

# О неэффективности галогенсодержащих соединений как подавителей воспламенения метано-кислородных смесей за ударными волнами

А. В. Дракон и А. В. Ерёмин

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва  
125412, Россия

E-mail: eremin@ihed.ras.ru

Статья поступила в редакцию 11 июня 2019 г.

**Аннотация.** В работе экспериментально исследовано влияние добавок йодсодержащих углеводородов  $\text{CF}_3\text{I}$  и  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ , известных как ингибиторы горения, на воспламенение метано-кислородных смесей за ударными волнами. Полученные температурные зависимости времени индукции показали, что оба ингибитора не только не продемонстрировали заметной ингибирующей активности, но и, напротив, привели к существенному ускорению развития воспламенения, подобно изученным ранее хладонам  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{H}$  и  $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ . Проведенный кинетический анализ позволяет заключить, что существование эффективного галогенсодержащего ингибитора воспламенения метана за ударной волной маловероятно. <https://doi.org/10.33849/2019112>

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Предотвращение катастрофических взрывов газовых смесей (в частности, в угольных шахтах, на атомных станциях и других промышленных объектах) является сложной проблемой, с которой сталкиваются как существующие, так и перспективные технологии энергетики. В качестве одного из возможных путей её решения часто рассматривается превентивное или экстренное введение в газовую смесь химически активных добавок, которые должны подавить развитие воспламенения и детонации. Ряд галогенсодержащих углеводородов в настоящее время успешно используется в пожаротушении и рассматривается в качестве перспективных ингибиторов детонации; известно, что их эффективность обусловлена не только вытеснением кислорода из зоны горения и сильным эндотермическим эффектом их пиролиза, приводящим к резкому падению температуры очага горения, но также, в значительной степени, их химической активностью. Обобщенный механизм химического ингибирования воспламенения был предложен в классической статье [1], объяснявшей пламягасящее действие активных добавок влиянием реакций связывания радикалов O, OH и H, конкурирующими с реакциями цепного механизма окисления и, таким образом, подавляющими развитие горения. Впоследствии были развиты кинетические схемы, описывающие ингибирование ламинарных пламен и детонации углеводородо-воздушных смесей галогенсодержащими соединениями [2, 3].

В последние десятилетия повышенное внимание уделялось медицинским и экологическим аспектам технологий пожаротушения. Многие галогенсодержащие углеводороды в наши дни рассматриваются как токсичные, озоноразрушающие и/или парниковые газы и запрещены Монреальским протоколом. В связи с этим повышенное внимание уделяется йодсодержащим хладонам, таким как  $\text{CF}_3\text{I}$  и  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ , которые, хотя и обладают достаточно высокой стоимостью, однако зарекомендовали себя как экологически безопасные и в то же время эффективные ингибиторы горения. В частности, в недавней статье [4] было показано, что эти соединения являются одними из наиболее эффективных ингибиторов воспламенения водорода за ударными волнами. В то же время следует заметить, что исследо-

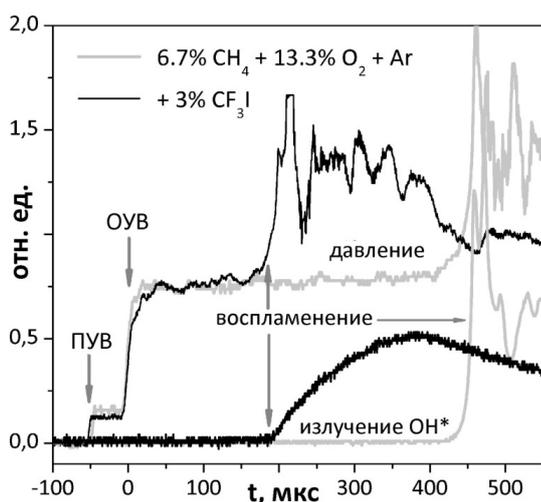
вание химических свойств прочих галогенсодержащих хладонов по-прежнему представляет интерес, т.к. требования к нетоксичности и безопасности эффективного ингибитора детонации могут быть значительно снижены в случае его эпизодического применения в заведомо безлюдных объемах, таких как контейменты ядерных реакторов.

Однако уже в статье [1] было отмечено, что при определенных условиях (прежде всего при повышенных температурах) галогенсодержащие соединения могут утрачивать свои ингибирующие свойства и даже приводить к ускорению развития воспламенения. Впоследствии было показано, что галогенсодержащие хладоны могут ускорять развитие воспламенения в метано-кислородных смесях [3, 5–7], ускорять развитие бескислородной детонации ацетилена [8], и, более того, достаточно горючи сами по себе [9].

