

УДК 534.222.2

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГОРЮЧИХ СМЕСЕЙ ЗА УДАРНЫМИ ВОЛНАМИ В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВКИ ТРИФТОРЙОДМЕТАНА

А. В. Дракон, А. В. Ерёмин, М. Р. Коршунова, Е. Ю. Михеева

Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, eremin@iht.ru

Проведено экспериментальное исследование влияния добавок трифторйодметана CF_3I — одного из наиболее эффективных и безопасных как для человека, так и для окружающей среды ингибиторов горения — на инициированное ударной волной воспламенение многокомпонентных горючих смесей, а именно синтез-газа (смесь водорода, CO и метана) и шахтного газа (смесь метана и ацетилена). Добавка CF_3I сильно ингибирует воспламенение синтез-газа, в то время как на воспламенение шахтного газа влияет незначительно. Проведено кинетическое моделирование, и предложен кинетический механизм, описывающий наблюдаемые закономерности.

Ключевые слова: воспламенение, ингибирование, трифторйодметан.

DOI 10.15372/FGV20230306

ВВЕДЕНИЕ

Развитие способов предотвращения пожаров и взрывов является предметом устойчивого интереса. Данная проблема сложна и требует использования многочисленных методов как превентивного, так и экстренного характера. В качестве одного из возможных способов подавления и предотвращения возгораний и взрывов рассматривается использование химически активных ингибиторов, в частности галогенированных углеводородов, или галоалканов.

Галоалканы представляют собой алканоподобные химические соединения, в которых один, несколько или все атомы водорода замещены атомами галогенов, т. е. фтора, хлора, брома или йода. Химическая номенклатура подобных соединений довольно сложна, поэтому в промышленности их для краткости называют хладонами или фреонами и используют альтернативную систему именования; так, являющийся предметом настоящей работы трифторйодметан CF_3I известен также под названиями «трийодид», «йодогард», FIC-13I1 и др.

В отличие от инертных газов, чье пожаротушающее действие основано на вытеснении кислорода из очага возгорания, хладоны также выступают как термические и химические ин-

гибиторы. При введении в зону горения ингибитор быстро испаряется, понижая температуру; пары распространяются по объему, разбавляя и охлаждая горючую смесь подобно инертному газу, но более эффективно из-за большей теплоемкости многоатомной молекулы хладона. Вслед за испарением происходит распад ингибитора, приводящий к дополнительному потреблению тепла в ходе эндотермических реакций диссоциации и к разбавлению горючей смеси продуктами пиролиза. Одновременно с этим ингибитор и особенно его производные связывают и нейтрализуют активные радикалы горения. Совместно термическое и химическое подавление горения приводит к тому, что эффективная пожаротушающая концентрация хладона оказывается значительно меньше, чем у инертных газов и CO_2 .

Как правило, эффективность хладона как пожаротушающего агента возрастает с увеличением атомарной массы входящего в его состав галогена, т. е. в ряду от фтора до йода. Детали кинетики этого явления, однако, до настоящего времени остаются недостаточно изученными. Общий механизм химического ингибирования был предложен в классической работе [1]. Суть его заключалась в следующем: ингибирование обусловлено тушением возбужденных состояний и химическим связыванием активных радикалов O , OH , H и пр., что приводит к подавлению цепных реакций развития горения. Впоследствии отмечалось, впрочем, что в определенных условиях, в частности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2020-806 от 29 сентября 2020).

© Дракон А. В., Ерёмин А. В., Коршунова М. Р., Михеева Е. Ю., 2023.

при существенно повышенных температурах, достигающих 1 500 К, галогенсодержащие хладоны могут ускорять воспламенение метано-кислородных смесей [2–4], а некоторые из них сами по себе являются горючими веществами [5].

История использования хладонов в пожаротушении начинается с применения четыреххлористого углерода CCl_4 [6]. С 1907 г. он широко использовался в портативных огнетушителях и приобрел популярность из-за низкой электропроводности. Однако его токсичность привела к ряду отравлений, в том числе с летальными исходами, и постепенному отказу от применения.

Бромметан CH_3Br (хладон-1001) начал применяться в начале 20-х гг. XX в. после открытия его способности к подавлению горения. Из-за высокой токсичности он не использовался на гражданских объектах, однако применялся в военной авиации и на флоте. К сороковым годам началось производство бромхлорметана CH_2ClBr (хладон-1011), который был не только более эффективен, но и более безопасен, однако он не получил широкого распространения. После Второй мировой войны производство хладонов-104, 1001 и 1011 быстро сократилось из-за неприемлемой токсичности, и в 1947 г. начался интенсивный поиск новых пожаротушающих агентов [7]. После первичного тестирования более чем 60 хладонов четыре из них были отобраны для детального изучения: CF_2Br_2 (хладон-1202), CF_3Br (хладон-1301), $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ (Halon 2402) и CF_2BrCl (хладон-1211).

Последующие исследования показали, что наиболее эффективен CF_2Br_2 , но он и наиболее токсичен, в то время как лишь немногим менее эффективный CF_3Br оказался практически безвредным. В 1954 г. хладон-1202 был рекомендован для использования в военной технике, а хладон-1301 — в гражданской авиации и в портативных средствах пожаротушения. Резкий рост потребления хладонов приходится на 1963 г., когда были запатентованы и начали применяться стационарные системы автоматического пожаротушения. В 1968 г. в США хладон-1301 был официально сертифицирован и рекомендован как пожаротушающий агент [8], а впоследствии было одобрено и использование хладонов-1211 и 2402 [9, 10]. Эти три галоалкана стали наиболее широко используемыми в мире.

