ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 11, с. 1674–1680

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

УДК 614.841.12

РОЛЬ РАДИКАЛОВ ПРИ ПРЕВРАЩЕНИИ ТРИФТОРМЕТАНА В ПЛАМЕНИ СМЕСЕЙ МЕТАНА С КИСЛОРОДОМ

© 2023 г. С. Н. Копылов[a,b,*], П. С. Копылов[c], И. П. Елтышев[c], И. Р. Бегишев[c]

[a]*Всероссийский научно-исследовательский институт противопожарной обороны, Балашиха, Россия*

[b]*Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Москва, Россия*

[c]*Академия государственной противопожарной службы, Москва, Россия*

**e-mail: firetest@mail.ru*

Поступила в редакцию 29.03.2023 г.
После доработки 11.05.2023 г.
Принята к публикации 16.05.2023 г.

На основании известных экспериментальных данных по концентрациям промежуточных веществ и с учетом только тех элементарных реакций, кинетические параметры которых известны, выполнен расчет механизма превращения CF_3H в пламени смесей метана с кислородом различного состава. Показано, что CF_3H в пламени смеси CH_4/O_2 деструктурирует в реакциях с H, O и OH без регенерации, что опровергает распространенные до настоящего времени классические представления о том, что превращение исходных реагентов в пламени протекает по молекулярному пути. В богатой смеси превращение в основном протекает за счет реакций CF_3H, CF_3, CF_2, COF_2 с атомарным водородом, за счет конкуренции со стадией разветвления реакционных цепей обеспечивающих ингибирование горения метана в кислороде. В стехиометрической и особенно в бедной смеси возрастает роль окислительных процессов с участием O и OH, и эффект ингибирования слабеет. Полученная схема качественно описывает всю известную экспериментальную картину, наблюдаемую при горении смесей $CH_4/O_2/CF_3H$.

Ключевые слова: трифторметан, горение метана, ингибирование, механизм деструкции

DOI: 10.31857/S004445372311016X, **EDN:** DNLBCS

Фторированные углеводороды с общей формулой $C_nF_{2n+1}H$ широко применяются в настоящее время в качестве средств газового пожаротушения [1]. Однако эти вещества обладают большим значением потенциала глобального потепления [2], и в соответствии с Кигалийской поправкой к Монреальскому протоколу о веществах, разрушающих озоновый слой Земли [3] их производство должно быть поэтапно сокращено на 85%. Поскольку полностью отказаться от использования фторированных алканов в пожаротушении нельзя, одним из способов уменьшения их потребления является повышение их огнетушащей эффективности путем создания смесей с другими агентами. Реализация этого подхода возможна, если известен механизм превращения соединений вида $C_nF_{2n+1}H$ в пламени. Однако до настоящего времени нет устоявшихся представлений о том, каков механизм деструкции фторсодержащих алканов в пламени. Даже относительно начальной стадии превращения вещества существует широкий спектр мнений. Так, авторы [4] полагают, что основной реакцией расходования CF_3H является его реакция (1) с атомарным водородом (табл. 1). В то же время, согласно более поздним работам [5, 6], трифторметан в основном потребляется в реакциях (2) и (3), а в [7] утверждается, что за потребление CF_3H в пламени ответственна реакция его распада, где M – любая частица. Обратим внимание, что в реакции (4) образуется атомарный водород, участвующий в лимитирующей стадии разветвления реакционных цепей, ведущих процесс горения. Поэтому не понятно, каким образом процесс (4) соотносится с известным ингибирующим воздействием трифторметана на пламя.

В целях получения большего объема информации о механизме превращения фторированных углеводородов в пламени выполнена настоящая работа.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА МЕХАНИЗМА ДЕСТРУКЦИИ CF_3H В ПЛАМЕНИ СМЕСИ МЕТАН–КИСЛОРОД

Трифторметан был использован как наиболее простое соединение из применяемых для подавления газофазного горения фторзамещенных ал-

