – n-гептан), который вносился внутрь цилиндрического сосуда через специальное отверстие (2).

Результаты, полученные на установке «цилиндр», показывают удовлетворительную сходимость с аналогичными показателями, определенными в огневой камере большого объема, что дает возможность проводить исследовательские работы по определению огнетушащих свойств новых газовых огнетушащих веществ и смесевых композиций методом «цилиндр».

Согласно данным, полученным на установке «Вариант», перфтор-1,2-диметилциклобутан и перфторизогексены не имеют концентрационных пределов распространения пламени, а значит, являются негорючими и дальнейшее рассмотрение их в качестве ГОТВ имеет смысл.

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

Показано, что, в отличие от применяемых в газовом пожаротушении фторированных алканов, при воздействии на углеводородное пламя перфторизогексенов реализуются конкурирующие с основной стадией разветвления реакционных цепей циклы ингибирования с присоединением атомарного водорода и молекулы кислорода к молекуле ингибирующего агента с последующим отщеплением радикала  $\text{HO}_2$  и регенерацией ингибитора (либо исходной молекулы перфторизогексена, либо перфторпропилена), что должно определять их огнетушащую эффективность по отношению к углеводородным пламенам. Процессы термодеструкции перфторизогексена в пламени не играют существенной роли: исходное вещество расходуется в реакциях с промежуточными активными центрами Н, О и ОН.

На установке «Цилиндр» были определены минимальные огнетушащие концентрации перфтор-2-метилпентена-2, перфтор-4-метилпентена-2 и перфтор-1,2-диметилциклобутана по отношению к горению n-гептана, которые составили  $3,3 \pm 0,1$  % об.,  $3,5 \pm 0,1$  % об. и  $3,7 \pm 0,1$  % об. соответственно. Экспериментальные результаты представлены на рисунке 6.

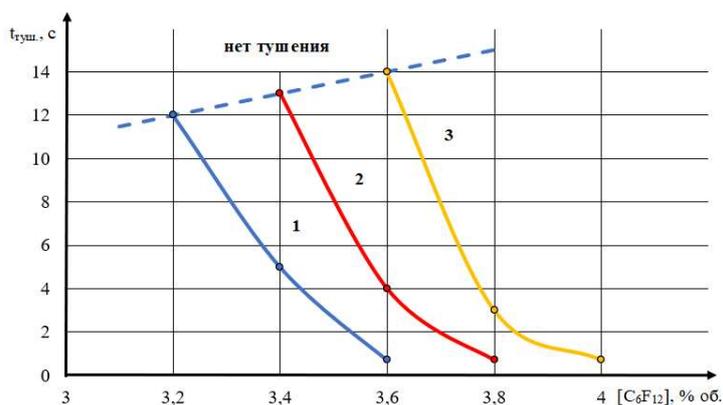


Рисунок 6 – Огнетушащая концентрация  $C_6F_{12}$  по отношению к горению n-гептана  
 1 – перфтор-2-метилпентен-2; 2 – перфтор-4-метилпентен-2;  
 3 – перфтор-1,2-диметилциклобутан

Предложенные в работе вещества оказались эффективнее ближайшего аналога – фторированного кетона ФК 5-1-12 на 20,9 – 29,5 % в пересчете на массовые величины.

Различие в воздействии перфтор-2-метилпентена-2, перфтор-4-метилпентена-2 и перфтор-1,2-диметилциклобутана на процесс газофазного горения определяется особенностями их химического превращения в пламени, то есть химической активностью исходного вещества по отношению к ответственным за распространение пламени свободным атомам и радикалам, возможностью регенерации исходного вещества в пламени и его стойкостью к термическому разрушению.

Для рассматриваемых в данной работе соединений с общей формулой  $C_6F_{12}$ , а также  $C_6F_{12}O$  спрогнозирована, объяснена и экспериментально подтверждена (рисунок 7) возможность улучшения огнетушащих свойств химически более прочных агентов за счет добавления к ним веществ, которые легче распадаются в пламени.