Одним из наиболее существенных недостатков перечисленных хладонов оказалось их влияние на окружающую среду. В 1974 г. было показано, что большинство бром- и хлорсодержащих галоалканов оказывают пагубное влияние на озоновый слой земной атмосферы [11]. Впоследствии выяснилось, что фторсодержащие алканы также обладают свойствами парниковых газов [12]. В результате этих открытий в 1987 г. ведущими государствами мира был подписан Монреальский протокол, и с 1994 г. производство озонразрушающих соединений, к которым относились все пожаротушающие агенты, было запрещено. В 2016 г. Кигалийская поправка еще более ужесточила ограничения на производство и использование соединений с высоким потенциалом глобального потепления [13], что снова простимулировало поиск и исследование свойств новых, экологически безопасных хладонов.

Эти строгие требования сильно сужают круг возможных соединений. Исследования, выполненные в метановых пламенах бунзеновской горелки [14], показали, что единственный безопасный хладон, чья эффективность сопоставима с являющимся де-факто эталонным хладоном-1301, — это трифторйодметан CF_3I . Его физические свойства также очень близки к свойствам хладона-1301, что облегчает переход на него в существующих системах пожаротушения. В настоящее время CF_3I является практически безальтернативным хладоном нового поколения. Следует отметить, что йодсодержащие соединения особенно эффективны для подавления воспламенения и детонации водорода, что делает их востребованными на АЭС для предотвращения взрыва водорода, выделяющегося в парокислородной реакции при катастрофах, подобных произошедшей на АЭС Фукусима [15].

Дальнейшее развитие и совершенствование методов пожаротушения и взрывоподавления требует детального исследования кинетики галогенсодержащих соединений и продуктов их пиролиза. В недавних работах [16, 17] исследовалось влияние галоалканов на воспламенение водорода, ацетилена и метана. Однако состав реальных горючих смесей зачастую бывает весьма сложным и может включать примеси, способные существенно повлиять на кинетику воспламенения. Одним из характерных примеров таких смесей является синтез-газ (сингаз) — широко используемая в про-

мышленности горючая смесь водорода, метана, моно- и диоксида углерода, конкретный состав которой может варьироваться в широких пределах в зависимости от технологии синтеза [18]. Среди посвященных экспериментальному исследованию воспламенения и горения синтез-газа работ можно выделить обзор [19], содержащий большое количество данных по скорости ламинарных пламен и задержке воспламенения в смесях $H_2 : CO$. Вместе с тем, данные о влиянии добавок CH_4 на воспламенение синтез-газа немногочисленны и относятся к сильно разбавленным смесям.

Другим важным примером является шахтный газ, способный вызывать катастрофические взрывы при разработке угольных месторождений, который наряду с метаном CH_4 содержит до 5 % ацетилена C_2H_2 . Ацетилен является чрезвычайно реакционноспособным углеводородом. Предельная энергия инициирования ацетилена искрой примерно в 17 раз меньше таковой для метана, температура самовоспламенения ниже на несколько сотен градусов, и, таким образом, можно ожидать, что ацетиленовая примесь существенным образом отразится на пределах воспламенения шахтного газа и его взрывоопасности. Воспламенение метаноацетиленовых смесей за ударными волнами исследовалось в работе [20]. Было показано, что добавление ацетилена в пропорции 1 : 10 к метану в разбавленную инертным газом метанокислородную смесь сокращает задержку воспламенения в несколько раз.

Переходя к проблемам кинетического анализа процессов химического ингибирования воспламенения горючих газов, следует упомянуть, что история развития детальных кинетических механизмов горения началась в 60-х гг. XX в. с исследований [21, 22], за которыми последовал ряд прорывных работ, среди которых можно выделить [23–29]. Их результаты позволили описать широкий спектр характеристик пламен и явлений воспламенения, опираясь на фундаментальные механизмы горения и значения констант скоростей реакций.

Большие успехи в области моделирования горения природного газа были достигнуты около двадцати лет назад, когда в результате продолжительной совместной работы нескольких ведущих групп был создан механизм GRI-Mech [30, 31], являвшийся стандартом вплоть до последнего времени. Уникальность примененного при его создании подхода заключается в ис-

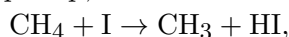
пользовании обширной базы экспериментальных и расчетных значений констант отдельных реакций и глобальной оптимизации механизма в пределах их погрешностей, что позволило добиться превосходного согласования расчетных результатов с многочисленными результатами измерения интегральных характеристик горения различных смесей.

Долгое время затруднение вызывало описание самовоспламенения водорода при относительно низких температурах $T < 1000$ К, однако благодаря механизму [32] удалось значительно улучшить согласование предсказываемых задержек воспламенения с расчетными. При $T < 900$ К все еще наблюдается заметное расхождение, для объяснения которого привлекаются самые различные гипотезы, включая предположение о роли квантовых эффектов [33]. Наличие прочих химически активных компонентов, характерное для синтез-газа, дополнительно усложняет задачу. Описание воспламенения ацетилена также достаточно сложно само по себе, и к настоящему времени эта задача не может считаться решенной для высоких концентраций и давлений. Получивший широкое признание механизм [34] хорошо описывает экспериментально наблюдавшиеся задержки воспламенения в сильно разбавленных смесях (концентрация C_2H_2 до 3 %), однако существенно завышает их для смесей с большим содержанием C_2H_2 [4, 35].

Со времен создания GRI-Mech достигнут значительный прогресс как в области экспериментальной диагностики, в частности методов лазерной диагностики в ударных трубах, позволяющих измерять коэффициенты скоростей отдельных реакций с точностью до ± 20 %, так и в области *ab initio* расчетов электронной структуры молекул и теории скоростей реакций, сделавших возможным вычисление констант скоростей многих реакций с химической точностью [36–38]. Это позволило уточнить многие константы скоростей реакций горения. Среди многочисленных недавних работ можно выделить исследования, посвященные развитию подмеханизмов H_2/CO [39–41] и созданию механизма AramcoMech [42]. Наиболее современным кинетическим механизмом горения водорода и природного газа является модель FFCM (foundational fuel chemistry model) [43], созданная на основе наиболее современных экспериментальных данных в рамках развития и совершенствования метода глобальной оп-

тимизации кинетического механизма для описания широкого спектра целевых экспериментальных данных по горению базовых топлив.