Таким образом, развитие перспективных технологий пожаро- и взрывобезопасности требует разработки исчерпывающих кинетических моделей пиролиза и окисления галогенуглеродов и их влияния на процессы горения, которые должны быть подкреплены экспериментальным изучением воспламенения горючих смесей с добавки галогенуглеродов в широком диапазоне параметров.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ

Эксперименты проводились в ударной трубе стандартной конструкции из нержавеющей стали в приготовленных манометрическим способом стехиометрических метано-кислородных смесях, разбавленных аргоном до 20% и содержащих 1–3% исследуемых ингибиторов. Оборудованное оптическими окнами исследуемое сечение располагалось в 13 мм от торцевой плоскости камеры высокого давления. Труба была оборудована несколькими калиброванными пьезоэлектрическими датчиками давления РСВ113В, позволяющими измерить скорость падающей ударной волны (ПУВ) базовым методом с точностью до 0.5%. Значения температуры  $T_{\text{ОУВ}}$  и давления  $P_{\text{ОУВ}}$  ударно-нагретой газовой «пробки» за отраженной ударной волной (ОУВ) рассчитывались общепринятым итерационным методом в приближении одномерной теории ударной трубы [10].



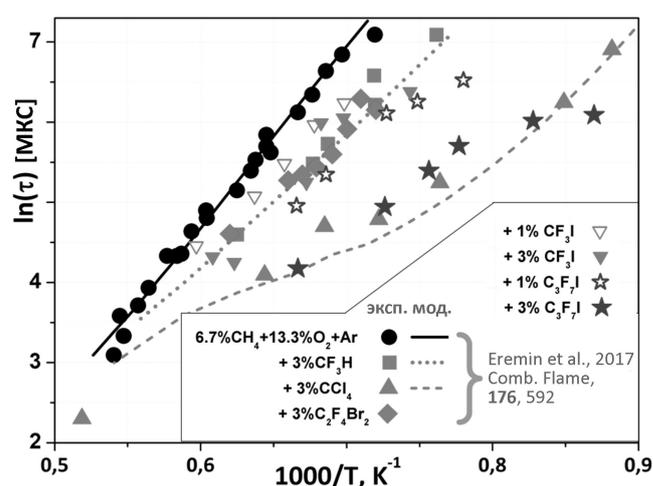
**Рисунок 1.** Типичные осциллограммы, полученные в экспериментах.

Температурная зависимость времени задержки воспламенения (также называемого временем индукции) рассматривалась как основная характеристика исследуемых смесей. Для определения времени задержки использовалась регистрация сигнала эмиссии радикала  $\text{OH}^*$ , являющегося характеристическим для процессов горения углеводород-кислородных смесей. В ходе эксперимента сигнал хемилюминисценции возбужденного  $\text{OH}^*$  регистрировался фотоэлектронным умножителем Hamamatsu H9307-03, оснащенный интерференционным фильтром с пропусканием в области  $310 \pm 5$  нм. Воспламенение горючей смеси характеризуется значительным энерговыделением и сопровождается резким ростом концентрации  $\text{OH}^*$  как в основном, так и в возбужденном состояниях; резкий рост сигнала хемилюминисценции  $\text{OH}^*$ , таким образом, принимался за окончание периода индукции, отсчитывающегося от прохождения ОУВ через исследуемое сечение. За точное значение момента воспламенения принималось пересечение касательной в точке максимальной крутизны профиля излучения  $\text{OH}^*$  с осью времени. Практически одновременно пьезоэлектрическим датчиком регистрировалось значительное и резкое увеличение давления в исследуемом сечении. Примеры типичных осциллограмм приведены на рисунке 1.

Численное моделирование кинетики развития воспламенения метано-кислородных смесей осуществлялось в программном пакете ChemKin [11] с использованием кинетического механизма GRI-Mech 3.0 [12], хорошо зарекомендовавшего себя при моделировании процессов окисления и горения компонент природного газа, за ударными волнами, в ламинарных пламенах и точных реакторах.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И АНАЛИЗ

На рисунке 2 представлены результаты измерений задержек воспламенения стехиометрических метано-кислородных смесей с добавками йодсодержащих соединений  $\text{CF}_3\text{I}$  и  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$  в различной концентрации. На том же рисунке отображены результаты предшествующей работы [7] для других галогенсодержащих соеди-



**Рисунок 2.** Экспериментальные (символы) и расчетные (линии) температурные зависимости времени задержки воспламенения смеси  $6.7\% \text{CH}_4 + 13.3\% \text{O}_2 + \text{Ar}$ , содержащей добавки различных ингибиторов горения.

нений, а также результаты численного моделирования с использованием предложенного в ней кинетического механизма пиролиза  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CF}_3\text{H}$ , демонстрирующие хорошее согласие с экспериментальными данными. Черными кружками показаны значения времени индукции, наблюдавшиеся в экспериментах в контрольной смеси  $6.7\% \text{CH}_4 + 13.3\% \text{O}_2 + \text{Ar}$  при давлениях за ОУВ в диапазоне 4.0–6.5 атм, а черной сплошной линией — результат моделирования воспламенения этой смеси по механизму GRI-Mech 3.0 в изобарическом приближении при давлении  $P = 5.0$  атм. Наблюдается очень хорошее согласие эксперимента и расчета. Примечательно, что в исследованном диапазоне условий температурная зависимость времени задержки воспламенения в аррениусовских координатах с хорошей точностью аппроксимируется прямой, наклон которой соответствует эффективной энергии активации процесса около 43800 кал/моль. В рамках теории цепного воспламенения период индукции в общем случае оказывается пропорциональным значению выражения

$$\tau \sim \frac{1}{\varphi} \frac{\sqrt{2}\varphi^2}{2k_p\omega_0}, \quad (1)$$

