

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 536.46+531.3+547.241

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ИНГИБИТОРОВ ГОРЕНИЯ В ПЛАМЁНАХ

© 2021 г. О. П. Коробейничев^{1*}, А. Г. Шмаков¹, В. М. Шварцберг¹,
Т. А. Большова¹, Д. А. Князьков¹, С. А. Трубачев¹

¹Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения
Российской академии наук, Новосибирск, Россия

*E-mail: korobein@kinetics.nsc.ru

Поступила в редакцию 01.10.2020;
после доработки 12.10.2020;
принята в печать 20.10.2020

В статье представлены результаты экспериментальных и численных исследований механизмов реакций химически активных ингибиторов горения и антипиренов в пламенах. Рассмотрены химические процессы, протекающие в пламенах при введении в них добавок различных типов ингибиторов – фосфор-, металлсодержащих соединений, механизм их превращений, а также механизм влияния этих соединений на скорость горения, структуру водородных и углеводородных пламен. Описаны основные результаты экспериментальных, теоретических исследований и моделирования химии горения водородных и углеводородных перемешанных и диффузионных пламен с добавками химически активных ингибиторов и без них. Показано, что не только ингибиторы в водородных и углеводородных пламенах, но и антипирены в пламенах полимеров действуют по цепному механизму в результате катализа рекомбинации атомов и радикалов. Обсуждены перспективы практического применения химически активных ингибиторов как пламегасителей и антипиренов.

Ключевые слова: цепные реакции, кинетика, химико-кинетический механизм реакций, ингибиторы, антипирены, фосфорсодержащие соединения, металлсодержащие соединения, масс-спектрометрия, скорость распространения пламени, структура пламени.

DOI: 10.31857/S0207401X21050071

ВВЕДЕНИЕ

Возможность управления процессами горения с помощью физических или химических воздействий хорошо известна и широко используется на практике. В отличие от физического воздействия, химически активные вещества способны оказать сильное влияние на процессы горения даже в достаточно малых концентрациях, поэтому с их помощью возможно эффективно управлять этими процессами. В основе механизма действия химически активных ингибиторов горения лежат разветвленные цепные химические реакции, открытые академиком Н.Н. Семёновым на рубеже 1920–1930 гг. Дальнейшее развитие предложенной Н.Н. Семёновым теории разветвленных цепных радикальных реакций привело к пониманию того, что химические ингибиторы главным образом влияют на концентрацию атомов и радикалов в пламени (Н, О и ОН), а эффект разбавления реакционной среды добавкой ингибитора и понижение за счет этого температуры в пламени (например, как в случае введения в горючую смесь инертных газов, таких как N₂, CO₂ и других) мо-

жет быть пренебрежимо малым. Поэтому при небольших концентрациях таких веществ эффект ингибирования связан с механизмом гибели ключевых носителей цепных реакций в пламенах – атомов и радикалов, однако при значительном повышении концентрации ингибитора его теплофизический эффект также может стать заметным.

Примером таких процессов является окисление смесей водорода и углеводородов с добавками применяемых в пожаротушении фтор-, бром- и хлоралканов. Более высокая эффективность этих химически активных ингибиторов по сравнению с инертными разбавителями и зависимость эффективности от химических свойств ингибитора прямо указывают на то, что ингибиторы реагируют с носителями цепей, в результате чего эти частицы заменяются на другие соединения, неспособные регенерировать активные центры [1]. В настоящее время изучено большое количество химически активных ингибиторов горения и показано, что их эффективность может различаться более чем на порядок в условиях горения [2, 3]. Среди изученных ингибиторов были выявлены несколько классов веществ, обладающих наибо-

лее высокой ингибирующей эффективностью, например, таких как фосфор-, металл- и галоген-содержащие соединения [4].