При этом, несмотря на значительный интерес к ингибированию воспламенения галогенсодержащими добавками, данные о кинетике взаимодействия продуктов пиролиза галоалканов с активными радикалами горения остаются существенно неполными. Лишь для отдельных элементарных реакций пиролиза хладонов константы скоростей были измерены прямым образом при температурах, характерных для самовоспламенения горючих смесей, однако и эти эксперименты, как правило, проводятся в очень сильно разбавленных смесях [44]. Большинство же экспериментальных значений констант скоростей реакций получены в проточных реакторах при существенно более низких температурах или определены эмпирическим образом при анализе данных по скорости распространения пламени. Это в полной мере относится даже к таким ключевым для процессов ингибирования и промотирования реакциям, как, например,



экспериментальные значения скорости которой были получены 40–60 лет назад [45, 46] и ограничены температурным диапазоном $600 \div 1150$ К. Большую значимость в связи с этим имеют набирающие популярность исследования методами квантовой химии, позволяющие из первых принципов получить с кинетической точностью значения скоростей реакций в диапазоне $250 \div 2500$ К [47].

Развитию кинетических механизмов горения метана в присутствии галогенированных углеводородов была посвящена серия работ [2, 5]. Авторы систематизировали данные большого количества работ по кинетике галоалканов и валидировали модель по экспериментальным данным по скорости распространения пламени в метаноокислородных смесях с добавками ингибиторов горения. Последняя версия механизма, использующая в том числе данные модели FFCM-1, представлена в [48]. Именно этот механизм применялся при моделировании воспламенения за ударными волнами в настоящей работе.

Таким образом, целью настоящей работы являлось экспериментальное и численное исследование влияния CF_3I на самовоспламенение модельных смесей синтез-газ и шахтный газ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Самовоспламенение горючих смесей наблюдалось за отраженными ударными волнами в ударной трубе стандартной конструкции. Выполненная из нержавеющей стали ударная труба имела внутренний диаметр 50 мм, длина камер высокого и низкого давления — 1.5 и 3.0 м соответственно. Оборудованное оптическими окнами исследуемое сечение находилось на расстоянии 13 мм от торца ударной трубы. Температура и давление за отраженной ударной волной варьировались в диапазонах $T_5 = 1000 \div 1800$ К и $p_5 = 4.2 \div 6.8$ бар соответственно. Их значения определялись в рамках стандартной теории ударной трубы по скорости падающей ударной волны, измеренной базовым методом с помощью калиброванных пьезоэлектрических датчиков давления PCB113B26.

Исследуемые смеси составлялись манометрическим методом. В качестве модельных смесей сингаз использовались стехиометрические смеси, содержащие 10 % $\text{H}_2 : \text{CO} : \text{O}_2$ или $\text{H}_2 : \text{CH}_4 : \text{CO} : \text{O}_2$ в аргоне с различным содержанием метана (1 : 3 и 1 : 5 по отношению к водороду), добавка CF_3I вводилась в концентрации 0.5 %. В качестве модельной смеси шахтный газ использовалась стехиометрическая смесь $\text{CH}_4 : \text{C}_2\text{H}_2 : \text{O}_2$ с соотношением $\text{C}_2\text{H}_2 : \text{CH}_4 = 1 : 5$, также разбавленная аргонном. Кроме того, для сравнения были исследованы монотопливные смеси $\text{H}_2 : \text{O}_2$ и $\text{CH}_4 : \text{O}_2$ аналогичного разбавления. Состав смесей и используемые в настоящей работе обозначения приведены в табл. 1 и 2.

Время задержки воспламенения после прохождения отраженной ударной волны через исследуемое сечение определялись путем регистрации сигнала излучения возбужденного радикала OH с помощью фотоэлектронного умножителя Hamamatsu H6780-04, оснащенного узкополосным интерференционным фильтром на длине волны $306 \div 310$ нм. Примеры зарегистрированных в эксперименте профилей давления и интенсивности излучения представлены на рис. 1.

Момент воспламенения определялся как точка пересечения касательной в точке максимальной скорости возрастания интенсивности излучения с осью времени. Одновременно наблюдался резкий рост давления в исследуемом сечении.

Таблица 1

Параметры экспериментов с модельной смесью сингаз

Состав, %						Номер смеси	Температура, К	Давление, бар
H ₂	O ₂	CO	CF ₃ I	CH ₄	Ar			
6.7	3.3	—	—	—	90	S1	1 030 ÷ 1 215	4.90 ÷ 5.45
4.4	3.3	2.3	—	—	90	S2	1 065 ÷ 1 199	5.19 ÷ 5.34
4.4	3.3	2.3	0.5	—	89.5	S3	1 329 ÷ 1 409	4.62 ÷ 5.06
3.5	4.05	1.75	—	0.7	90	S4	1 075 ÷ 1 298	4.88 ÷ 5.38
3.5	4.05	1.75	0.5	0.7	89.5	S5	1 342 ÷ 1 730	4.18 ÷ 4.75
3	4.25	1.5	—	1	90.2	S6	1 156 ÷ 1 286	4.45 ÷ 5.38
3	4.25	1.5	0.5	1	89.7	S7	1 384 ÷ 1 539	4.60 ÷ 4.81