где  $\varphi = f - g$  — разность скоростей разветвления и обрыва цепей при единичных концентрациях радикалов,  $k_p$  — константа скорости разветвления,  $\omega_0$  — скорость зарождения цепей в реакциях молекулярных компонентов [13]. Температурная зависимость времени индукции, таким образом, имеет достаточно сложный характер и имеет линейный вид в аррениусовских координатах лишь в ограниченном температурном диапазоне, достаточно далёком от предела воспламенения, в котором скорости обрыва являются незначительными по сравнению со скоростью разветвления цепей.

Прочие символы на рисунке 2 представляют значения времени задержки воспламенения, измеренные в смеси  $6.7\% \text{CH}_4 + 13.3\% \text{O}_2 + \text{Ar}$  с добавками различных галогензамещенных углеводородов. Присутствие  $\text{CF}_3\text{I}$  и  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$  очевидным образом сокращает время задержки воспламенения, подобно ранее исследованным ингиби-

торам горения  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{I}$  and  $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$  [7]. Можно также заметить, что химическая активность галогенуглеродных добавок приводит также к уменьшению наклона температурной зависимости, т.е. к уменьшению эффективной энергии активации, что, по-видимому, может свидетельствовать об изменении ведущей реакции воспламенения.

Таким образом, йодсодержащие пожаротушащие соединения демонстрируют явную промотирующую активность при воспламенении метано-кислородной смеси за ударными волнами, как и ранее исследованные хлоро-, фторо- и бромсодержащие.

При обсуждении механизма данного явления следует учесть, что воспламенение в ударно-нагретом газе принципиально отличается от других видов воспламенения, для которых характерно инициирование цепных реакций горения воздействием компактного источника энергии на смесь, находящуюся при комнатной температуре. В таких условиях, как и при распространении пламени, ключевую роль в развитии горения играют процессы теплопроводности и диффузии активных радикалов, тогда как за ударной волной процесс происходит в условиях полной гомогенности смеси в объеме и определяется исключительно кинетикой зарождения, ветвления и обрыва цепей. Хотя сценарий ударно-волнового воспламенения маловероятен (однако отнюдь не невозможен) в реальных условиях, его исследование позволяет получить ценную информацию для фундаментальных исследований влияния различных ингибиторов на воспламенение.

В отличие от  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CF}_3\text{H}$  механизм пиролиза и окисления  $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{I}$  и  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$  изучен недостаточно, и многие ключевые реакции остаются неисследованными, а имеющиеся экспериментальные данные не позволяют дать надежные оценки многочисленных неизвестных констант. Очевидно, что развитие количественных кинетических моделей влияния бром- и йодсодержащих соединений на воспламенение является задачей будущих исследований. Поэтому в данной работе анализ ограничен попыткой оценить некоторые принципиальные пределы возможности химического ингибирования воспламенения метана галогенсодержащими соединениями.

Цепной механизм горения метана хорошо изучен [12]. В смеси, не содержащей химически активных добавок, зарождение цепей происходит в реакции  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \xrightarrow{E_a=56800 \text{ кал/моль}} \text{CH}_3 + \text{HO}_2$ , а наработка радикалов — в последующих реакциях развития и ветвления цепей, в частности  $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \xrightarrow{E_a=40700 \text{ кал/моль}} \text{HCO} + \text{HO}_2$ , в значительной степени определяющих характер температурной зависимости скорости ветвления и, как следствие — времени задержки воспламенения. Для выполнения своей функции химические ингибиторы горения должны участвовать в реакциях связывания радикалов и обрыва цепей, таким образом замедляя или даже останавливая развитие воспламенения. Как было показано в [4, 7] при воспламенении водорода за ударными волнами в диапазоне температур 950–1400 К действительно происходит существенное ингибирование процесса при добавлении галогенсодержащих ингибиторов. Предложенный кинетический механизм позволил успешно описать увеличение времени индукции в при-

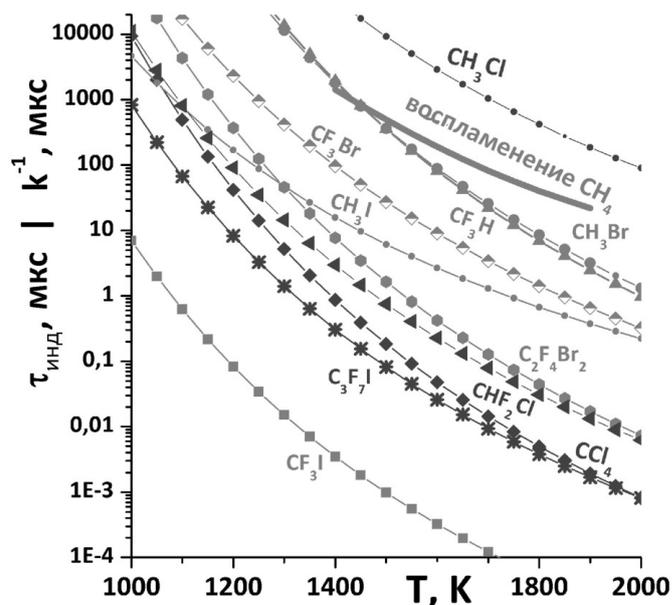
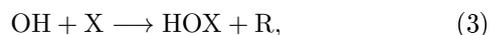
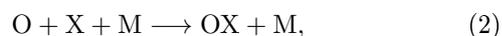


Рисунок 3. Характерные времена распада различных ингибиторов горения в сравнении со временем задержки воспламенения метано-кислородной смеси  $6.7\% \text{CH}_4 + 13.3\% \text{O}_2 + \text{Ar}$ .

