

Влияние добавки пожаротушающего хладона CF_3I на воспламенение аммиака и аммиак-водородных 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: drakon@jiht.ru

Статья поступила в редакцию 25 октября 2023 г.

Аннотация. Экспериментально исследовано влияние современного экологически безопасного ингибитора горения — трифторйодметана CF_3I — на инициированное ударной волной воспламенение горючих смесей аммиака и водорода, рассматриваемых как перспективные топлива. Получены температурные зависимости времен задержки воспламенения при температурах 1020–1950 К и давлениях 3.7–5.3 бар. Установлено значительное ингибирование воспламенения аммиак-водородной смеси добавками CF_3I при температурах ниже 1500 К. Предложена компиляция современных кинетических механизмов, позволяющая описать воспламенение исследованных смесей. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных и результаты проведенного анализа чувствительности указывают на необходимость уточнения константы скорости недостаточно изученной реакции $\text{CF}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{O} + \text{O}$. <https://doi.org/10.33849/2023205>

1. ВВЕДЕНИЕ

Решение проблемы антропогенного изменения климата и загрязнения окружающей среды в результате сжигания ископаемых топлив, лежащего, без преувеличения, в основе современной цивилизации, является одной из наиболее масштабных и насущных задач, стоящих перед человечеством. Предпринимаются настойчивые и все более успешные попытки замещения традиционных средств генерации электроэнергии на установки, использующие возобновляемые и углерод-нейтральные источники (биотоплива, ветровые, солнечные, геотермальные и гидроэлектростанции). Многие такие источники, однако, зависимы от климатических, погодных и географических факторов, что ведет к нестабильной и зачастую плохо предсказуемой генерации энергетических мощностей. Кроме того, даже стабильное производство дешевой электроэнергии (например, на ядерных или, в отдаленном будущем, термоядерных электростанциях) само по себе не покрывает всех потребностей промышленности и особенно автономного транспорта, так как плотность запасаемой электроэнергии в лучших аккумуляторах как минимум в ближайшем будущем останется несопоставимой с калорийностью углеводородных топлив [1]. Для решения обеих проблем предлагается использовать искусственно синтезируемые топлива для хранения и транспортировки энергии.

Наиболее очевидным вариантом такого топлива представляется водород, который может быть получен электролизом воды и впоследствии сожжен в двигателе или использован в топливных элементах без выбросов вредных соединений. На протяжении десятилетий, однако, остаются нерешенными серьезнейшие проблемы, связанные прежде всего с безопасностью хранения и транспортировки водорода, которые, по оценке многих экспертов, делают переход на чисто водородную энергетику нереальным [2, 3]. В связи с этим в последние годы большой популярностью пользуется идея использования в качестве носителя водорода аммиака [1, 4]. Аммиак широко используется в химической промышленности и благодаря этому уже имеет достаточно развитую инфраструктуру производства, сжижается при невысоком давлении и сравнительно близок по физическим свой-

ствам к сжиженному природному газу, широко используемому как топливо. Однако технические трудности сжигания чистого аммиака в двигателях и энергетических установках также существенны; они обусловлены прежде всего низкой скоростью его горения и сложностью воспламенения. В связи с этим, по крайней мере в ближайшем будущем, представляется наиболее перспективным использование не чистого аммиака, а его смесей с более реакционноспособными соединениями. В качестве такового может выступать, в частности, опять-таки водород, получаемый из носителя-аммиака непосредственно перед использованием.

Широкомасштабный переход промышленности и транспорта на новые топлива поднимет множество вопросов безопасности, среди которых одним из важнейших будет являться вопрос эффективности существующих систем пожаротушения. Наряду с инертными веществами, чье пожаротушающее действие основано на вытеснении и/или блокировке доступа кислорода к очагу возгорания, на протяжении долгого времени для борьбы с огнем используются так называемые хладоны, или фреоны — алканоподобные химические соединения, в которых атомы водорода частично или полностью замещены атомами галогенов (Cl, F, Br, I). При введении в зону горения такой ингибитор быстро испаряется и распадается, понижая температуру; одновременно с этим происходит связывание и нейтрализация активных радикалов, что подавляет цепные реакции горения. Совместно термическое и химическое подавление горения приводит к тому, что эффективная пожаротушающая концентрация хладона оказывается значительно меньшей, чем для инертных газов.