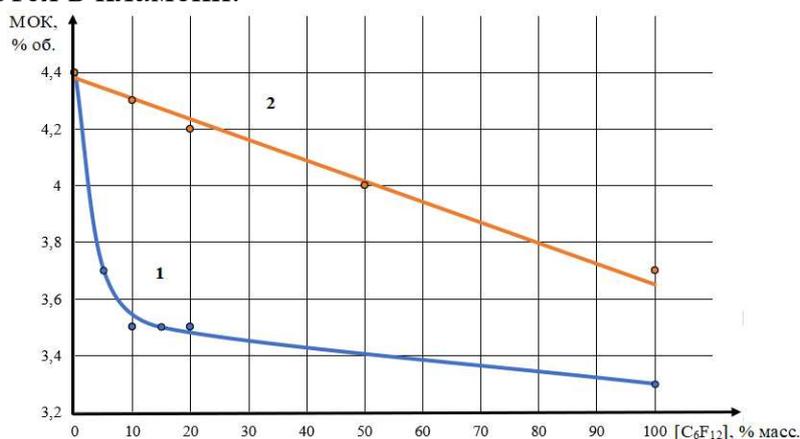


Рисунок 7 – Влияние добавок на минимальную огнетушащую концентрацию ФК 5-1-12 по отношению к горению n-гептана:  
 1 - перфтор-2-метилпентен-2; 2 - перфтор-1,2-диметилциклобутан

Было установлено, что МОК ФК 5-1-12 уменьшается на 20 % при добавлении всего 5 % масс. перфтор-2-метилпентена-2, имеющего существенно меньшую температуру термодеструкции, чем фторированный кетон. Однако, добавление к

перфторэтил-изопропилкетону более прочного перфтор-1,2-диметилциклобутана, имеющего более высокую температуру термодеструкции, не улучшает огнетушащую эффективность  $C_6F_{12}O$ .

В работе спрогнозирована, объяснена и экспериментально подтверждена возможность улучшения огнетушащих свойств соединений с общей формулой  $C_6F_{12}$ , а также  $C_6F_{12}O$  за счет добавления к ним веществ, препятствующих их распаду в пламени. Результаты определения улучшения огнетушащей эффективности исследуемых веществ представлены на рисунке 8.

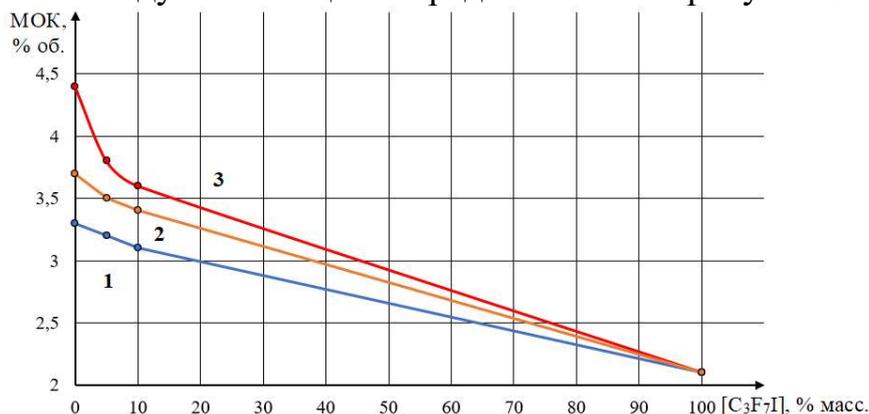


Рисунок 8 – Влияние добавки  $C_3F_7I$  на минимальную огнетушащую концентрацию ряда тяжелых фторсодержащих газовых огнетушащих веществ по отношению к горению n-гептана: 1 – перфтор-2-метилпентен-2; 2 – перфтор-1,2-диметилциклобутан; 3 – перфторэтил-изопропилкетон

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

При воздействии смеси перфтор-2-метилпентена-2 и гептафторйодпропана на пламя фактор ингибирования горения перфтор-2-метилпентеном-2 не значим, и наблюдаемое экспериментально отсутствие заметного влияния  $C_3F_7I$  на огнетушащие свойства перфтор-2-метилпентена-2 определяется тем, что общее снижение температуры пламени за счет ингибирующего воздействия  $C_3F_7I$  оказывается недостаточным для того, чтобы существенно замедлить распад перфтор-2-метилпентена-2, имеющего низкую температуру термодеструкции.