Таблица 2

Параметры экспериментов с модельной смесью шахтный газ

Состав, %					Номер смеси	Температура, К	Давление, бар
CH ₄	O ₂	C ₂ H ₂	CF ₃ I	Ar			
3.3	6.7	—	—	90	M1	1 622 ÷ 1 758	3.14 ÷ 4.11
3.3	6.7	—	1	89	M2	1 504 ÷ 1 738	4.22 ÷ 4.82
2.7	6.75	0.55	—	90	M3	1 488 ÷ 1 640	4.32 ÷ 4.61
2.7	6.75	0.55	1	89	M4	1 469 ÷ 1 728	4.26 ÷ 4.82

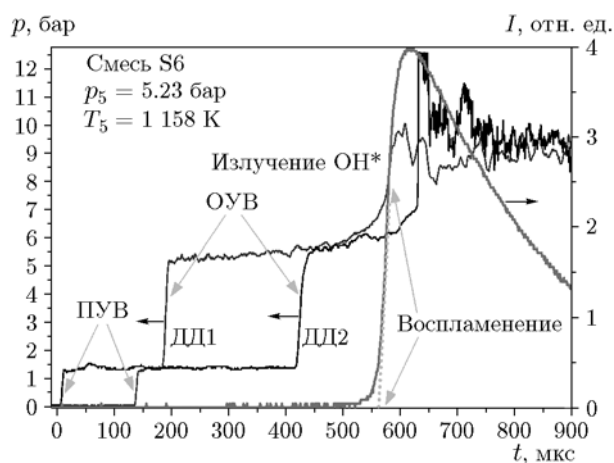


Рис. 1. Экспериментальные профили давления и излучения радикала OH* в исследуемом сечении ударной трубы:

ОУВ — отраженная ударная волна, ПУВ — падающая ударная волна

В ряде экспериментов спектральные свойства зоны горения в исследуемых смесях были изучены с помощью высокоскоростной ССД-камеры K018UV (ВНИИОФИ), оснащенной внешним спектрографом SpectraPro 150 с ди-

фракционной решеткой 300 штр/мм. Так называемый streak-режим работы камеры позволил получить времяразрешенные спектры излучения в диапазоне 290 ÷ 600 нм с временным разрешением ≈ 4 мкс и спектральным разрешением $\pm 3 \div 5$ нм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Измеренные в экспериментах задержки воспламенения представлены на рис. 2 и 3 (символы) вместе с результатами моделирования (линии, описаны ниже).

Значения времени задержки воспламенения в смеси 4.4 % H₂ + 3.3 % O₂ + 2.3 % CO + Ar оказались близки к значениям в контрольной смеси 6.7 % H₂ + 3.3 % O₂ + Ar. Добавка метана приводила к увеличению задержки воспламенения и сдвигу температурной зависимости в область более высоких температур. Добавление CF₃I приводило к выраженному ингибированию воспламенения, проявляющемуся в существенном увеличении задержки воспламенения и увеличении температурных пределов воспламенения более чем на 300 К.

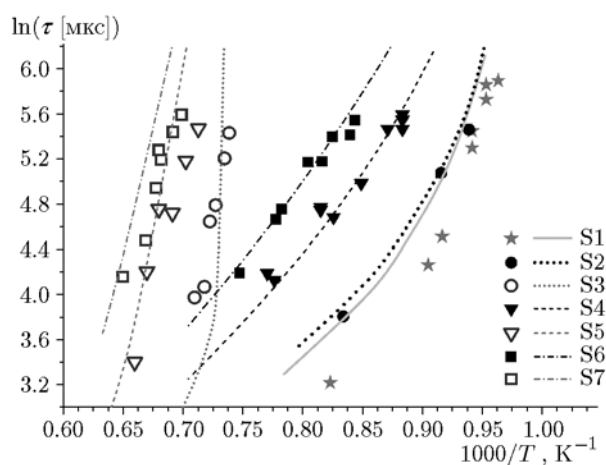


Рис. 2. Экспериментальные (символы) и расчетные (линии) значения времени задержки воспламенения в смесях сингаз (см. табл. 1)

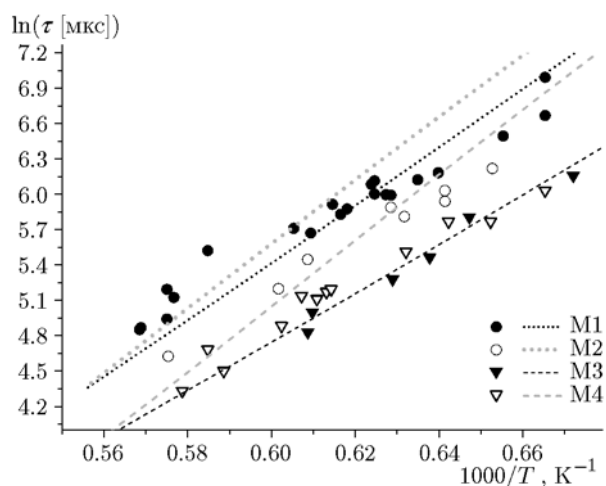


Рис. 3. Экспериментальные (символы) и расчетные (линии) значения времени задержки воспламенения в смесях шахтный газ (см. табл. 2)

В смесях шахтный газ из-за высокой реакционной способности ацетилена время задержки воспламенения было значительно меньше, чем в контрольной метанокислородной смеси. В противоположность существенному ингибированию воспламенения смесей синтез-газ, происходящему при более низких температурах, ингибирующее действие добавки CF_3I в данных условиях оказалось незначительным (см. рис. 3). Более того, в метанокислородной смеси несколько сократилось время задержки воспламенения, что согласуется с данными работ [4, 17], в которых наблюдалось промотирующее действие галоалканов при повышенных температурах.