Таблица 1. Кинетические параметры элементарных реакций

Реакция		A	n	E_a	Ссылка
$CF_3H + H \rightarrow CF_3 + H_2$	(1)	3.67×10^{-13}	2.74	42.32	[11]
$CF_3H + O \rightarrow CF_3 + OH$	(2)	8.3×10^{-12}	0	44.9	[12]
$CF_3H + OH \rightarrow CF_3 + H_2O$	(3)	1.43×10^{-13}	1.55	15.37	[13]
$CF_3H + M \rightarrow CF_3 + H + M$	(4)	0.83×10^{-16}	0	240	[14]
$CF_3 + H + M \rightarrow CF_3H + M$	(5)	$0.03 \times 10^{-25.4}$	−1	0	[15]
$CF_3 + H \rightarrow CF_2 + HF$	(6)	8.85×10^{-11}	0	0	[16]
$CF_3 + O \rightarrow COF_2 + F$	(7)	1.54×10^{-13}	0	0	[17]
$CF_3 + OH \rightarrow COF_2 + HF$	(8)	0.67×10^{-11}	0	0	[17]
$CF_3 + CF_3 + M \rightarrow C_2F_6 + M$	(9)	$0.03 \times 10^{-28.15}$	−1	0	[15]
$CF_3 + H_2 \rightarrow CF_3H + H$	(10)	$0.17 \times 10^{-10.68}$	0	0	[15]
$CF_2 + H \rightarrow CF + HF$	(11)	3.9×10^{-11}	0	0	[18]
$CF_2 + H \rightarrow CHF_2$	(12)	7.38×10^{-19}	−0.32	32.2	[19]
$CF_2 + OH \rightarrow CFO + HF$	(13)	0.17×10^{-10}	0	0	[17]
$CF_2 + OH \rightarrow COF_2 + H$	(14)	1.6×10^{-10}	0	0	[13]
$CF_2 + O \rightarrow CFO + F$	(15)	4×10^{-11}	0	0	[20]
$COF_2 + H \rightarrow CFO + HF$	(16)	7.47×10^{-11}	0	95.62	[21]
$CF + O_2 \rightarrow CFO + O$	(17)	0.33×10^{-10}	0	0	[22]
$CF + H \rightarrow CH + F$	(18)	6.08×10^{-11}	0	78.9	[23]
$CFO + H \rightarrow CO + HF$	(19)	4.15×10^{-11}	0	0	[24]
$CFO + O \rightarrow CO + FO$	(20)	9.96×10^{-11}	0	0	[12]
$CFO + OH \rightarrow CO_2 + HF$	(21)	1.7×10^{-10}	0	0	[17]
$CFO + CFO \rightarrow COF_2 + CO$	(22)	10^{-9}	0	28.2	[25]
$CFO + M \rightarrow CO + F + M$	(23)	3.7×10^{-11}	0	0.32	[26]

канов. Рассматривался сценарий превращения CF_3H в пламени стехиометрической, бедной (мольное соотношение горючее/окислитель 1 : 3) и богатой (мольное соотношение горючее/окислитель 1 : 1) смеси метана с кислородом. Расчет проводился в диапазоне температур 600–1200 K постадийно на основании известных [8–10] профилей концентраций промежуточных веществ: H, O, OH, CFO, углеводородных и фторуглеродных радикалов. При разработке механизма деструкции учитывались только те реакции, кинетические параметры которых известны (табл. 1). На каждой стадии расчета путем сравнения скоростей выделялись реакции, вносящие наибольший вклад в протекание процесса на данной стадии.

Известно, что многие кинетические параметры определяются со значительной погрешностью и нуждаются в дальнейшем уточнении, однако, по нашему мнению, используемый массив данных достаточен для достижения целей работы – качественного описания механизма превращения трифторметана в пламени. Если реакция изучалась многими авторами, в табл. 1 приведены кинетические параметры, соответствующие результатам большинства исследований. Если же работы по изучению процесса единичны, то полученные в них данные проверялись на соответствие энергии активации энергии разрываемой химической связи, относительное совпадение предэкспоненциального множителя в выражении для константы скорости химической реакции со значениями этого параметра для аналогичных реакций других веществ и не превышение им числа двойных столкновений при данной температуре.

Для некоторых реакций, например, реакции распада CF_3H ((4) в табл. 1), по их кинетическим параметрам можно заранее предположить, что в анализируемых условиях они протекать не будут (стадия (4) имеет очень большую энергию

Таблица 2. Вклад реакций (1)–(4) (в %) в расходование CF_3H

Реакция	Бедная смесь				Стехиометрическая смесь				Богатая смесь			
	600 K	800 K	1000 K	1200 K	600 K	800 K	1000 K	1200 K	600 K	800 K	1000 K	1200 K
(1)	0	1	3	6	20	56	77	87	20	56	77	87
(2)	5	13	20	24	4	6	5	3	4	6	5	3
(3)	95	86	77	70	76	38	18	10	76	39	18	9
(4)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

активации по сравнению с конкурирующими процессами).