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

изопропилкетона.

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

**В четвертой главе** «Огнетушащая эффективность смесевых газовых огнетушащих веществ с уменьшенной долей парниковых газов в них» приведены экспериментальные данные по огнетушащей эффективности смесей хладонов, обладающих большим потенциалом глобального потепления с короткоживущими компонентами, подобранными на основании расчета деструкции, произведенного во второй главе.

Проводится обоснование возможности улучшения огнетушащих свойств соединений с общей формулой  $C_6F_{12}$ , а также  $C_6F_{12}O$  при помощи добавления к ним пentaфторбутана ( $C_4F_5H_5$ ). При этом, поскольку пentaфторбутан является парниковым газом, обладающим потенциалом глобального потепления  $GWP=2520$  и временем жизни в атмосфере 8,6 лет, исследование огнетушащей эффективности его смесей с короткоживущими ГОТВ является созданием огнетушащих смесей с уменьшенной долей парниковых газов в них.

Серией экспериментов на установке «Цилиндр» доказано положительное влияние ускорения распада перфторэтил-изопропилкетона за счет дополнительного тепловыделения при превращении  $C_4F_5H_5$  в пламени на его огнетушащую эффективность (Рисунок 9).

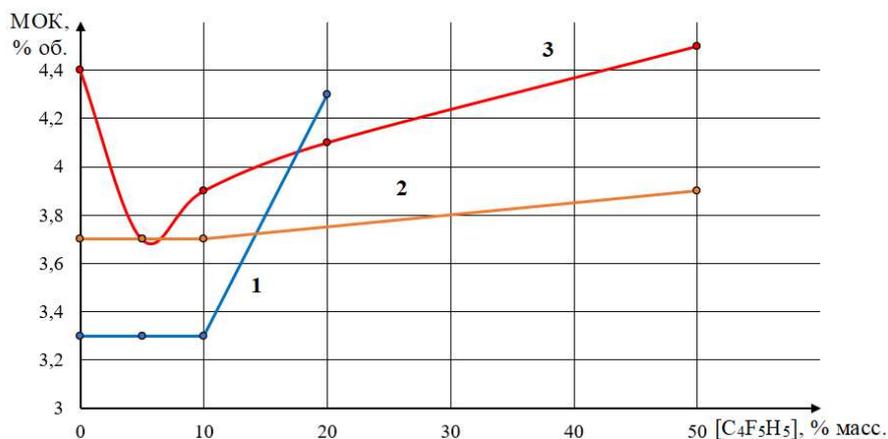


Рисунок 9 – Влияние добавки  $C_4F_5H_5$  на минимальную огнетушащую концентрацию ряда тяжелых фторсодержащих газовых огнетушащих веществ по отношению к горению n-гептана: 1 - перфтор-2-метилпентен-2; 2 - перфтор-1,2-диметилциклобутан; 3 - перфторэтил-изопропилкетон

Из представленных данных видно, что только при добавлении к  $C_6F_{12}O$   $C_4F_5H_5$  значительно улучшает его огнетушащую эффективность: смесь 95 % масс.  $C_6F_{12}O$  – 5 % масс.  $C_4F_5H_5$  обладает значением МОК по отношению к горению n-гептана на 15,9 % меньшим, чем МОК  $C_6F_{12}O$ , используемого в качестве индивидуального агента

При добавлении пentaфторбутана к перфтор-2-метилпентену-2

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

На основании выполненного в данной работе механизма деструкции фторированных алканов в пламени показано, что фторйодуглеводороды являются эффективными ингибиторами превращения фторсодержащих алканов в пламени.