История развития химических средств пожаротушения является историей поиска компромисса между эффективностью, себестоимостью и безопасностью как для здоровья человека, так и для окружающей среды. В 1974 году было показано, что большинство бром- и хлорсодержащих галоалканов оказывают пагубное влияние на озоновый слой земной атмосферы [5]. Впоследствии выяснилось, что фторсодержащие алканы также обладают свойствами парниковых газов [6]. В результате этих открытий в 1987 году ведущими государствами мира был подписан Монреальский протокол,

и с 1994 г. производство озонразрушающих соединений (к которым относились практически все пожаротушащие хладоны) было запрещено. В 2016 г. Кигалийская поправка еще более ужесточила ограничения на производство и использование соединений с высоким потенциалом глобального потепления [7], что снова простимулировало поиск и исследование свойств новых, экологически безопасных хладонов. В настоящее время трифторидметан CF_3I , известный также под названиями “Трийодид”, “Йодогард”, FIC-13I1 и др., является практически безальтернативным пожаротушащим агентом [8].

Отмечалось, однако, что в определенных условиях (в частности, при существенно повышенных температурах, достигающих 1500 К) галогенсодержащие хладоны могут ускорять воспламенение метан-кислородных смесей [9–11], а некоторые из них сами по себе являются горючими веществами [9]. Несмотря на широкое использование хладонов в пожаротушении, степень экспериментальной и теоретической изученности их высокотемпературной кинетики значительно уступает развитию кинетических моделей горения как такового. Сведения же о влиянии хладонов на воспламенение аммиака практически отсутствуют. Очевидно, что без получения таких данных невозможно развитие и верификация кинетических механизмов и разработка новых систем пожаротушения.

Целью настоящей работы являлось экспериментальное изучение влияния добавки трифторидметана на воспламенение аммиака и аммиачно-водородной смеси за ударными волнами и анализ применимости современных кинетических механизмов для описания этого процесса.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ

2.1. Эксперимент

Воспламенение горючих смесей наблюдалось за отраженными ударными волнами в ударной трубе стандартной конструкции. Диаметр изготовленной из нержавеющей стали трубы круглого сечения составлял 50 мм, длина камеры высокого давления — 1.5 м, низкого давления — 3.0 м. Труба была оборудована калиброванными пьезоэлектрическим датчиками давления *PCB113B26*, расположенными на расстояниях 13 мм и 107 мм от торцевой плоскости камеры низкого давления, позволявшими регистрировать распространение фронта ударной волны и измерять ее скорость. Параметры ударно-нагретого газа за фронтом отраженной ударной волны вычислялись в рамках теории ударной трубы по измеренной скорости падающей ударной волны; для расчетов использовался программный пакет *SDToolBox* [12]. Температура $T_{\text{Oув}}$ и давление $P_{\text{Oув}}$ за отраженной ударной волной варьировались в диапазонах 1000–1950 К и 4.0–5.7 бар соответственно. Для каждой из смесей исследуемый диапазон температур выбирался таким образом, чтобы задержка воспламенения не превосходила 1 мс — рабочего времени ударной трубы. Исследуемые смеси составлялись манометрическим образом и выдерживались в смесевом баллоне не менее 12 ч перед проведением экспериментов. Состав смесей и параметры проведенных экспериментов приведены в таблице 1.