Типичным примером ярко выраженного химического механизма ингибирования является действие хладона CF_3Br и аналогичных ему веществ [5–9] на горение углеводородов, в процессе которого происходит цепочка реакций молекулы фреона с атомами H с образованием HBr : $\text{CF}_3\text{Br} + \text{H} \rightarrow \text{HBr} + \text{CF}_3$. Затем эта цепь превращений продолжается: HBr реагирует с атомом H с образованием H_2 – $\text{HBr} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$, а образовавшийся атом Br реагирует с атомами H , образуя снова HBr , в результате чего цепочка превращений бромсодержащих веществ, начавшаяся с CF_3Br , замыкается в цикле $\text{HBr} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{HBr}$. Как можно видеть, в этом случае происходит каталитическая рекомбинация атомов водорода с образованием молекулярного водорода $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$, т.е. продукты реакций бромсодержащих ингибиторов катализируют обрыв цепных реакций.

Важным классом ингибиторов, действующих по цепному механизму, являются фосфорорганические соединения (ФОС). Интерес к этому классу веществ возник в связи с проблемой уничтожения запасов химического оружия. Изучение механизма их действия было начато авторами статьи около 25 лет назад. В работах [10, 11] представлены обзоры химических реакций горения, механизма их деструкции в пламени и механизмов ингибирования ими водородных и углеводородных пламен, выполненные в лаборатории кинетики процессов горения ИХКГ СО РАН около 15 лет назад. В последующие годы эти исследования были продолжены [12–17]. Был изучен газофазный механизм их влияния как антипиренов на снижение горючести полимеров [18–23]. Исследования фосфорсодержащих соединений показали, что их небольшая добавка способна существенно уменьшать скорость свободного распространения пламени [24–26] и эффективно гасить пламя [27, 28]. Одним из эффективных ингибиторов горения является пентакарбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [4, 25, 30–32], его эффективность на два порядка выше, чем CF_3Br . Такая высокая эффективность $\text{Fe}(\text{CO})_5$ объясняется большим числом возможных степеней окисления железа, что приводит к образованию в пламени многочисленных различных окислов железа, вступающих в реакции с атомами и радикалами в пламени (H , O и OH), в результате чего происходит их рекомбинация [24].

Среди металлсодержащих соединений в качестве ингибиторов были исследованы NaCl , NaHCO_3 , MgCl_2 , CaCl_2 , MnCl_2 , FeCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , KCl , LiI , CH_3COOK , NaOH и другие [33–41]. Как показали эти работы, некоторые из вышеперечисленных веществ обладают большим ингибирующим

эффектом, чем CF_3Br . Механизм воздействия этих соединений на пламя заключается во взаимодействии оксидов и гидроксидов металлов с радикалами OH и атомами H , O , что приводит в конечном итоге к их гибели (рекомбинации).

Цель настоящей статьи – обобщение закономерностей и особенностей механизмов действия различных химически активных ингибиторов в пламенах на основе экспериментальных исследований и данных численных расчетов параметров этих систем, проведенных в лаборатории кинетики процессов горения ИХКГ СО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура и скорость распространения предварительно перемешанных водородно-кислородных и углеводородно-кислородных пламен с добавками фосфорорганических соединений

Первые работы по исследованию фосфорорганических ингибиторов горения выполнили Хэсти и Боннелл [42], которые с помощью молекулярно-пучковой масс-спектрометрии и оптической спектроскопии установили уменьшение концентраций ключевых радикалов при введении в пламя добавки триметилфосфата (ТМФ), а также идентифицировали в пламени продукты превращения ТМФ: PO , PO_2 , HPO и HOPO_2 . Основным результатом этой работы заключался в установлении связи между введением добавки ТМФ и уменьшением концентраций H и OH .

В работе Тваровски методом лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ) исследовано влияние добавки фосфина (PH_3) в водородно-кислородную смесь на скорость рекомбинации H и OH в пламени [43–46]. Было установлено, что добавка 0.06 об.% фосфина на порядок уменьшает время достижения равновесной концентрации радикала OH в пламени. Тваровски предложил первый детальный химико-кинетический механизм превращения оксидов и оксикислот фосфора в пламенах, включающий 162 реакции и 17 фосфорсодержащих соединений, который является основой всех последующих моделей.