Показано, что трифторйодметан и гептафторйодпропан, использовании их даже в небольших концентрациях в качестве компонента огнетушащей смеси с трифторметаном и гептафторпропаном, с одной стороны, являясь сильными ингибиторами, способны существенно снизить тепловыделение процесса горения, на который воздействует смесевое ГОТВ, а с другой стороны, значительно уменьшить тепловыделение при превращении  $CF_3H$  и  $C_3F_7H$  в пламени. Тогда огнетушащие концентрации трифторметана и гептафторпропана в присутствии йодсодержащего агента должны существенно снизиться, что доказывают приведенные на рисунках 10 и 11 результаты выполненных на установке «Цилиндр» исследований влияния добавок  $CF_3I$  и  $C_3F_7I$  на значение минимальных огнетушащих концентраций  $CF_3H$  и  $C_3F_7H$  при тушении n-гептана.

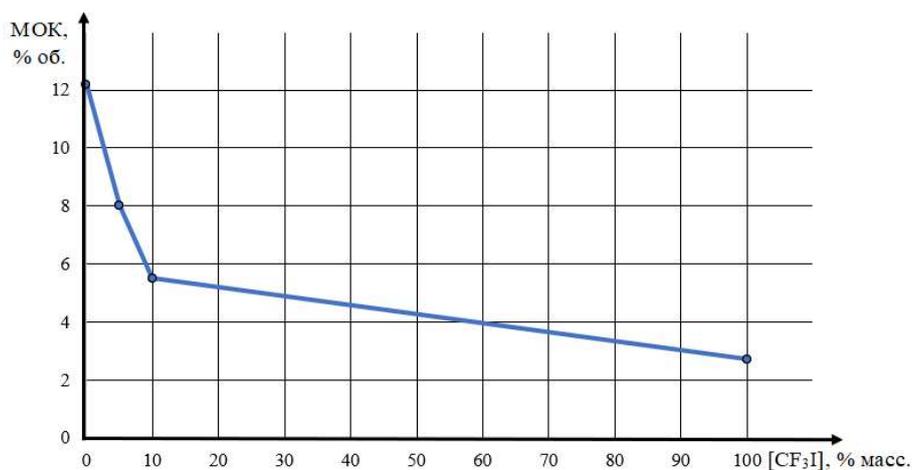


Рисунок 10 – Влияние добавки  $CF_3I$  на минимальную огнетушащую концентрацию трифторметана по отношению к горению n-гептана

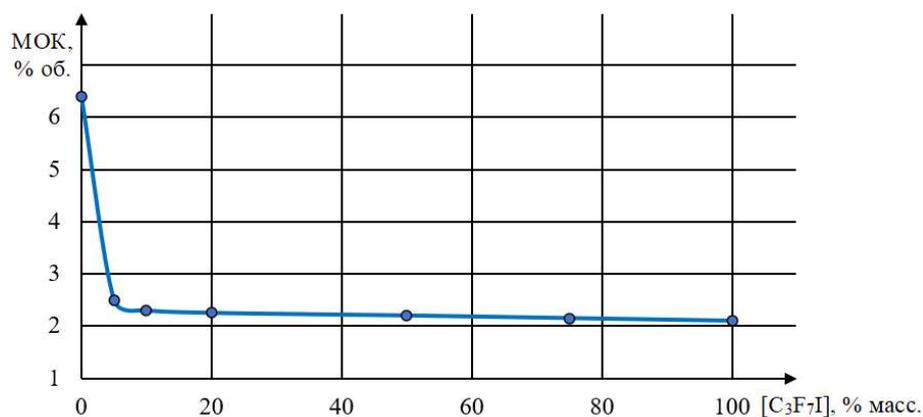


Рисунок 11 – Влияние добавки  $C_3F_7I$  на минимальную огнетушащую концентрацию гептафторпропана по отношению к горению n-гептана