сутствии ингибитора; анализ полученных данных показал, что ключевыми реакциями ингибирования в этих условиях являются реакции типа:



где X — галогенсодержащее соединение, а R — радикал, менее активный, чем O и H.

При повышенных температурах, однако, галогенсодержащие ингибиторы сами диссоциируют, производя атомарные галогены ( $\text{CCl}_4 \longrightarrow \text{CCl}_3 + \text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{F}_4\text{Br} + \text{Br}$ ,  $\text{CF}_3\text{I} \longrightarrow \text{CF}_3 + \text{I}$  и т.п.) или галогенуглеродные радикалы, в частности дифторметилен ( $\text{CF}_3\text{H} \longrightarrow \text{CF}_2 + \text{HF}$ ,  $\text{CHF}_2\text{Cl} \longrightarrow \text{CF}_2 + \text{HCl}$  и т.п.). На рисунке 3 представлены температурные зависимости характерного времени распада некоторых ингибиторов горения [14–24] в сравнении с температурной зависимостью времени задержки воспламенения метано-кислородной смеси. Можно видеть, что в типичных условиях ударно-трубного эксперимента большинство рассмотренных ингибиторов очень быстро распадаются практически полностью. Высвобождаемые галогены взаимодействуют с метаном в реакциях



производя чрезвычайно активный радикал  $\text{CH}_3$  и таким образом инициируя цепные реакции; радикал же  $\text{CF}_2$  расщепляет молекулярный кислород в реакции



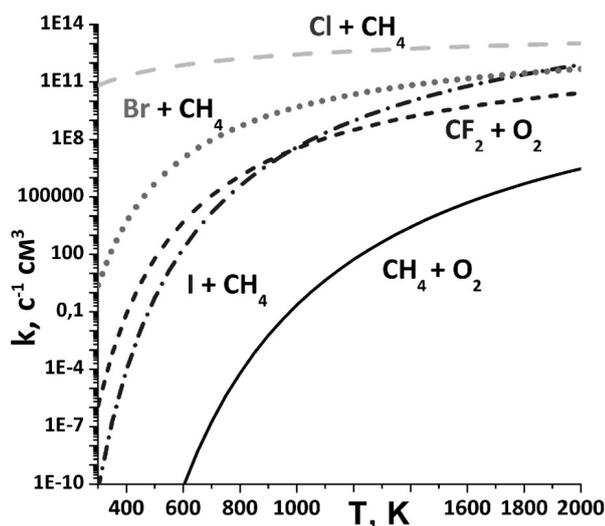


Рисунок 4. Скорости реакций взаимодействия галогенов с метаном в сравнении со скоростью реакции  $6.7\%CH_4 + 13.3\%O_2 + Ar$ .

приводя к тому же эффекту. На рисунке 4 представлены рассчитанные авторами температурные зависимости скоростей приведенных выше реакций. Можно видеть, что в диапазоне температур 1000–1500 К скорости реакций  $CH_4 + X \rightarrow CH_3 + HX$  (где X — атомарный галоген) и  $CF_2 + O_2 \rightarrow COF_2 + O$  значительно превышают скорость реакции  $CH_4 + O_2 \rightarrow CH_3 + HO_2$  [12]. Разница уменьшается с повышением температуры, однако составляет не менее трех порядков величины вплоть до 2000 К. На рисунке 5 приведены результаты расчета временных профилей и температурных зависимостей концентрации галогенсодержащих радикалов. Благодаря реакциям  $X + X \leftrightarrow X_2$  и  $CF_2 + CF_2 \leftrightarrow C_2F_4$  [15, 27] фактическая концентрация радикалов может значительно снижаться со временем (рисунок 5(a)), однако при  $T > 1200$  К даже равновесная степень диссоциации галогенов составляет не менее 0.01 для смеси  $5\%X + Ar$  при давлении  $P = 5$  атм (рисунок 5(b)). Таким образом, с учетом фактической скорости рекомбинации, мы можем заключить, что типичная мольная доля галогенсодержащих радикалов в смеси превышает 0.001 на протяжении как минимум десятков микросекунд.