Коробейничев и соавт. провели систематические исследования деструкции ряда фосфорорганических соединений (ФОС), таких как ТМФ, ДММФ, диизопропилметилфосфонат (ДИМФ), в различных пламенах [47–53]. В этих работах было показано, что добавка 0.2% ТМФ в стехиометрическом $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ пламени при давлении 47 Торр уменьшает максимальную концентрацию H , OH и O в зоне химических реакций примерно в 1.5 раза (рис. 1) [49]. Также установлено, что в пламенах смесей $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ при давлении 1 атм добавка 0.22% ТМФ снижает максимальные концентрации H и OH в зоне горения в 2–3 раза (рис. 2). Аналогичные результаты были получены и для пламен

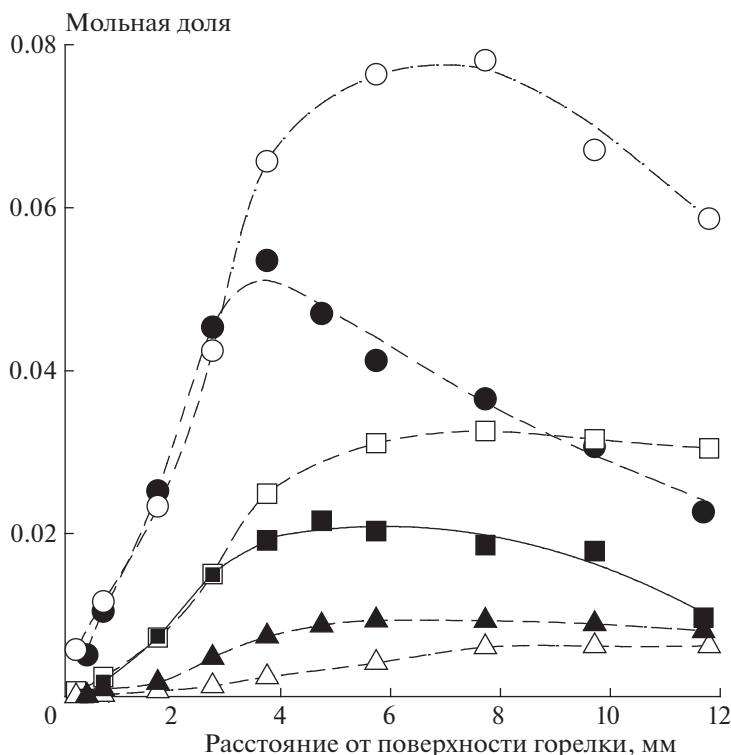


Рис. 1. Профили концентрации Н (кружки), ОН (треугольники) и О (квадраты, $\times 3$) в стехиометрическом $H_2/O_2/Ag$ пламени без добавки (светлые символы) и с добавкой 0.2 об.%. ТМФ (темные символы) при давлении в 47 Торр.

$C_3H_8/O_2/Ag$ с добавкой 0.06% ДММФ. На основе полученных экспериментальных результатов по скорости распространения (рис. 3), структуре водородно-кислородных и углеводородно-кислородных пламен и квантовохимических расчетов разработан детальный химико-кинетический механизм ингибирования, промотирования и гашения пламен добавками ФОС [54], включающий 210 элементарных реакций с участием 43 фосфорсодержащих соединений. Эта модель горения ФОС основывалась на квантовохимических расчетах термодинамических свойств фосфорсодержащих молекул и переходных состояний, а также констант скоростей реакций. Такой подход является более обоснованным с кинетической точки зрения по сравнению с простым варьированием констант скоростей, как это делалось на первых этапах исследования. Были рассчитаны термодинамические данные (энтальпия, энтропия и теплоемкость) для 25 различных соединений пятивалентного фосфора.