Таким образом, исходя из рисунка 10, при добавлении к трифторметану всего 10 % масс.  $\text{CF}_3\text{I}$  минимальная огнетушащая концентрация снижается от значения 12,2 % об. до величины 5,5 % об., то есть более чем в 2 раза. А, как видно из рисунка 11, при добавлении к гептафторпропану всего 5 % масс. гептафторйодпропана минимальная огнетушащая концентрация снижается от значения 6,4 % об. до величины 2,5 % об., то есть более чем в 2,5 раза.

Приводится экспериментальное доказательство того, что дибромметан как и йодсодержащие углеводороды – эффективное средство снижения объема применения ГОТВ на основе фторированных алканов, являющихся парниковыми газами (рисунок 12 и 13).

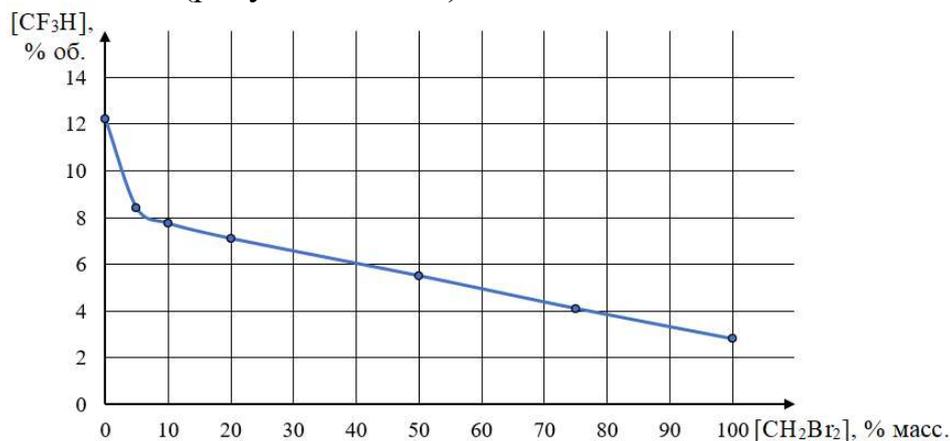


Рисунок 12 – Влияние добавки дибромметана на минимальную огнетушащую концентрацию трифторметана по отношению к горению n-гептана

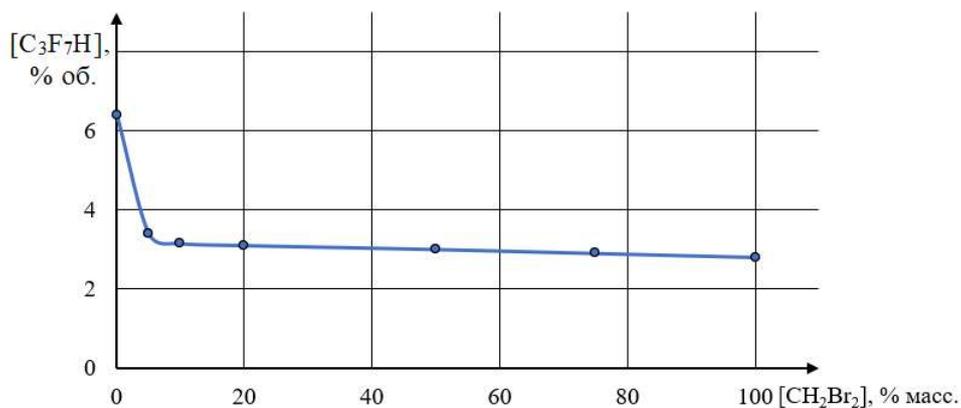


Рисунок 13 – Влияние добавки дибромметана на минимальную огнетушащую концентрацию гептафторпропана по отношению к горению n-гептана

При создании огнетушащей смеси трифторметана и бромистого метилена, содержащей 5 % масс.  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ , на тушение n-гептана потребуется в 1,5 раза меньше трифторметана, чем в случае его использования в качестве индивидуального ГОТВ. Еще больший эффект достигается при создании огнетушащей смеси гептафторпропана и бромистого метилена, для которой при содержании 5 % масс.  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  при тушении n-гептана потребуется в 2 раза меньше гептафторпропана, чем в случае его использования в качестве индивидуального ГОТВ.