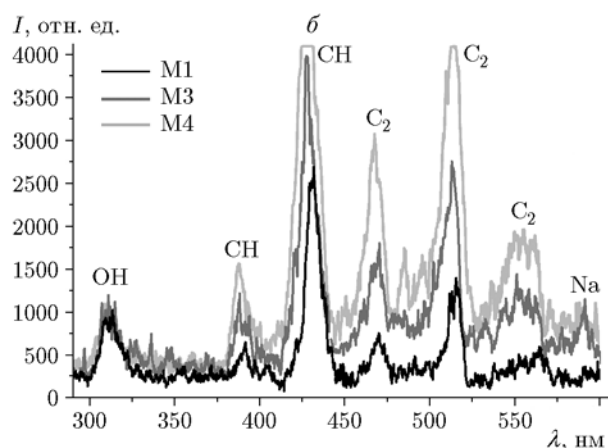
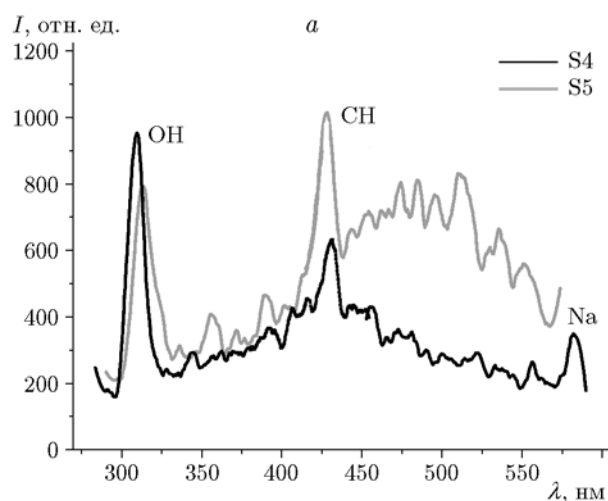


Рис. 4. Примеры излучательных спектров зоны воспламенения в диапазоне 290 ÷ 600 нм, полученных в экспериментах в смесях сингаз (а, см. табл. 1) при $T_{\text{ОУВ}} = 1210 \div 1430$ К, в смесях шахтный газ (б, см. табл. 2) при $T_{\text{ОУВ}} = 1710 \div 1740$ К

Примеры спектров излучения зоны горения, полученных в смесях сингаз и шахтный газ, представлены на рис. 4,а и 4,б соответственно. При обработке сигналы были сглажены при помощи метода Савицкого — Голея полиномом второй степени по 50 точкам. В момент воспламенения наблюдались выраженные линии радикала CH (435 нм), полосы Свана димера C_2 (473, 516 нм) и интенсивное излучение возбужденного радикала OH (306 ÷ 310 нм). Яркая D-линия натрия (589 нм) была видна также и после воспламенения.

Примечательно, что, несмотря на сильное ингибирование воспламенения смеси синтез-газ в присутствии добавки CF_3I , относительный уровень излучения радикала CH значительно увеличивался. Следует отметить, что схожий

эффект увеличения интенсивности излучения различных возбужденных радикалов в присутствии галогенсодержащего ингибитора наблюдался ранее в водородокислородных смесях [49]. Как показано в работе [49], этот факт исключает кинетические механизмы, связывающие эффективность ингибирования с тушением возбужденных состояний радикалов, и требует рассмотрения кинетики их захвата в реакциях с участием молекул ингибитора и продуктов его пиролиза.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетическое моделирование процессов воспламенения выполнялось с использованием программного пакета OpenSMOKE++ [50]. Пакет полностью совместим с являющимся стандартом моделирования форматом ChemKin и позволяет выполнять моделирование современных кинетических механизмов, включающих в себя до нескольких сотен соединений и нескольких десятков тысяч реакций. Моделирование выполнялось в нульмерном приближении неизотермического реактора постоянного объема, хорошо зарекомендовавшего себя для описания процессов воспламенения в ударно-нагретых потоках. Результатами расчета являлись временные профили температуры и концентраций компонентов газовой смеси. Расчетное время задержки воспламенения, подобно экспериментальному, определялось из профиля концентрации радикала OH.

Рассчитанные времена задержки воспламенения показаны на рис. 2 и 3 линиями. Видно, что использованный кинетический механизм обеспечивает хорошее согласование расчетных и экспериментальных данных в смесях синтез-газ. С другой стороны, в смесях шахтный газ механизм несколько переоценивает эффективность ингибирования.

Для выявления ключевых реакций, обуславливающих влияние добавки трифторйодметана на воспламенение, был проведен анализ чувствительности скорости образования радикала OH (являющегося характеристическим для процессов горения) на протяжении периода индукции к константам скоростей реакций использованного кинетического механизма. Результаты анализа представлены на рис. 5. Можно отметить, что в обеих смесях наблюдается противонаправленное действие многочисленных реакций с участием молекулы CF₃I