Приведенное рассмотрение показывает, что в типичных условиях ударно-трубного эксперимента быстро достигаемая концентрация радикалов X достаточна для того, чтобы реакция  $CH_4 + X \rightarrow CH_3 + HX$  (или  $CF_2 + O_2 \rightarrow COF_2 + O$ ) оказывалась главным каналом инициирования цепных реакций и приводила к резкому возрастанию концентрации активных радикалов на ранних стадиях развития воспламенения и значительному сокращению времени индукции. Реакции связывания радикалов и обрыва цепей при этом ни в коем случае не утрачивают своей значимости, но оказываются менее эффективными. Заметим, что наблюдаемое уменьшение наклона температурной зависимости времени индукции в исследованном диапазоне температур (см. рисунок 2) хорошо согласуется с энергиями активации реакций (5–8), которые значительно меньше, чем  $E_a$  реакции  $CH_4 + O_2 \rightarrow CH_3 + HO_2$ . Сложный вид температурных зависимостей на рисунке 2 обусловлен двустая-

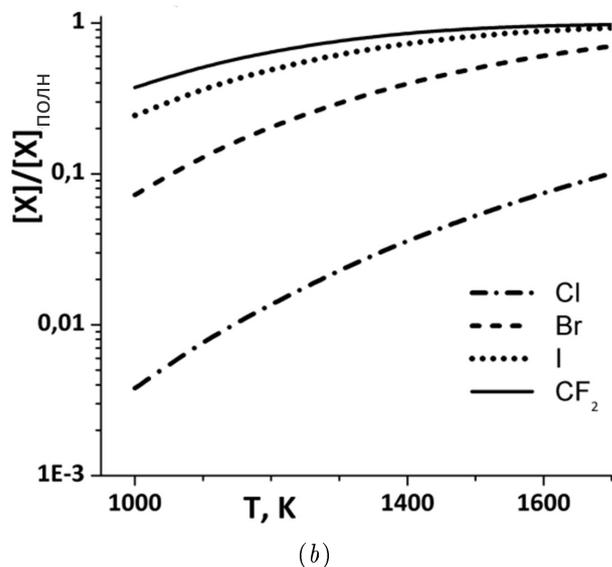
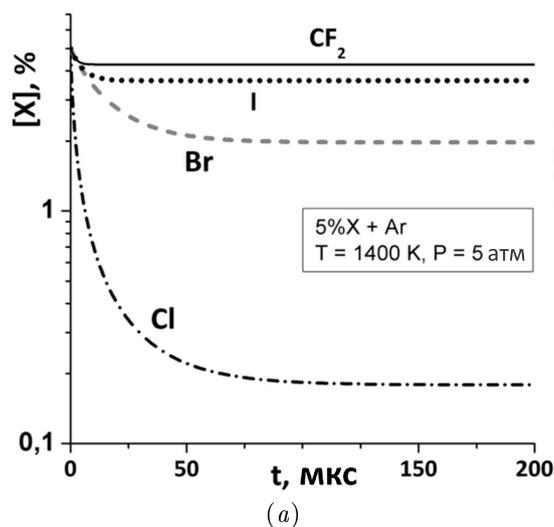
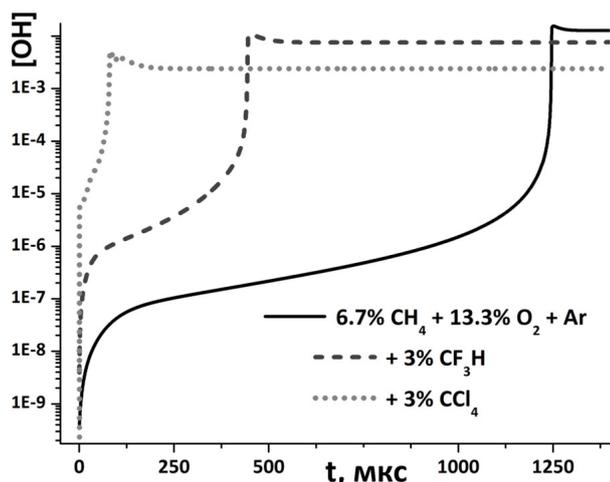


Рисунок 5. (a) — уменьшение концентрации атомарного галогена X в смеси  $5\%X + Ar$  как результат протекания реакции  $X + X \leftrightarrow X_2$ ; (б) — равновесная концентрация атомарного галогена X в смеси  $5\%X + Ar$  как функция температуры.

дийным характером процесса развития воспламенения, не позволяющим связать его скорость с какой-либо одной реакцией.

На рисунке 6 приведены полученные численным моделированием временные профили концентрации OH в метано-кислородной смеси с добавками  $CCl_4$  и  $CF_3H$  при  $T = 1400$  К,  $P = 5$  атм, которые демонстрируют ускорение воспламенения.

Как показано на рисунке 4, при повышении температуры можно ожидать уменьшения эффекта промотирования, т.к. реакция  $CH_4 + O_2 \rightarrow CH_3 + HO_2$  увеличивает свою скорость быстрее, чем  $CH_4 + X \rightarrow CH_3 + HX$  и может снова стать доминирующей. Экспериментальные данные косвенным образом подтверждают эту гипотезу, т.к. наблюдается тенденция к пересечению температурных зависимостей в области высоких температур; прямые ударно-трубные измерения в этих условиях, однако, невозможны из-за слишком быстрого развития воспламенения.