Создание смесей с большими содержаниями бромированной

или иодированной компоненты, чем приведено в работе, нецелесообразно, так как в этом случае бром или иодсодержащее вещество в условиях применения превысит порог токсического воздействия NOAEL равный 0,4 % об. и полученная смесь будет оказывать заметное воздействие на человека.

По результатам работы предлагается внести изменения в Приложение Г СП 485.1311500.2020 «Системы противопожарной защиты. Установки пожаротушения автоматические. Нормы и правила проектирования».

**Заключение** содержит констатацию основных научных и практических результатов работы. **В приложениях** представлены акты внедрения результатов диссертационной работы и патентное свидетельство на изобретение.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

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

4. На основании разработанных кинетических механизмов предложены наиболее эффективные добавки к хладонам 23 и 227ea, повышающие их огнетушащую эффективность. Экспериментально показано, что путем создания

эффективных смесевых огнетушащих композиций можно сократить объем применения фторированных углеводородов на объектах нефтегазового комплекса в 1,5 – 2,5 раза. Сформулированы предложения по внесению изменений в свод правил СП 485.1311500.2020 «Системы противопожарной защиты. Установки пожаротушения автоматические. Нормы и правила проектирования».

**Основные научные результаты диссертации опубликованы в следующих рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК:**

1. Копылов, П.С. Особенности развития цепно-теплого взрыва при горении газовых смесей при атмосферном давлении [Текст] / П.С. Копылов [и др.] // Химическая физика, 2020. – Т. 39. – №7. – С. 26 – 31.

2. Копылов, П.С. Огнетушащая эффективность перфторизогексенов [Текст] / П.С. Копылов // Пожарная безопасность. – 2021. – № 1 (102). – С. 47 – 53.

3. Копылов, П.С. Огнетушащая эффективность смесей пентафторбутана с короткоживущими ГОТВ [Текст] / П.С. Копылов // Пожарная безопасность. – 2022. – № 1 (102). – С. 47 – 53.

4. Копылов, П.С. Роль радикалов при превращении трифторметана в пламени смесей метана с кислородом [Текст] / П.С. Копылов [и др.] // Журнал физической химии, 2023. – Т. 97. – №11. – С. 1674-1680.

**Патенты на изобретения и полезные модели РФ:**

5. Газовый огнетушащий состав [Текст]: патент № 2790715 Российская Федерация / П.С. Копылов // – 2023. – Бюл. № 7. – 4 с.

**Публикации в международных журналах, индексируемых в базе данных Scopus:**

6. Kopylov, P.S. An Influence of the Peculiarities of the Concentration Field of Gaseous Fire Extinguishing Substances with High Boiling Point on Their Fire Extinguishing Properties / P.S. Kopylov [et all.] // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 2020. – V. 459. – P. 1–6. – DOI 10.1088/1755-1315/459/4/042044

7. Kopylov, P.S. Dibromomethane as Promising Gaseous Fire Extinguishing Substance with Short Atmospheric Lifetime / P.S. Kopylov [et all.] // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 2021. – V. 666. – P. 1–6. – DOI 10.1088/1755-1315/666/2/022010

8. Kopylov, P.S. Highly Effective Fire Extinguishing Mixtures of Iodinated and Fluorinated Hydrocarbons as a Way to Reduce Greenhouse Gas Emissions into the Atmosphere / P.S. Kopylov [et all.] // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 2021. – V. 666. – P. 1–7. – DOI 10.1088/1755-1315/666/2/022011