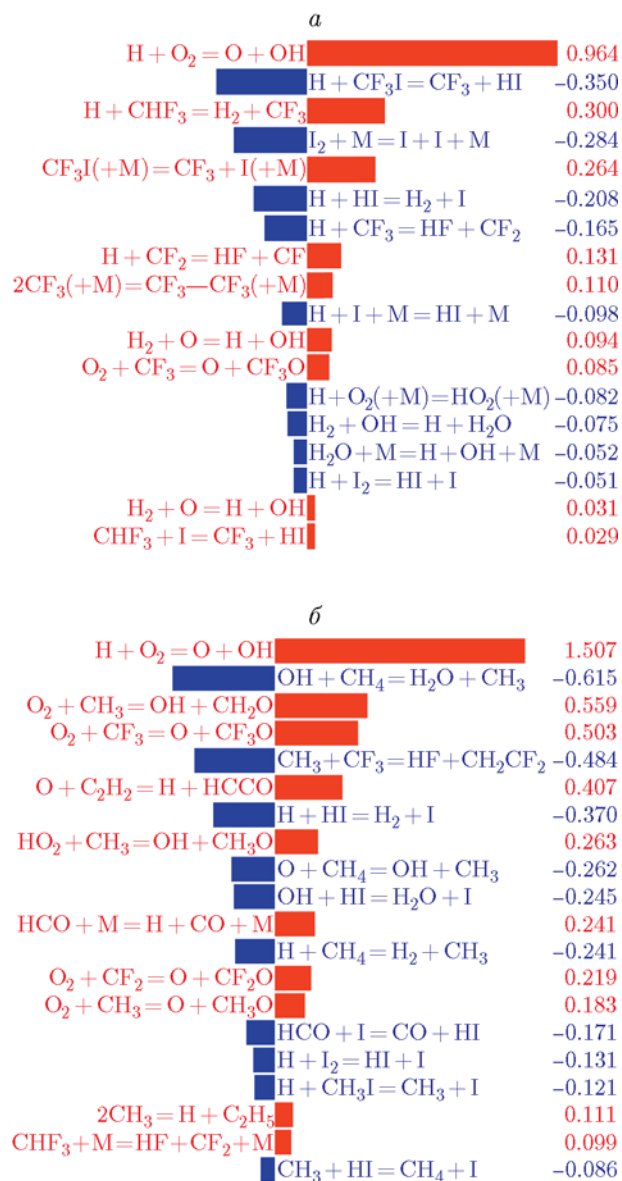


Рис. 5. Результаты анализа чувствительности скорости образования радикала OH в течение периода индукции к константам скоростей реакций для смеси сингаз S3 при $T = 1380$ К (а) и смеси шахтный газ M4 при $T = 1600$ К (б)

и ее производных. С одной стороны, развитие цепных реакций тормозится реакциями связывания активных радикалов вида $H + CF_3I \rightarrow CF_3 + HI$, $H + HI \rightarrow H_2 + I$ и т. п., с другой — активные радикалы нарабатываются в реакциях $CH_4 + I \rightarrow CH_3 + HI$, $O_2 + CF_3 \rightarrow O + CF_3O$ и т. п. Результирующий ингибирующий либо промотирующий эффект, таким образом, оказывается зависящим от баланса скоростей большого количества реакций в конкретных условиях.

Как отмечалось выше, данные по кинетике галоалканов существенно неполны, что не позволяет сделать однозначных выводов о возможных причинах наблюдающегося расхождения расчета и эксперимента для смесей шахтный газ. В частности, обращает на себя внимание высокая чувствительность процесса воспламенения метановой смеси к значению константы скорости реакции между двумя активными радикалами $\text{CH}_3 + \text{CF}_3 \rightarrow \text{HF} + \text{CH}_2\text{CF}_2$, экспериментальное исследование которой крайне затруднено в силу ее природы, поэтому в механизме [48] используется расчетное значение ее константы, определенное методом мономолекулярных реакций RRKM в [51].

Таким образом, следует отметить, что дальнейшее уточнение кинетики пиролиза и окисления фтор- и йодсодержащих соединений требует систематического анализа экспериментальных данных, полученных в широком диапазоне режимов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально измеренные температурные зависимости времени задержки воспламенения многокомпонентных горючих смесей за ударными волнами показали, что в модельных смесях синтез-газ добавка CF_3I сильно ингибирует воспламенение, в то время как в смесях шахтный газ ингибирующий эффект незначителен. Численное моделирование исследуемых процессов с использованием современного кинетического механизма продемонстрировало хорошее совпадение с полученными экспериментальными данными. Анализ чувствительности скорости образования радикала OH на протяжении периода индукции к константам скоростей реакций позволил выявить ключевые реакции, определяющие различие ингибирующего эффекта добавок трифторйодметана на ударно-волновое воспламенение синтез-газа и шахтного газа.

Полученные результаты могут быть использованы при развитии новых методов обеспечения пожаро- и взрывобезопасности.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Hastie J. W.** Molecular basis of flame inhibition // *J. Res. Nat. Bur. Stand. A. Phys. Chem.* — 1973. — V. 77. — P. 733–754. — DOI: 0.6028/jres.077A.045.
2. **Babushok V., Noto T., Burgess D. R., Hamins A., Tsang W.** Influence of CF_3I , CF_3Br , and CF_3H on the high-temperature combustion of methane // *Combust. Flame.* — 1996. — V. 107, N 4. — P. 351–367. — DOI: 10.1016/S0010-2180(96)00052-1.
3. **Азатян В. В., Шебеко Ю. Н., Шебеко А. Ю., Навценя В. Ю.** О промотировании и ингибировании фторированными углеводородами горения метана в окислительных средах с различным содержанием кислорода // *Хим. физика.* — 2010. — Т. 29, № 9. — С. 42–51.
4. **Drakon A., Eremin A., Matveeva N., Mikheyeva E.** The opposite influences of flame suppressants on the ignition of combustible mixtures behind shock waves // *Combust. Flame.* — 2017. — V. 176. — P. 592–598. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2016.11.001.
5. **Babushok V. I., Linteris G. T., Meier O. C.** Combustion properties of halogenated fire suppressants // *Combust. Flame.* — 2012. — V. 149, N 12. — P. 3569–3575. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2012.07.005.
6. **Wharry D., Hirst R.** *Fire Technology: Chemistry and Combustion.* — Leicester, UK: Inst. of Fire Engineers, 1974.
7. **The Halogenated Extinguishing Agents.** — NFPA Quarterly, National Fire Protection Association, Quincy, MA, 1954.
8. **Standard on Halogenated Fire Extinguishing Agent Systems.** — NFPA 12A-T, National Fire Protection Association, Quincy, MA, 1968.
9. **Standard on Halon 1211 Fire Extinguishing Systems.** — NFPA 12B, National Fire Protection Association, Quincy, MA, 1990.
10. **Tentative Standard on Halon 2402 Fire Extinguishing Systems.** — NFPA 12C-T, National Fire Protection Association, Quincy, MA, 1983.
11. **Molina M. J., Rowland F. S.** Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone // *Nature.* — 1974. — V. 249. — P. 810–814. — DOI: 10.1038/249810a0.
12. **Standard on Clean Agent Fire Extinguishing Systems.** — NFPA 2001, National Fire Protection Association, Quincy, MA, 2012.
13. **Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer.** — Rep. of the Halon Technical Options Committee, Dec. 2018. — V. 1.
14. **Filipczak R. A.** Agent Decomposition Products of Halon Alternative Agents. — Federal Aviation Administration Technical Center Atlantic City, NJ 08405 (609-485-4529). https://www.nist.gov/system/files/documents/el/fire_research/R9302932.pdf.
15. **IV. Accident response at TEPCO's Fukushima Daiichi NPS.** — Interim Rep.: Investigation Committee on the Accident at Fukushima Nuclear Power Stations of Tokyo Electric Power Company, 2011.