Воспламенение наблюдалось путем регистрации сигнала излучения возбужденного радикала OH^* , являющегося характеристическим для горения водородсодержащих топлив. Излучение регистрировалось фотоэлектронным умножителем *Hamamatsu H6780-04*, оснащенным интерференционным фильтром 310 ± 5 нм. В момент воспламенения наблюдался резкий рост интенсивности излучения, сопровождавшийся также ростом давления в исследуемом сечении ударной трубы. Примеры осциллограмм, полученных в экспериментах аналогичной постановки, приведены в [10, 11].

2.2. Моделирование

Для проведения кинетического моделирования использовался программный пакет с открытым исходным кодом *Cantera* [13], совместимый с общепринятым форматом *Chemkin*. Расчет выполнялся в нульмерном приближении реактора постоянного объема, начальными условиями являлись давление, температура и состав смеси, результатом расчета — временные профили макропараметров среды и концентраций отдельных компонентов. Подобно подходу, примененному в эксперименте, за момент воспламенения принималось резкое возрастание концентрации радикала OH .

Так как задачи описания воспламенения аммиака и высокотемпературной кинетики трифторидметана являются сравнительно узкоспециальными, для целей настоящей работы необходимо было осуществить компиляцию существующих кинетических моделей. Критериями выбора механизма были современность, блочная структура, позволяющая легко выделить нужные реакции и избежать их дублирования, и хорошая документированность, позволяющая проследить литературные источники отдельных реакций.

История развития детальных кинетических механизмов горения водорода и углеводородов насчитывает более полувека, а ключевые успехи в области моделирования горения базовых топлив были достигнуты около двадцати лет назад, когда в результате продолжительной совместной работы нескольких ведущих групп был создан механизм *GRI-Mech 3.0* [14], являвшийся стандартом вплоть до последнего времени. Уникальность примененного при его создании подхода заключается в использовании обширной базы экспериментальных и расчетных значений констант отдельных реакций и глобальной оптимизации механизма в пределах их погрешностей, позволившей добиться превосходного согласования расчетных результатов с обширным спектром результатов измерений интегральных характеристик горения различных смесей. В последние десятилетия имел место значительный прогресс как в области экспериментальной диагностики (в частности, методов лазерной диагностики в ударных трубах, позволяющих измерить коэффициенты скоростей отдельных реакций с точностью до $\pm 20\%$), так и в области ab initio расчетов электронной структуры молекул, сделавших возможным достижение так называемой кинетической точности расчета энергетических характеристик многих соединений (с погрешностью менее 1 ккал/моль) и вычисление констант скорости реакций с их участием с точностью до $\pm 60\%$. Наиболее современным методом

Таблица 1. Исследованные смеси и параметры экспериментов.

Вещество	NH ₃	H ₂	O ₂	CF ₃ I	Ar	Обозначение смеси	Температурный диапазон (К)	Диапазон давлений (бар)
	9.33	0	7	0	83.67	A	1480–1950	3.7–4.1
	0	14	7	0	79	B	1020–1050	4.8–5.3
Доля (%)	9.33	0	7	1	82.67	AI	1550–1880	4.1–4.8
	7.67	2.8	7	0	82.53	AB	1150–1370	4.5–5.2
	7.67	2.8	7	1	81.53	ABII	1330–1650	4.4–4.9

описания кинетического механизма горения водорода и природного газа является модель *FFCM-1* (Foundational Fuel Chemistry Model) [15], созданная путем развития и совершенствования метода глобальной оптимизации для описания широкого спектра новейших экспериментальных данных по горению.

Описание высокотемпературной кинетики окисления аммиака стало восприниматься как высокоактуальная задача лишь в последние годы и продолжает бурно развиваться в наши дни. Появилось большое количество экспериментальных работ, посвященных кинетике окисления чистого аммиака и смесей аммиака с водородом и другими топливами. Эти данные, подкрепленные теоретическим исследованием [16], позволили разработать сразу несколько современных иерархических кинетических механизмов окисления и диссоциации аммиака ([16–18] и др.). Тем не менее, недавний обзор [19] показывает, что надежное описание окисления аммиак-водородных/углеводородных топлив в широком диапазоне температур, давлений и отношений топливо/окислитель остается открытой задачей. Один из наиболее современных механизмов предложен *CRECK Modeling Group* [20].