Вызывают сомнение и кинетические данные процесса (6), протекающего, согласно данным [16] с нулевой энергией активации, поэтому был проведен анализ всех известных к настоящему моменту исследований реакции (6). Для диапазона температур 295–1380 K известны три работы [16, 18, 27], и во всех определено нулевое значение энергии активации и предэкспоненциальный множитель в выражении для константы скорости химической реакции, лежащий в диапазоне от 8.85×10^{-11} до 9.1×10^{-11} см^3/(молек с).

Используемое в расчетах выражение для константы скорости химической реакции имеет вид: $k(T) = A(T/298)^n e^{E_a/(RT)}$ см^3 с$^{-1}$, где R – газовая постоянная, равная 8.31×10^{-3} кДж/(моль K), T – температура (K), E_a (кДж/моль) – энергия активации элементарной реакции. Размерность $k(T)$ для бимолекулярных реакций – см^3/(молек с), для тримолекулярных реакций – см^6/(молек^2 с).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Стадия расходования CF_3H. Согласно имеющимся кинетическим данным, возможны реакции CF_3H (1)–(4) с H, O, OH, а также тепловой распад молекулы трифторметана (реакция взаимодействия с любой частицей (M) в системе). Результаты расчета стадии расходования CF_3H приведены в (табл. 2). В первой колонке указан номер соответствующей реакции.

Из полученных данных следует, что трифторметан реагирует с образованием радикала CF_3. Как и следовало ожидать, реакция распада CF_3H в пламени метанкислородной смеси любого состава не значима. Таким образом, при превращении трифторметана в пламени имеет место не его распад вследствие высокой температуры, а превращение вещества при его взаимодействии с H, O и OH. Этот вывод опровергает классические представления о том, что превращение исходных реагентов в пламени протекает по молекулярному пути [28–30], распространенные до настоящего времени.

Реакция CF_3H с атомарным водородом играет существенную роль при горении богатых и околостехиометрических смесей, а в бедных смесях превалируют окислительные процессы. Процесс (1), способен эффективно конкурировать с основной стадией разветвления реакционных цепей $H + O_2 = OH + O$, следовательно, первая стадия превращения трифторметана в пламени вносит значительный вклад в ингибирование реакции горения метана в кислороде в случае богатых и околостехиометрических смесей, а в бедных смесях эффект ингибирования слабеет. Необходимо отметить, что окислительные процессы взаимодействия CF_3H с O и OH, не внося вклад в ингибирование, обеспечивают дополнительное тепловыделение и тем самым ухудшают условия подавления горения бедных смесей.

Расчет стадии расходования CF_3. Согласно имеющимся кинетическим данным, возможны реакции CF_3 с H, O, OH, H_2, радикалами CF_3 и атомарным водородом в присутствии третьей частицы (M) (реакции (5)–(10), табл. 1). Результаты расчета стадии расходования CF_3 приведены в (табл. 3).

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

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

Расчет стадии расходования CF_2. Согласно имеющимся кинетическим данным, известны реакции CF_2 с H, O, OH (реакции (11)–(15), табл. 1), а также следующие процессы:

$$CF_2 + CF_2 \rightarrow C_2F_4, \quad (24)$$

$$CF_2 + O_2 \rightarrow CF_2O_2, \quad (25)$$

$$CF_2 + M \rightarrow CF + F + M. \quad (26)$$

Реакции (24) и (25) заметно протекают при температуре ниже 600 K [16], реакция (26) – при

Таблица 3. Вклад реакций (5)–(10) (в %) в расходование CF_3

Реакция	Бедная смесь				Стехиометрическая смесь				Богатая смесь			
	600 K	800 K	1000 K	1200 K	600 K	800 K	1000 K	1200 K	600 K	800 K	1000 K	1200 K
(5)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(6)	56	49	38	31	99	99	98	98	100	100	100	100
(7)	1	1	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0
(8)	43	50	60	67	1	1	2	2	0	0	0	0
(9)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(10)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Таблица 4. Вклад реакций (11)–(15) (в %) в расходование CF_2