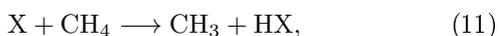
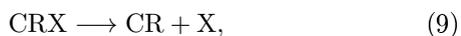


**Рисунок 6.** Временные профили концентрации  $\text{OH}$  в метано-кислородной смеси с добавками  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CF}_3\text{H}$ .

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенный анализ показал, что исследованные пожаротушающие соединения неспособны подавить воспламенение метана за ударными волнами из-за высвобождения галогенсодержащих радикалов в процессе пиролиза и недостаточно высокой скорости связывания активных радикалов. Гипотетическое соединение с желаемыми ингибирующими свойствами, таким образом, должно оставаться стабильным при высоких температурах и в то же время обладать большей химической активностью, что является довольно противоречивым требованием, поскольку стабильность при высоких температурах подразумевает большую силу химических связей и, как следствие, меньшую активность в обменных реакциях. Например, в работе [29] было показано, что сильная  $\text{C-F}$  связь приводит к неэффективности  $\text{CF}_4$  как химического ингибитора воспламенения. Хорошо известно, что практически все органические соединения, в том числе галогензамещенные углеводороды, в силу термодинамических свойств утрачивают стабильность при  $T > 1200\text{--}1300\text{ K}$ , типичных для инициированного ударными волнами воспламенения метана.

Можно также предполагать, что ввиду цепного, экспоненциально ускоряющегося характера развития реакций горения противодействие увеличению концентрации активных радикалов на начальном этапе требует весьма существенного ускорения реакций их связывания. Для качественной оценки требуемых свойств ингибитора и прояснения фундаментальных ограничений химического ингибирования воспламенения была рассмотрена упрощенная кинетическая модель пиролиза активной добавки и её промотирующей и ингибирующей активности, состоящая из реакций:



где  $\text{CRX}$  — условный ингибитор,  $\text{X}$  — атомарный галоген или радикал  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CR}$  — продукт реакции пиролиза 9, а  $\text{Z}$  — активный радикал, участвующий в процессах горения метана, а именно  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{HCO}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$  или  $\text{CH}_3$ . Продукты реакций (13–14) предполагались химически инертными. Константы реакций (10) и (11–12) были выбраны исходя из имеющихся литературных данных по кинетике  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$  и  $\text{CF}_2$ , константы реакций ингибирования (13–14) варьировались произвольно. Поскольку суммарная концентрация  $\text{CRX}$  и  $\text{CR}$  остается неизменной по построению модели, процесс пиролиза не влиял на эффективность ингибирования.

На рисунке 7(a) приведены результаты моделирования для смеси  $3\% \text{CRX} + 20\% (\text{CH}_4 + 2\text{O}_2) + \text{Ar}$  в предположении о том, что только один из возможных радикалов  $\text{Z}$  участвует в реакциях связывания (13–14) (см. подписи к кривым). Предполагалось, что условный ингибитор  $\text{CRX}$  обладает константами реакции диссоциации и их тепловым эффектом, идентичным таковому для  $\text{CCl}_4$ , а химическая активность  $\text{X}$ , т.е. константы реакций (10) и (11), соответствовала атомарному хлору. Для различных значений констант реакций (13–14) были получены соответствующие времена задержки воспламенения. Пунктирными линиями для сравнения приведены значения времени индукции, наблюдавшиеся в экспериментах в контрольной смеси без добавки и в смеси, содержащей  $3\% \text{CCl}_4$ .