Кинетика пиролиза и окисления хладонов, как уже отмечалось выше, изучена значительно хуже. Развитию кинетических механизмов горения метана в присутствии галогенированных углеводородов была посвящена работа [9, 21] и ряд других исследований тех же авторов. Были систематизированы данные большого количества работ по кинетике галоалканов и проведена валидация предложенной модели на экспериментальных данных по скоростям распространения пламени в метан-кислородных смесях с добавками ингибиторов горения. Последняя версия механизма, использующая в том числе новейшие данные модели *FFCM-1*, представлена в [22]. Именно этот состоящий из 1072 реакций механизм был принят за основу в настоящей работе и дополнен блоком кинетики азотсодержащих соединений механизма [20], включающим 179 реакций.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основные результаты настоящего исследования представлены на рисунке 1. Символами представлены экспериментально измеренные времена задержки воспламенения исследуемых смесей, линиями — результаты численного расчета. Можно видеть, что в целом предложенный кинетический механизм достаточно хорошо описывает экспериментальные данные, в том числе, как абсолютные времена задержек воспламенения аммиа-

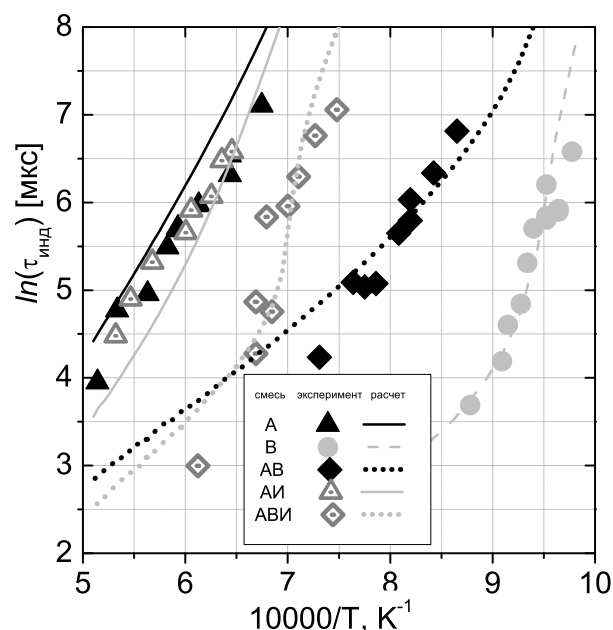


Рисунок 1. Экспериментально измеренные (символы) и расчетные (линии) времена задержки воспламенения в исследованных смесях.

ка и водорода, так и промотирующий эффект добавки водорода к аммиаку и ингибирующий эффект добавки трифторйодметана к аммиак-водородной смеси. В частности, стоит отметить, что как эксперимент, так и расчет указывают на существенное ингибирование воспламенения аммиак-водородной смеси добавками CF₃I при температурах ниже 1500 К. Это позволяет предполагать, что сконструированный механизм достаточно корректен и не упускает из рассмотрения какие-либо ключевые реакции. Расчет, однако, предсказывает некоторое сокращение времен задержек воспламенения чистого аммиака в присутствии трифторйодметана, которое в эксперименте зафиксировано не было — в пределах точности измерений добавка CF₃I не оказывала влияния на значения времен задержки воспламенения.