9. Kopylov, P.S. Characteristics of Impact on the Atmosphere of Perfluoroisohexenes - Promising Components of Gas Extinguishing Compositions / P.S. Kopylov [et all.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2022. – V. 2389. – P. 1–7. – DOI 10.1088/1742-6596/2389/1/012003

10. Kopylov, P.S. Trifluoromethane Destruction Mechanism in Methane –

Oxygen Flame / P.S. Kopylov [et all.] // Materials Science Forum. – 2023. –V. 1086. – P. 187–192. – DOI 10/4028/p-Oztk86

**Остальные публикации по теме диссертации:**

11. Копылов, П.С. Короткоживущие галогензамещенные углеводороды как перспективные компоненты газовых огнетушащих составов [Текст] / П.С. Копылов [и др.] // Материалы XXX Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы пожарной безопасности». – М.: ВНИИПО, 2018. – С. 240 – 242.

12. Копылов, П.С. О различии в результатах определения концентрационных пределов распространения пламени по ГОСТ 12.1.044 и ASTM E681-09(2015) [Текст] / П.С. Копылов [и др.] // Материалы XXX Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы пожарной безопасности». – М.: ВНИИПО, 2018. – С. 415 – 416.

13. Копылов, П.С. Правовое регулирование потребления озоноразрушающих веществ в пожаротушении: достигнутые результаты [Текст] / П.С. Копылов [и др.] // Материалы международной научно-практической конференции «Проблемы правового регулирования пожарной безопасности на современном этапе и пути их решения». – М.: Академия ГПС МЧС России, 2019. – С. 38 – 43.

14. Копылов, П.С. Эмиссия парниковых газов как следствие правового регулирования потребления озоноразрушающих веществ в пожаротушении: пути преодоления проблемы [Текст] / П.С. Копылов [и др.] // Материалы международной научно-практической конференции «Проблемы правового регулирования пожарной безопасности на современном этапе и пути их решения». – М.: Академия ГПС МЧС России, 2019. – С. 44 – 49.

15. Копылов, П.С. Последствия парникового эффекта и роль эмиссии огнетушащих веществ в атмосферу в этом процессе [Текст] / П.С. Копылов [и др.] // Материалы третьего межвузовского научного семинара «Социально-экономические аспекты принятия управленческих решений». – М.: Академия ГПС МЧС России, 2019. – С. 29 – 34.

16. Копылов, П.С. Влияние разрушения стратосферного озона на человека и окружающую среду и регулирование потребления озоноразрушающих веществ в пожаротушении [Текст] / П.С. Копылов [и др.] // Материалы третьего межвузовского научного семинара «Социально-экономические аспекты принятия управленческих решений». – М.: Академия ГПС МЧС России, 2019. – С. 60 – 67.

17. Копылов, П.С. Особенности начальной стадии деструкции трифторметана в пламени [Текст] / П.С. Копылов [и др.] // Материалы XXXI Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы пожарной безопасности». – М.: ВНИИПО, 2019. – С. 261 – 263.

18. Копылов, П.С. Скрытые проблемы применения газовых огнетушащих веществ с коротким временем жизни в атмосфере [Текст] / П.С. Копылов [и др.] // Материалы XXXI Международной научно-практической конференции

«Актуальные проблемы пожарной безопасности». – М.: ВНИИПО, 2019. – С. 264 – 266.

19. Копылов, П.С. Результаты расчета нормальной скорости распространения пламени трудногорючих веществ [Текст] / П.С. Копылов [и др.] // Материалы XXVIII международной научно-технической конференции «Системы безопасности – 2019». – М.: Академия ГПС МЧС России, 2019. – С. 21 – 26.

20. Копылов, П.С. Иодиды как наиболее перспективное средство снижения огнетушащей концентрации хладонов 23 и 227еа [Текст] / П.С. Копылов [и др.] // Материалы XII научно-практической конференции слушателей и молодых учёных «Экологические проблемы XXI века» – М.: Академия ГПС МЧС России, 2020. – С. 26 – 28.