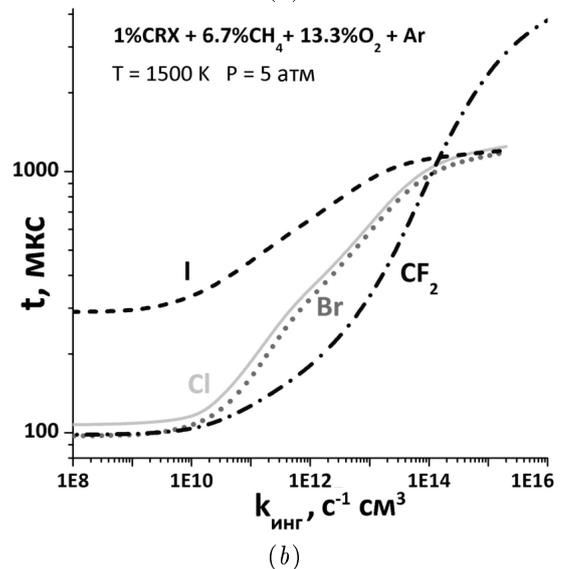
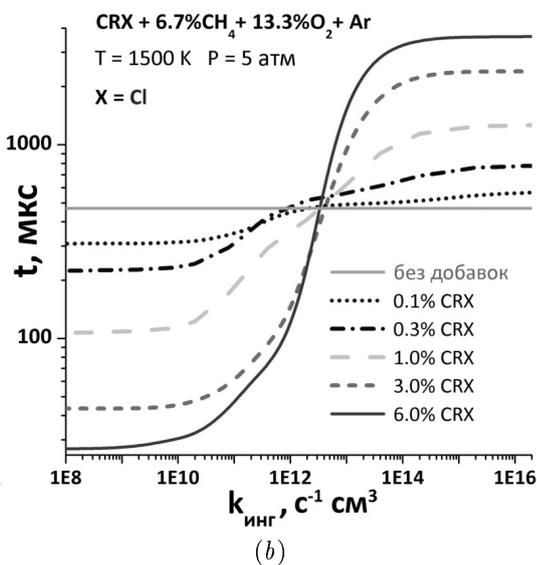
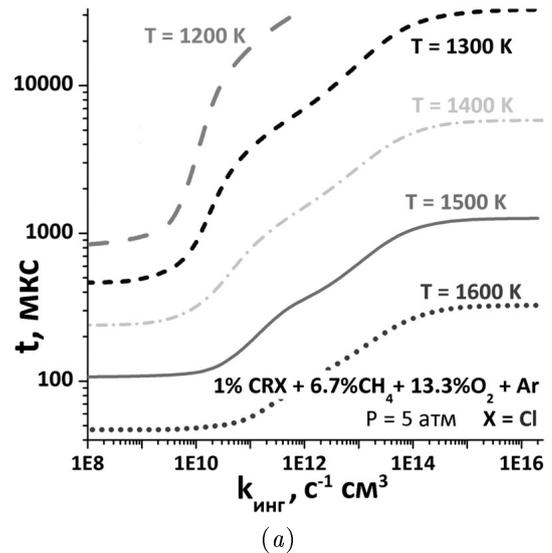
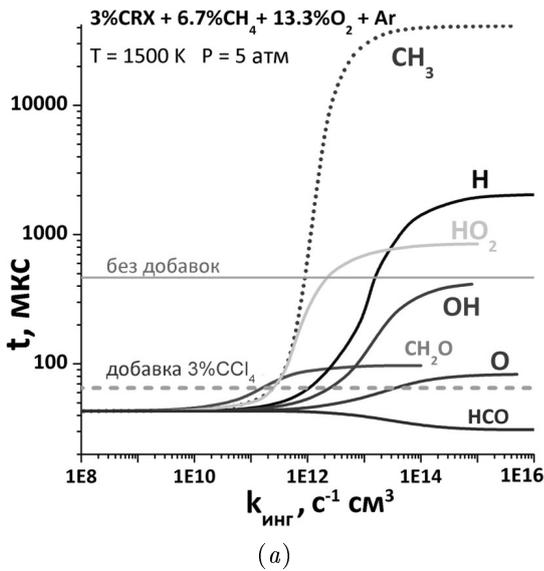
Можно видеть, что радикал  $\text{CH}_3$  является ключевым для горения метана и именно его связывание могло бы обеспечить наиболее эффективное ингибирование. На практике, однако, вряд ли возможны реакции вида



в которых равновесие было бы смещено в сторону продуктов при типичных температурах воспламенения метана. Реакции связывания прочих радикалов имеют существенно меньшее влияние на время задержки воспламенения. Можно ожидать, что как минимум десятикратное увеличение скорости реакций связывания необходимо лишь для компенсации промотирующего эффекта галогенов, и еще большее — для достижения эффекта ингибирования. Более того, большинство реакций с участием  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{HO}_2$  относятся к обменному типу и их продуктами являются не инертные соединения, а другие радикалы, что делает оценки еще более пессимистичными.

Последующее моделирование имело своей целью оценить, остается ли этот вывод справедливым при различных температурах для различных концентраций и типов ингибиторов. Оно выполнялось в предположении о том, что все реакции (13–14) имеют одну и ту же константу скорости, за исключением реакции с  $\text{CH}_3$ , предполагавшейся неактивной. Рисунок 7(b) демонстрирует результаты моделирования, выполненного для различных концентраций  $\text{CCl}_4$ -подобного ингибитора. Можно видеть, что крутизна зависимости растет с увеличением концентрации, однако не меняется принципиальным образом вплоть до концентрации 6% — очевидно сложнодостижимой в реальных условиях в сколь-либо значительном объеме помещения.

Рисунок 7(b) также ясно показывает, что никакое сколь угодно быстрое связывание активных ради-



**Рисунок 7.** Зависимости времени задержки воспламенения в смеси  $20\%(\text{CH}_4 + 2\text{O}_2) + \text{Ar}$ , содержащей примесь ингибитора CRX от скорости реакций связывания радикалов (13–14): (a) — для различных радикалов Z, (b) — для различных концентраций CRX.

**Рисунок 8.** Зависимости времени задержки воспламенения в смеси  $20\%(\text{CH}_4 + 2\text{O}_2) + \text{Ar}$ , содержащей примесь ингибитора CRX от скорости реакций связывания радикалов (13–14): (a) — при различных температурах, (b) — для различных галогенов.