В рамках поиска возможных причин расхождения был проведен анализ чувствительности расчетного времени индукции к константам скоростей отдельных реакций. Расчет проводился при температурах, при которых время задержки воспламенения каждой из смесей составляло несколько сотен микросекунд, значения констант скоростей реакций варьировались на величину $dk = 0.05k_0$, обеспечивавшую уверенную регистра-

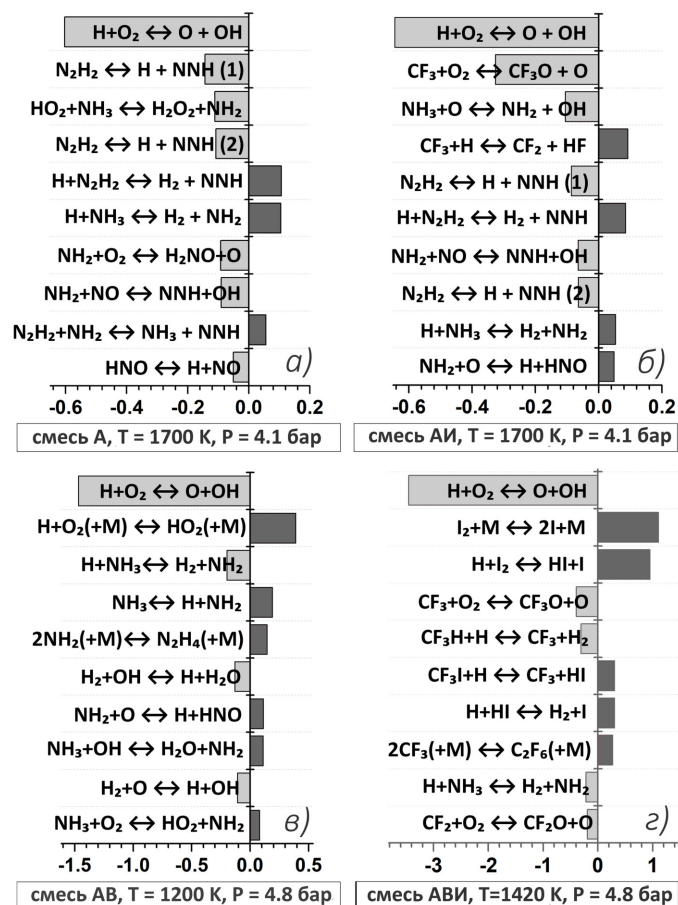


Рисунок 2. Реакции с максимальными значениями чувствительности времени задержки воспламенения к константе скорости для смесей А (а), АИ (б), АВ (в) и АВИ (г).

цию изменения времени индукции. Значение чувствительности определялось как $S = \ln(t/t_0)/\ln[(k_0+dk)/k_0]$. На рисунке 2 для каждой из проанализированных смесей представлены десять реакций, константа скорости которых оказывает наибольшее влияние на время задержки воспламенения, и соответствующие значения чувствительности.

Наиболее значимой во всех проанализированных смесях ожидаемо оказывается реакция ветвления цепи $H + O_2 \rightarrow O + OH$. Второй же по значению в присутствии добавки трифторйодметана оказывается реакция радикала CF_3 — продукта быстро протекающего при высоких температурах пиролиза CF_3I — с молекулярным кислородом $CF_3 + O_2 \rightarrow CF_3O + O$. Объем как экспериментальных, так и расчетных данных по константе скорости этой реакции крайне невелик, и большинство значений получены для значительно более низких температур, характерных для проточных реакторов. Механизм [22] использует оценку $k = 2.26 \times 10^9 T^{1.14} e^{21500/RT}$ [кал, К, моль], полученную в рамках теории Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса (РПКМ) в ряду многих других в обзорной работе [23] без четкого указания температурного диапазона ее применимости. Таким образом, есть основания рекомендовать в качестве одного из приоритетных направлений исследования ингибирования горения аммиака уточнение значения константы