Реакция	Бедная смесь				Стехиометрическая смесь				Богатая смесь			
	600 K	800 K	1000 K	1200 K	600 K	800 K	1000 K	1200 K	600 K	800 K	1000 K	1200 K
(11)	2	1	1	1	64	57	46	39	99	99	99	98
(12)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(13)	8	8	8	8	3	3	4	5	0	0	0	0
(14)	72	73	73	73	26	32	40	45	1	1	1	1
(15)	18	18	18	18	7	8	10	11	0	0	0	0

Таблица 5. Вклад реакций (17), (18) (в %) в расходование CF

Реакция	Бедная смесь				Стехиометрическая смесь				Богатая смесь			
	600 K	800 K	1000 K	1200 K	600 K	800 K	1000 K	1200 K	600 K	800 K	1000 K	1200 K
(17)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	99	94	81
(18)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	6	19

температуре более 2600 K [16], поэтому в расчете они не учитывались.

Результаты расчета стадии расходования CF_2 приведены в (табл. 4).

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

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

Расчет стадии расходования COF_2. Из литературы известна только одна реакция расходования COF_2 за счет взаимодействия с атомарным водородом (реакция (17), табл. 1). Поскольку реакция только одна, принимаем, что фторфосген расходуется в реакциях с атомарным водородом в 100% случаев для любой расчетной температуры.

Расчет стадии расходования CF. Согласно имеющимся кинетическим данным, возможны реакции CF с молекулярным кислородом и атомарным водородом (реакции (17) и (18), табл. 1).

Результаты расчета стадии расходования CF приведены в табл. 5.

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

Расчет стадии расходования CFO. Согласно имеющимся кинетическим данным, возможны реакции CFO с H, O, OH, радикалом CFO и реакция распада с участием любой частицы (M) (реакции (19)–(23), табл. 1).

Результаты расчета стадии расходования CFO приведены в табл. 6.

Из полученных результатов следует, что в богатой и стехиометрической смесях существенную роль играет реакция с атомарным водородом, при этом роль этой реакции уменьшается с ростом температуры, а возрастает роль реакции (22).

Таблица 6. Вклад реакций (19)–(23) (в %) в расходование CFO

Реакция	Бедная смесь				Стехиометрическая смесь				Богатая смесь			
	600 K	800 K	1000 K	1200 K	600 K	800 K	1000 K	1200 K	600 K	800 K	1000 K	1200 K
(19)	1	1	1	0	40	20	11	8	92	76	59	49
(20)	32	27	24	24	10	6	6	5	0	0	0	0
(21)	55	46	42	41	16	11	9	9	0	0	1	1
(22)	12	26	33	35	34	63	74	78	8	24	40	50
(23)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

В бедных смесях реакция (19) незначима, а реакции CFO с O и OH (21) и (22) становятся определяющими. Реакция (22), ведущая к регенерации COF_2 в реагирующей системе, существенна в смесях любого состава.

Сделанные выводы относятся ко всему диапазону расчетных температур. Схемы, выполненные для 1000 K (рис. 1–3), показывают характерную картину. Из них следует, что трифторметан в пламени смеси метана с кислородом деструктурирует в реакциях с атомами водорода и кислорода, а также с гидроксильным радикалом без возможности регенерации. Ответственная за ингибирование горения метана реакция (1) играет определяющую роль в богатых и околостехиометрических смесях, в бедной смеси становятся заметны окислительные процессы, дающие дополнительное тепловыделение. В богатой смеси его дальнейшее превращение (стадии с участием CF_3, CF_2, COF_2) почти на 100% протекают за счет взаимодействия с атомарным водородом, и за счет конкуренции со стадией разветвления реакционных цепей эти стадии также ответственны за ингибирование горения метана в кислороде, которое наблюдается экспериментально [4, 26]. В стехиометрической и особенно в бедной смеси роль реакций CF_3 и CF_2 с атомарным водородом уменьшается, а возрастает роль окислительных процессов с участием O и OH, т.е. в бедной смеси эффект ингибирования слабеет, а тепловыделение окислительных процессов значительно усиливается, что наблюдается в эксперименте по увеличению максимального давления, сопровождающего горение. Этот эффект известен в литературе как эффект индуцированного окисления фторзамещенных углеводородов в пламени [4, 26].