16. **Drakon A., Eremin A.** On relative effectiveness of halogenated hydrocarbons for suppression of hydrogen-oxygen mixture autoignition // *Combust. Sci. Technol.* — 2018. — V. 190, N 3. — P. 550–555. — DOI: 10.1080/00102202.2017.1402011.
17. **Drakon A., Eremin A.** The influence of iodinated fire suppressants on shock-induced ignition of acetylene- and methane-oxygen mixtures // *Combust. Sci. Technol.* — 2018. — V. 190, N 11. — P. 2061–2065. — DOI: 10.1080/00102202.2018.1481402.
18. **Зайченко В. М., Лавренов В. А., Ларина О. М., Лищинер И. И., Малова О. В.** Энергетическая утилизация биомассы. Новые технологии // *Теплофизика высоких температур.* — 2020. — Т. 58, № 4. — С. 723–731. — DOI: 10.31857/S0040364420040171.
19. **Lee H. C., Jiang L. Y., Mohamad A. A.** A review on the laminar flame speed and ignition delay time of Syngas mixtures // *Int. J. Hydrogen Energy.* — 2014. — V. 39, N 2. — P. 1105–1121. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.10.068.
20. **Krishnan K. S., Ravikumar R., Bhaskaran K. A.** Experimental and analytical studies on the ignition of methane-acetylene mixtures // *Combust. Flame.* — 1983. — V. 49, N 1-3. — P. 41–50. — DOI: 10.1016/0010-2180(83)90149-9.
21. **Dixon-Lewis G.** Flame structure and flame reaction kinetics. I. Solution of conservation equations and application to rich hydrogen-oxygen flames // *Proc. Roy. Soc. London. A.* — 1967. — V. 298, N 1455. — P. 495–513. — DOI: 10.1098/rspa.1967.0117.
22. **Dixon-Lewis G.** Flame structure and flame reaction kinetics. V. Investigation of reaction mechanism in a rich hydrogen + nitrogen + oxygen flame by solution of conservation equations // *Proc. Roy. Soc. London. A.* — 1970. — V. 317, N 1529. — P. 235–263. — DOI: 10.1098/rspa.1970.0114.
23. **Warnatz J.** The structure of laminar alkane-, alkene-, and acetylene flames // *Symp. (Int.) Combust.* — 1981. — V. 18, N 1. — P. 369–384. — DOI: 10.1016/S0082-0784(81)80042-2.
24. **Warnatz J.** The mechanism of high temperature combustion of propane and butane // *Combust. Sci. Technol.* — 1983. — V. 34, N 1-6. — P. 177–200. — DOI: 10.1080/00102208308923692.
25. **Miller J. A., Mitchell R. E., Smooke M. D., Kee R. J.** Toward a comprehensive chemical kinetic mechanism for the oxidation of acetylene: Comparison of model predictions with results from flame and shock tube experiments // *Symp. (Int.) Combust.* — 1982. — V. 19, N 1. — P. 181–196. — DOI: 10.1016/S0082-0784(82)80189-6.
26. **Kee R. J., Miller J. A., Evans G. H., Dixon-Lewis G.** A computational model of the structure and extinction of strained, opposed flow, premixed methane-air flames // *Symp. (Int.) Combust.* — 1989. — V. 22, N 1. — P. 1479–1494. — DOI: 10.1016/S0082-0784(89)80158-4.
27. **Westbrook C. K., Dryer F. L.** Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 1984. — V. 10, N 1. — P. 1–57. — DOI: 10.1016/0360-1285(84)90118-7.
28. **Westbrook C. K., Pitz W. J.** A comprehensive chemical kinetic reaction mechanism for oxidation and pyrolysis of propane and propene // *Combust. Sci. Technol.* — 1984. — V. 37, N 3-4. — P. 117–152. — DOI: 10.1080/00102208408923750.
29. **Westbrook C. K., Dryer F. L.** Chemical kinetics and modeling of combustion processes // *Symp. (Int.) Combust.* — 1981. — V. 18, N 1. — P. 749–767. — DOI: 10.1016/S0082-0784(81)80079-3.
30. **Frenklach M., Wang H., Goldenberg M., Smith G. P., Golden D. M., Bowman C. T., Hanson R. K., Gardiner W. C., Lissianski V.** GRI-Mech: An optimized detailed chemical reaction mechanism for methane combustion // *Tech. Rep. GRI-95/0058.* — Berkeley: Gas Research Institute, Chicago, 1995.
31. **Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., Moriarty N. W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C. T., Hanson R. K., Song S., Gardiner W. C., Jr.** GRI-Mech 3.0. — <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/version30/text30.html>.
32. **Hong Z., Davidson D. F., Hanson R. K.** An improved H₂/O₂ mechanism based on recent shock tube/laser absorption measurements // *Combust. Flame.* — 2011. — V. 158, N 4. — P. 633–644. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2010.10.002.
33. **Drakon A. V., Emelianov A. V., Eremin A. V., Gurentsov E. V., Petrushevich Yu. V., Starostin A. N., Taran M. D., Fortov V. E.** Quantum phenomena in ignition and detonation at elevated density // *Phys. Rev. Lett.* — 2012. — V. 109, N 18. — P. 183201. — DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.183201.
34. **Wang H., Laskin A.** A comprehensive kinetic model of ethylene and acetylene oxidation at high temperatures. — *Prog. Rep.* — <http://ignis.usc.edu/Mechanisms/C2-C4/c2.pdf>.
35. **Bradley J. N., Kistiakowsky G. B.** Shock wave studies by mass spectrometry. II. Polymerization and oxidation of acetylene // *J. Chem. Phys.* — 1961. — V. 35, N 1. — P. 264–270. — DOI: 10.1063/1.1731898.
36. **Miller J. A., Pilling M. J., Troe J.** Unravelling combustion mechanisms through a quantitative understanding of elementary reactions // *Proc. Combust. Inst.* — 2005. — V. 30, N 1. — P. 43–88. — DOI: 10.1016/j.proci.2004.08.281.
37. **Fernández-Ramos A., Miller J. A., Klippenstein S. J., Truhlar D. G.** Modeling