Разработанный механизм условно можно разделить на две части: первая описывает процесс деструкции ФОС (ТМФ и ДММФ) до “легких” фосфорсодержащих соединений типа $H_xP_yO_z$, а вторая — реакции соединений $H_xP_yO_z$ с радикалами Н, О и ОН, обеспечивающие удаление последних из пламени за счет их каталитической реком-

бинации. Именно эта часть механизма является определяющей при описании явлений ингибирования пламен добавками ФОС. Анализ путей превращения “легких” фосфорсодержащих соединений в пропановоздушном пламени с добавкой 0.06% ДММФ [54] показал, что основными циклами ингибирования являются циклы $НОРО \rightleftharpoons РО_2$ и $НОРО_2 \rightleftharpoons РО_2$, в которых эти фосфорсодержащие соединения действуют как катализаторы рекомбинации радикалов Н и ОН с образованием H_2O . Вклад этих превращений меняется в зависимости от стехиометрического состава горючей смеси (рис. 4). Нужно отметить, что полученные результаты позволили сделать вывод о том, что ингибирующая эффективность всех ФОС определяется именно наличием атома фосфора в их молекулах и практически не зависит от того, какое химическое строение имеют эти молекулы ФОС. Другими словами, все ФОС практически одинаково уменьшают концентрацию ключевых атомов и радикалов и скорость горения, так как после их распада в пламени образуются одинаковые наборы оксидов и оксикислот фосфора, для которых соотношение концентраций определяется стехиометрическим составом и температурой пламен.

Исследования особенностей механизма ингибирования углеводородных пламен добавками

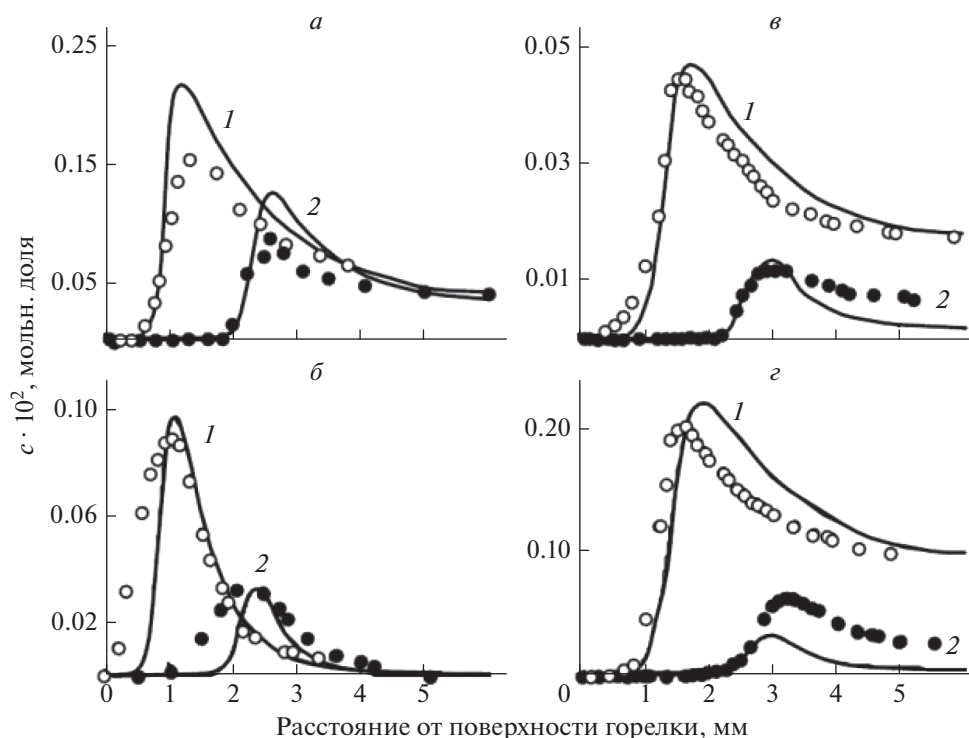


Рис. 2. Профили концентрации радикалов Н (б, г) и ОН (а, в) в бедном (а, б) и в богатом (в, г) пламенах $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ без добавки (светлые точки и кривые 1) и с добавкой 0.22 об.% ТМФ (темные точки и кривые 2). Точки — экспериментальные данные, линии — результаты моделирования.