Из полученных результатов следует образование COF_2 и CFO в промежуточных продуктах, а также большого количества фтористого водорода в конечных продуктах реакции, что подтверждается экспериментальными данными [6–8].

Таким образом, полученная схема полностью качественно описывает всю известную экспериментальную картину, наблюдаемую при горении смесей метан–кислород–трифторметан.

Таким образом, в работе показано, что:

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

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

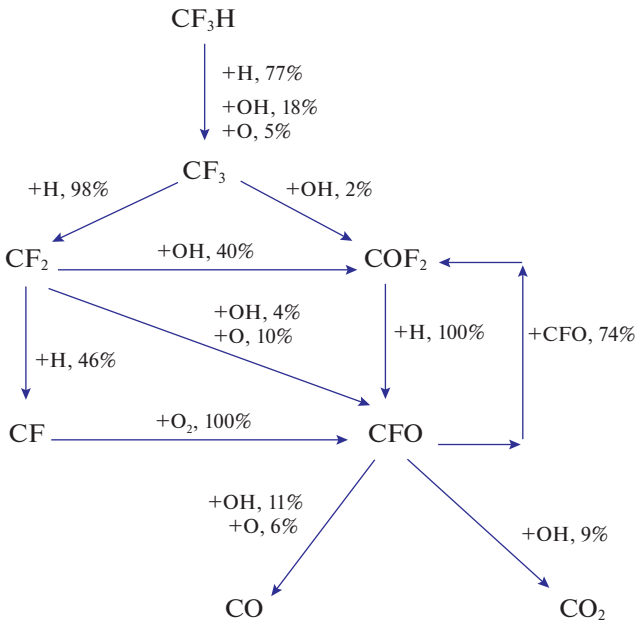


Рис. 1. Схема деструкции CF_3H в пламени стехиометрической метанкислородной смеси, T = 1000 K.

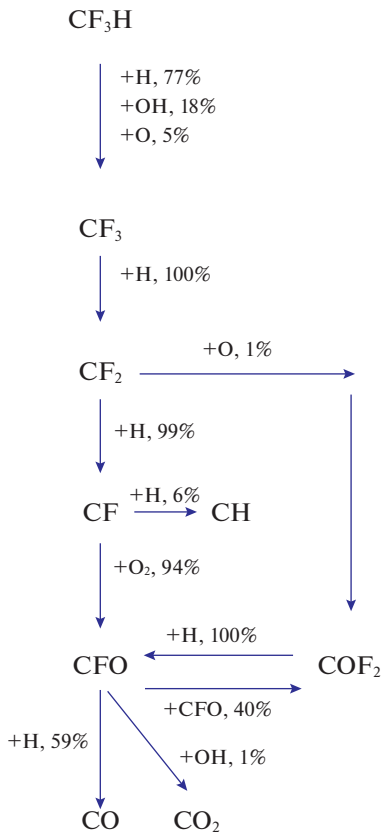


Рис. 2. Схема деструкции CF_3H в пламени богатой метанкислородной смеси, $T = 1000$ K.

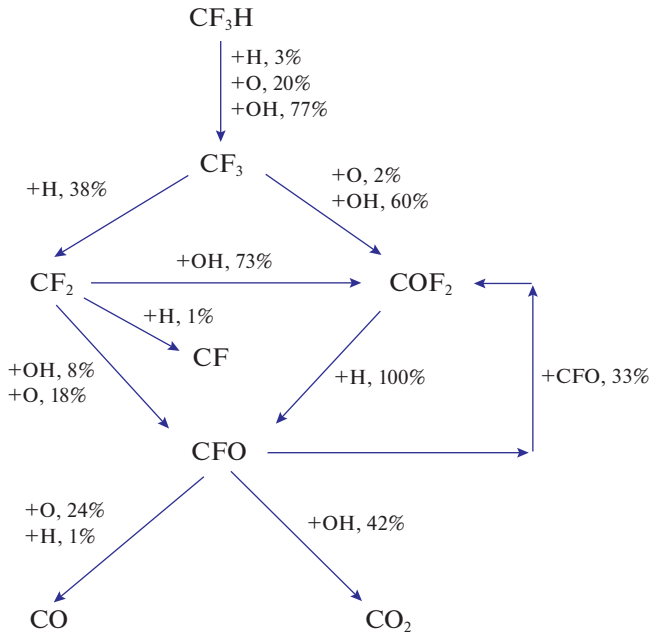


Рис. 3. Схема деструкции CF_3H в пламени бедной метанкислородной смеси, $T = 1000$ K.