калов не может увеличить время индукции сверх определенного лимита (т.е., собственно, предотвратить воспламенение), определяющегося концентрацией ингибитора, который рано или поздно расходуется в реакциях связывания, в то время как инициирующая реакция  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HO}_2$  продолжает производить радикалы. Предотвращение воспламенения, таким образом, требует введения в смесь ингибитора в концентрациях, сопоставимых с концентрациями горючего и окислителя; в таких условиях определяющей оказывается не химическая активность, а тепловой эффект пиролиза введенной добавки.

Рисунок 8(a) демонстрирует результаты моделирования, выполненного для различных температур. Крутизна зависимости имеет тенденцию к увеличению с понижением температуры, однако в пределах типичного рабочего диапазона температур в ударной трубе качественного изменения не происходит. Наконец, на рисун-

ке 8(b) приведены зависимости, полученные для различных галогенов. Значительного увеличения крутизны зависимости не было обнаружено ни в одном из рассмотренных вариантов.

Вывод о неспособности галогенсодержащих соединений подавить воспламенение метано-кислородной смеси за ударными волнами, таким образом, остается справедливым в широком диапазоне параметров.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе было исследовано влияние перспективных йодсодержащих ингибиторов горения  $\text{CF}_3\text{I}$  и  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$  на воспламенение метано-кислородных смесей за ударными волнами, а также были обобщены и проанализированы результаты, ранее полученные в аналогичных экспериментах с другим использовавшимся в пожаротушении галогензамещенными углеводородами —  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{H}$  and  $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ . Полученные темпера-

турные зависимости времени индукции показали, что ни одно из исследованных соединений не только не проявило заметной ингибирующей активности, но, напротив, все они приводили к существенному ускорению воспламенения. Более того, проведенный качественный анализ кинетики взаимодействия галогенсодержащих добавок с метано-кислородной смесью показал, что возможность использования их в качестве ингибитора инициированного ударной волной воспламенения крайне маловероятна. Полученные результаты следует принять во внимание при разработке и сертификации новых методов обеспечения пожаро- и взрывобезопасности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hastie J W 1973 *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **77A** 733–54
- Westbrook C K 1982 *Symp. (Int.) Combust.* **19** 127–41
- Babushok V, Noto T, Burgess D R, Hamins A and Tsang W 1996 *Comb. Flame* **107** 351–67
- Drakon A and Eremin A 2018 *Comb. Sci. Techn.* **190** 550–55
- Azatyany V V, Shebeko Y N, Yu S A and Yu N V 2010 *Rus. J. Phys. Chem. B* **4** 760–768
- Drakon A V, Eremin A V, Korobeinichev O P, Shvartsberg V M and Shmakov A G 2016 *Combust. Explos. Shock Waves* **52** 375–85
- Drakon A, Eremin A, Matveeva N and Mikheyeva E 2017 *Comb. Flame* **176** 592–8
- Drakon A, Eremin A and Emelianov A 2014 *Shock Waves* **24** 231–7
- Babushok V I, Linteris G T and Meier O C 2012 *Comb. Flame* **149** 3569–75
- Gaydon A G and Hurle I R 1963 *The Shock Tube in High Temperature Chemical Physics* (London: Verlag Chapman and Hall Ltd.)
- Kee R J, Rupley F M and Miller J A 1993 CHEMKIN-II: A FORTRAN chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics. Report SAND89-8009B *Preprint* (Albuquerque, NM: Sandia National Laboratories)
- Frenklach M, Hanson R K *et al* 1999 *GRI – Mech3.0* URL [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech)
- Азатыан В В 2017 *Ценные реакции в процессах горения, взрыва и детонации газов* (ИИХФ РАН)
- Cobos C J, Croce A E, Luther K and Troe J 2011 *Z. Phys. Chem.* **225** 1019–28
- Cobos C J, Croce A E, Luther K, Solter L, Tellbach E and Troe J 2013 *J. Phys. Chem. A* **117** 11420–29
- Hranisavljevic J, Carroll J J, Su M C and Michael J V 1998 *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **30** 859–67
- Kumaran S S, Su M C, Lim K P, Michael J V, Wagner A F and Harding L B 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 7541–49
- Kumaran S S, Su M C and Michael J V 1997 *Int. J. Chem. Kinet.* **29** 535–43
- Lim K P and Michael J V 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 3919–28
- Skorobogatov G A, Dymov B P and Tedelev R S 1991 *J. Gen. Chem. USSR* **61** 178–85
- Sehon A H and Szwarc M 1951 *Proc. R. Soc. London A* **209** 110–31
- Su M C, Kumaran S S, Lim K P, Michael J V, Wagner A F, Dixon D A, Kiefer J H and DiFelice J 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 15827–33
- Tsang W 1984 *J. Phys. Chem.* **88** 2812–17
- Zalesskii V Y 1988 *Kinet. Catal.* **29** 453–60
- Michelsen H A and Simpson W R 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 1476–88
- Pardini S P and Martin D S 2001 *Int. J. Chem. Kinet.* **15** 1031–43
- Baulch D L, Duxbury J, Grant S J and Montague D C 1981 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **10** 1–721
- Keating E L and Matula R A 1977 *T. J. Chem. Phys.* **66** 1237–44
- Azatyany V and Saikova G 2013 *Rus. J. Phys. Chem. A* **87** 1615–21