ФОС, связанные с изучением влияния стехиометрического состава горючих смесей на эффективность уменьшения концентрации атомов и радикалов в пламенах, были выполнены в работе [55]. На рис. 2 представлены измеренные и рассчитанные распределения концентрации Н и ОН в метано-кислородных пламенах без добавки и с добавкой 0.22% ТМФ. Эти данные показывают, что введение добавки ТМФ уменьшает максимальную концентрацию Н и ОН в ~ 2.7 и ~ 1.8 раза и в ~ 3.2 и ~ 2.4 раза в бедном и богатом пламенах соответственно. При этом величины концентрации Н и ОН в зоне конечных продуктов горения (4 мм от поверхности горелки) при введении добавки ТМФ практически не меняются. В пламени с избытком горючего относительное изменение концентрации ОН заметно больше, чем в бедном при одинаковой концентрации добавки ТМФ.

Эффект промотирования и ингибирования водородно-кислородных пламен с добавками фосфорорганических соединений

Современные методы численного моделирования с использованием детальных кинетических механизмов позволяют с хорошей точностью предсказывать различные физические и химические характеристики пламени (структуру и скорость пламе-

ни, задержки воспламенения и другие), однако это не исключает потребности в простой приближенной теории, которая позволяла бы понять природу изучаемых явлений. Предложенная Я.Б. Зельдовичем приближенная теория скорости для пламени с разветвленными цепными реакциями [56] применительно к водородно-кислородному пламени после уточнения механизма рекомбинации атомов водорода приводит к разумной физической картине, которая позволяет не только получить приближенные формулы для скорости распространения пламени при давлениях до 1 атм, но, что намного важнее, объяснить промотирование горения водорода при низких давлениях добавками веществ, катализирующих рекомбинацию активных частиц пламени. Зельдович предположил, что в случае пламени с сильно разветвленными цепями, химическая реакция, приводящая к тепловыделению и формированию волны горения, протекает не при максимальной температуре пламени, как в тепловой теории, а смещается в зону подогрева, т.е. к более низким температурам. Для горения водорода он предложил упрощенную кинетическую схему, состоящую из двух стадий: разветвление цепи $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$ и квадратичная рекомбинация $\text{H} + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2 + \text{M}$ (М — третья молекула для теплоотвода).

В работе [56] предполагалось, что все тепло реакций выделяется в реакции рекомбинации, константа скорости которой не зависит от температуры. Для рассматриваемой схемы характерно, что рекомбинация играет не только вредную роль обрыва цепей, но и полезную роль выделения тепла. При полном отсутствии рекомбинации не было бы повышения тепловыделения, и скорость пламени была бы ничтожна. Реакция разветвления характеризуется максимумом скорости при температуре T_1 , которая связана со скоростью рекомбинации. Если скорость рекомбинации низкая, то тепло выделяется медленно и $T_b - T_1 \approx T_1 - T_0$, где T_0 — начальная температура пламени, T_b — адиабатическая температура горючей смеси, и в этом случае реакция в пламени идет при температурах существенно ниже адиабатической температуры пламени. В случае высокой скорости рекомбинации и быстрого выделения тепла, температура T_1 приближается к адиабатической температуре:

$$T_b - T_1 = \theta \ll T_1 - T_0,$$

где

$$\theta = \frac{RT_b^2}{Q} \left[\frac{k \exp(-Q/RT_b)}{rM} \right]^{1/2}.$$

Степень приближения T_1 к адиабатической температуре пламени может служить мерой полноты рекомбинации. Однако в дальнейшем предположение Зельдовича о том, что рекомбинация атомов Н идет по реакции квадратичного обрыва, не подтвердилось. Моделирование на основе детальной кинетики показало, что в качестве реакции рекомбинации атомов водорода необходимо рассматривать реакцию $H + O_2 + M = HO_2 + M$, которая идет со значительно большей скоростью, чем реакция квадратичного обрыва. Из этого следует, что можно получить приближенные формулы для скорости распространения пламени при давлениях до 1 атм, расчеты по которым согласуются с данными моделирования на основе детальной кинетики [57].