OH, т.е. в бедной смеси эффект ингибирования слабеет.

3. Полученная схема полностью качественно описывает всю известную экспериментальную картину, наблюдаемую при горении смесей метан–кислород–трифторметан.

Работа проводилась при поддержке Фонда содействия инновациям по программе “УМНИК” по договорам № 17482ГУ/2022 от 26 апреля 2022 г. и № 16371ГУ/2021 от 25 мая 2021 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ISO 14520-1: 2000 Gaseous fire-extinguishing systems – Physical properties and system design
2. *Максимов Б.Н., Барабанов В.Г., Серушкин И.Л. и др.* Промышленные фторорганические продукты. СПб.: Химия, 1996. 544 с.
3. The Kigali Amendment (2016): The amendment to the Montreal Protocol agreed by the Twenty-Eighth Meeting of the Parties (Kigali, 10-15 October 2016) http://ozone.unep.org/montreal-protocol-substances-deplete-ozone-layer/81853/2197
4. *Shebeko Yu.N., Azatyan V.V., Kopylov S.N. et al.* // Combustion and Flame. 2000. V. 121. P. 542.
5. *Kopylov S.N., Nikonova E.V., Dorofeeva S.M., Bychkov V.D.* Proceedings of the 6th International Seminar on Flame Structure – Brussels: Free University of Brussels, 2008. 11 p.
6. *Luo C., Dlugogorski B.Z., Kennedy E.M.* Proceedings of the 7th HOTWC. 2004. NIST special pub. 984-2.
7. *Noto T., Babushok V., Hamins A., Tsang W.* // Combustion and Flame. 1998. V. 112. P. 147.
8. *Williams B.A., L'Esperance D.M., Fleming J.W.* // Ibid. 2000. V. 120. P. 160.
9. *Roessler J.F.* Proc. Combust. Inst. 1998. V. 27. P. 287.
10. *Musick M., Van Tiggelen P.J.* // Bull. Soc. Chim. Belg. 1996. V. 105. P. 555.
11. *Matsugi A., Shiina H.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2014. V. 87. P. 890.
12. *Herron J.T.* J. // Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. P. 967.
13. *Srivason N.K., et al.* // J. Phys. Chem. 2007. V. A111. P. 6822.
14. *Гардинер У.* Химия горения. М.: Мир, 1988. 464 с.
15. *Кондратьев В.Н.* Константы скорости газофазных реакций. М.: Наука, 1970.
16. *Takahashi K. et al.* // J. Phys. Chem. 1998. V. A102. P. 8339.
17. *Marshall P. et al.* Proceedings of the 7th HOTWC. 2004. NIST sp. pub. 984-2. P. 262.
18. *Tsai C., Fadden D.L.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 2471.
19. *Yu H. et al.* // Environ. Sci. Technol. 2005. V. 39. P. 3020.
20. *Yamamori Y., Takashi K., Inomata T.* // J. Phys. Chem. 1999. V. A103. P. 8803.
21. *Richter H., Vandooren J., Van Tiggelen P.J.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 91. P. 1748.

22. *Burgess D.R.F. et al.* Thermochemical and Chemical Kinetic Data for Fluorinated Hydrocarbons. NIST Technical Note 1412. 1995.
23. *Garrett B.C., Truhlar D.G.* // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 5207.
24. *Richter H., Vandooren J., Van Tiggelen P.J.* Symp. Int. Combust. Proc. 1994. V. 25. P. 825.
25. *Knyazev V.D., Bencsura A., Slage I.R.* // J. Phys. Chem. 1997. V. A101. P. 849.
26. *Копылов С.Н.* Дис. ... докт. техн. наук. М.: ВНИИПО, 2001.
27. *Ryan K.R., Plumb I.C.* // Plasma Chem. Plasma Process. 1984. V. 4. P. 271.
28. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 491 с.
29. *Франк-Каменецкий Д.А.* Основы макрокинетики, диффузия, теплопередача в химической кинетике. Долгопрудный: “Интеллект”, 2008. 407 с.
30. *Льюис Б., Эльбе Г.* Горение, пламя и взрывы в газах. М.: Мир, 1968. 592 с.