21. Копылов, П.С. Особенности взаимодействия с углеводородным пламенем огнетушащих смесей, содержащих фторированный кетон ФК 5-1-12 и трифторпропилен [Текст] / П.С. Копылов [и др.] // Материалы XXXII Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы пожарной безопасности». – М.: ВНИИПО, 2020. – С. 312 – 316.

22. Копылов, П.С. Перфторизогексены как перспективные газовые огнетушащие вещества [Текст] / П.С. Копылов [и др.] // Материалы XXIX международной научно-технической конференции «Системы безопасности – 2020». – М.: Академия ГПС МЧС России, 2020. – С. 130 – 133.

23. Копылов, П.С. Успех Монреальского протокола о веществах, разрушающих озоновый слой Земли, применительно к выводу из обращения озоноразрушающих огнетушащих веществ [Текст] / П.С. Копылов // Молодые ученые в решении актуальных проблем безопасности: Сборник материалов IX Всероссийской научно-практической конференции – г. Железноводск: ФГБОУ ВО Сибирская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России. – 2020. – С. 297 – 301.

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

25. Копылов, П.С. Снижение огнетушащей концентрации хладона 227еа при помощи малой добавки гептафторйодпропана [Текст] / П.С. Копылов [и др.] // Материалы X Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «Проблемы техносферной безопасности – 2021». – М.: Академия ГПС МЧС России, 2021. – С. 46 – 51.

26. Копылов, П.С. Огнетушащая эффективность смесей  $C_6F_{12}$  и  $C_6F_{12}O$  [Текст] / П.С. Копылов [и др.] // Материалы XXXIII Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы пожарной безопасности». – М.: ВНИИПО, 2020. – С. 335 – 338.

27. Копылов, П.С. Характеристики воздействия на атмосферу перфторизогексенов – перспективных компонентов газовых огнетушащих составов [Текст] / П.С. Копылов [и др.] // Материалы XXII Всероссийской научной конференции с международным участием «Сопряженные задачи механики реагирующих сред, информатики и экологии. – Томск.: НИ Томский государственный университет, 2021 – С. 80 – 83.

28. Копылов, П.С. Эффективность применения перфторизогексенов в качестве газовых огнетушащих веществ [Текст] / П.С. Копылов [и др.] // Материалы XXX международной научно-технической конференции «Системы безопасности – 2021». – М.: Академия ГПС МЧС России, 2021. – С. 303 – 305.

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

30. Копылов, П.С. Особенности взаимодействия с углеводородным пламенем огнетушащих смесей, содержащих перфторизогексен и трифторпропилен [Текст] / П.С. Копылов // Материалы XXXIV Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы пожарной безопасности». – М.: ВНИИПО, 2022. – С. 218 – 221.

31. Копылов, П.С. Оценка механизма деструкции перфторизогексена в углеводородном пламени [Текст] / П.С. Копылов [и др.] // Материалы XXXIV Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы пожарной безопасности». – М.: ВНИИПО, 2022. – С. 267 – 273.

32. Копылов, П.С. Механизм деструкции гептафторпропана в пламени смесей метана с кислородом [Текст] / П.С. Копылов [и др.] // Тезисы XVI Всероссийского симпозиума по горению и взрыву. – Суздаль.: Научный Совет РАН по горению и взрыву, 2022. – С. 275 – 276.

33. Копылов, П.С. Расчет времени жизни в атмосфере дифтордибромметана [Текст] / П.С. Копылов [и др.] // Материалы XXXI международной научно-технической конференции «Системы безопасности – 2022». – М.: Академия ГПС МЧС России, 2022. – С. 327 – 330.

34. Копылов, П.С. Способ сокращения объема применения трифторметана на объектах нефтегазового комплекса [Текст] / П.С. Копылов [и др.] // Актуальные проблемы пожарной безопасности: материалы XXXV Международной научно-практической конференции. – М.: ВНИИПО. – 2023. – С. 809-812