реакции $CF_3 + O_2 \rightarrow CF_3O + O$ в области высоких температур с использованием новейших достижений вычислительной химии. В силу крайне малой исследованности кинетики взаимодействия аммиака с йод- и фторсодержащими соединениями невозможно исключить и влияние других реакций, не нашедших отражение в предложенном механизме.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальное исследование влияние добавки трифторйодметана CF_3I продемонстрировало, что он существенно ингибирует инициированное ударной волной воспламенение аммиак-водородных смесей при температурах ниже 1500 К, но не оказывает значимого влияния на воспламенение чистого аммиака. Предложенная компиляция современных кинетических механизмов позволила успешно описать основные закономерности воспламенения исследованных смесей. Проведенный анализ возможных причин расхождения экспериментальных и расчетных данных в области высоких температур указал на значимость недостаточно изученной реакции $CF_3 + O_2 \rightarrow CF_3O + O$, что позволяет рекомендовать уточнение ее константы как цель дальнейших исследований. Результаты работы могут быть использованы при разработке новых систем обеспечения пожаро- и взрывобезопасности.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Госзадания № 075-01129-23-00 от 29.12.2022 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kobayashi H, Hayakawa A, Somarathne K and Okafor E 2019 *Proc. Combust. Inst.* **37** 109–33
2. Najjar Y 2013 *Int. J. Hydrog. Energy* **38** 10716–28
3. Арутюнов ВС 2021 *Горение и плазмохимия* **19** 245–55
4. Valera-Medina A et al 2021 *Energy Fuels* **35** 6964–7029
5. Molina M and Rowland F 1974 *Nature* **249** 810–4
6. 2012 NFPA 2001, Standard on clean agent fire extinguishing systems *Report* (National Fire Protection Association, Quincy, MA)
7. 2018 Montreal protocol on substances that deplete the ozone layer *Report* (Halon Technical Options Committee)
8. Filipczak R Agent decomposition products of halon alternative agents / Federal aviation administration technical center atlantic city URL https://www.nist.gov/system/files/documents/el/fire_research/R9302932.pdf
9. Babushok V, Linteris G and Meier O 2012 *Combust. Flame* **149** 3569–75
10. Drakon A, Eremin A, Matveeva N and Mikheyeva E 2017 *Combust. Flame* **176** 592–8
11. Дракон А В, Ерёмин А В, Коршунова М Р и Михеева Е Ю 2023 *Физика горения и взрыва* **3** 74–83
12. Browne S, Ziegler J, Bitter N, Schmidt B, Lawson J and Shepherd J SDToolbox--Numerical Tools for Shock and Detonation Wave Modeling. Explosion Dynamics Laboratory GALCIT Technical Report FM2018.001 URL <https://shepherd.caltech.edu/EDL/PublicResources/sdt/doc/ShockDetonation/ShockDetonation.pdf>
13. Goodwin D, Moffat H, Schoegl I, Speth R and Weber B 2023 Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes *Report*

14. Smith G, Golden D, Frenklach M, Moriarty N, Eiteneer B, Goldenberg M, Bowman C, Hanson R, Song S and Gardiner W 1999 Gri-mech 3.0 URL <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/version30/text30.html>
15. Smith G, Tao Y and Wang H 2016 Foundational Fuel Chemistry Model Version 1.0 (FFCM-1) URL <http://nanoenergy.stanford.edu/ffcm1>
16. Glarborg P, Miller J, Ruscic B and Klippenstein S 2018 *Prog. Energy Combust. Sci.* **67** 31–68
17. Shrestha K, Seidel L, Zeuch T and Mauss F 2018 *Energy Fuels* **32** 10202–17
18. Han X, Lavadera L and Konnov A 2021 *Combust. Flame* **228** 13–28
19. Elbaz A, Wang S, Guiberti T and Roberts W 2022 *Fuel Commun.* **10** 100053
20. Stagni A, Arunthanayothin S, Dehue M, Herbinet O, Battin-Leclerc F, Bréquigny P and Mounaïm-Rousselle C abd Faravelli T 2023 *Chem. Eng. J.* **471** 144577
21. Babushok V, Noto T, Burgess D, Hamins A and Tsang W 1996 *Combust. Flame* **149** 351–67
22. Babushok V, Burgess D and Linteris G 2022 *Combust. Sci. Technol.*
23. Burgess D, Zachariah M, Tsang W and Westmoreland P 1996 *Prog. Energy Combust. Sci.* **21** 453–529