- the kinetics of bimolecular reactions // *Chem. Rev.* — 2006. — V. 106, N 11. — P. 4518–4584. — DOI: 10.1021/cr050205w.
38. **Miller J. A., Klippenstein S. J.** Master equation methods in gas phase chemical kinetics // *J. Phys. Chem. A.* — 2006. — V. 110, N 36. — P. 10528–10544. — DOI: 10.1021/jp062693x.
39. **Konnov A. A.** Remaining uncertainties in the kinetic mechanism of hydrogen combustion // *Combust. Flame.* — 2008. — V. 152, N 4. — P. 507–528. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2007.10.024.
40. **Saxena P., Williams F. A.** Testing a small detailed chemical-kinetic mechanism for the combustion of hydrogen and carbon monoxide // *Combust. Flame.* — 2006. — V. 145, N 1-2. — P. 316–323. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2005.10.004.
41. **Davis S. G., Joshi A. V., Wang H., Egolfopoulos F.** An optimized kinetic model of H_2/CO combustion // *Proc. Combust. Inst.* — 2005. — V. 30, N 1. — P. 1283–1292. — DOI: 10.1016/j.proci.2004.08.252.
42. **AramcoMech 2.0.** — 2016. — <https://www.nuigalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads/aramcomech20/>.
43. **Smith G. P., Tao Y., Wang H.** Foundational Fuel Chemistry Model Version 1.0 (FFCM-1). — 2016. — <http://nanoenergy.stanford.edu/ffcm1>.
44. **Дракон А. В., Емельянов А. В., Еремин А. В., Яценко П. И.** Исследование диссоциации трифторметана в широком диапазоне температур и давлений с использованием метода молекулярно-резонансной абсорбционной спектроскопии // *Теплофизика высоких температур.* — 2017. — Т. 55, № 2. — С. 247–254. — DOI: 10.7868/S00040364417020041.
45. **Goy C. A., Pritchard H. O.** Kinetics and thermodynamics of the reaction between iodine and methane and the heat of formation of methyl iodide // *J. Phys. Chem.* — 1965. — V. 69, N 9. — P. 3040–3042. — DOI: 10.1021/j100893a037.
46. **Pardini S. P., Martin D. S.** Kinetics of the reaction between methane and iodine from 830 to 1150 K in the presence and absence of oxygen // *Int. J. Chem. Kinet.* — 1983. — V. 15, N 10. — P. 1031–1043. — DOI: 10.1002/kin.550151007.
47. **Mečiarová K., Šulka M., Canneaux S., Louis F., Černušák I.** A theoretical study of the kinetics of the forward and reverse reactions $HI + CH_3 = I + CH_4$ // *Chem. Phys. Lett.* — 2011. — V. 517, N 4-6. — P. 149–154. — DOI: 10.1016/j.cplett.2011.10.029.
48. **Babushok V. I., Burgess D. R., Jr, Linteris G. T.** A kinetic mechanism for CF_3I inhibition of methane-air flames // *Combust. Sci. Technol.* — 2022. — DOI: 10.1080/00102202.2022.2041622.
49. **Еремин А. В., Коршунова М. Р., Михеева Е. Ю.** О влиянии ингибиторов горения на уровень неравновесного излучения при воспламенении водородокислородных смесей за ударной волной // *Физика горения и взрыва.* — 2019. — Т. 55, № 1. — С. 136–139. — DOI: 10.15372/FGV20190114.
50. **Cuoci A., Frassoldati A., Faravelli T., Ranzi E.** OpenSMOKE++: An object-oriented framework for the numerical modeling of reactive systems with detailed kinetic mechanisms // *Comput. Phys. Commun.* — 2015. — V. 192. — P. 237–264. — DOI: 10.1016/j.cpc.2015.02.014.
51. **Burgess D. R., Jr, Zachariah M. R., Tsang W., Westmoreland P. R.** Thermochemical and chemical kinetic data for fluorinated hydrocarbons // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 1995. — V. 21, N 6. — P. 453–529. — DOI: 10.1016/0360-1285(95)00009-7.

Поступила в редакцию 30.06.2022.

После доработки 28.07.2022.

Принята к публикации 07.09.2022.