Известно, что малые добавки ТМФ в водородные пламена влияют, прежде всего, на процесс разветвления, приводя к уменьшению концентрации активных частиц из-за реакций каталитической рекомбинации. В хорошем соответствии с выводами теории Зельдовича находится установленный в работах [58, 59] факт увеличения скорости распространения субатмосферного пламени смеси $H_2/O_2/Ar$ (26/13/61) в условиях низкого давления при увеличении концентрации добавки ТМФ от 0 до 0.3 об.%, то время как введение добавки такой же концентрации в пламя при атмосферном давлении приводит к уменьшению скорости его распространения (рис. 5).

Анализ результатов моделирования показывает, что в случае пламен без добавки в условиях

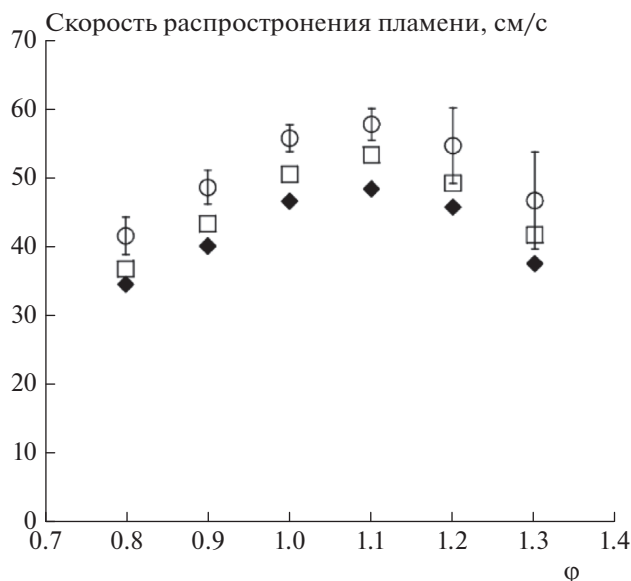


Рис. 3. Зависимость измеренной скорости распространения пламени смеси пропан/воздух от коэффициента избытка горючего (ϕ) при $T_0 = 368$ К с различными концентрациями добавки ДММФ: кружки — без добавки, квадраты — 0.03 об.% ДММФ, ромбы — 0.06 об.% ДММФ.

низкого давления скорость реакции разветвления существенно больше скорости реакции рекомбинации, поэтому их можно отнести к системе с низкой рекомбинацией (по Зельдовичу). Введение в пламя добавки ТМФ приводит к увеличению возможных путей рекомбинаций активных частиц. Как видно, с повышением концентрации добавки до 0.3 об.% растет скорость тепловыделения (рис. 6) и скорость реакции разветвления $H + O_2 = O + OH$ (рис. 7), поэтому скорость распространения пламени возрастает. При дальнейшем повышении концентрации добавки от 0.3 до 0.7 об.% скорость тепловыделения меняется незначительно, скорость реакции разветвления перестает расти, а скорость распространения пламени падает. Анализ результатов моделирования в случае при атмосферном давлении показывает, что добавка ТМФ не приводит к росту скорости тепловыделения, а скорость реакции разветвления значительно падает при концентрациях добавки более 0.5 об.% (рис. 8).

Каталитический характер ингибирующего и промотирующего действия химически активных добавок приводит к тому, что эффективность их действия зависит от давления и их концентрации. Одна и та же добавка может по-разному влиять на процессы горения водорода в зависимости от давления и того, в какой зоне она работает эффективнее — в низкотемпературной при низких давлениях, увеличивая скорость тепловыделения за счет рекомбинации активных центров, или в вы-

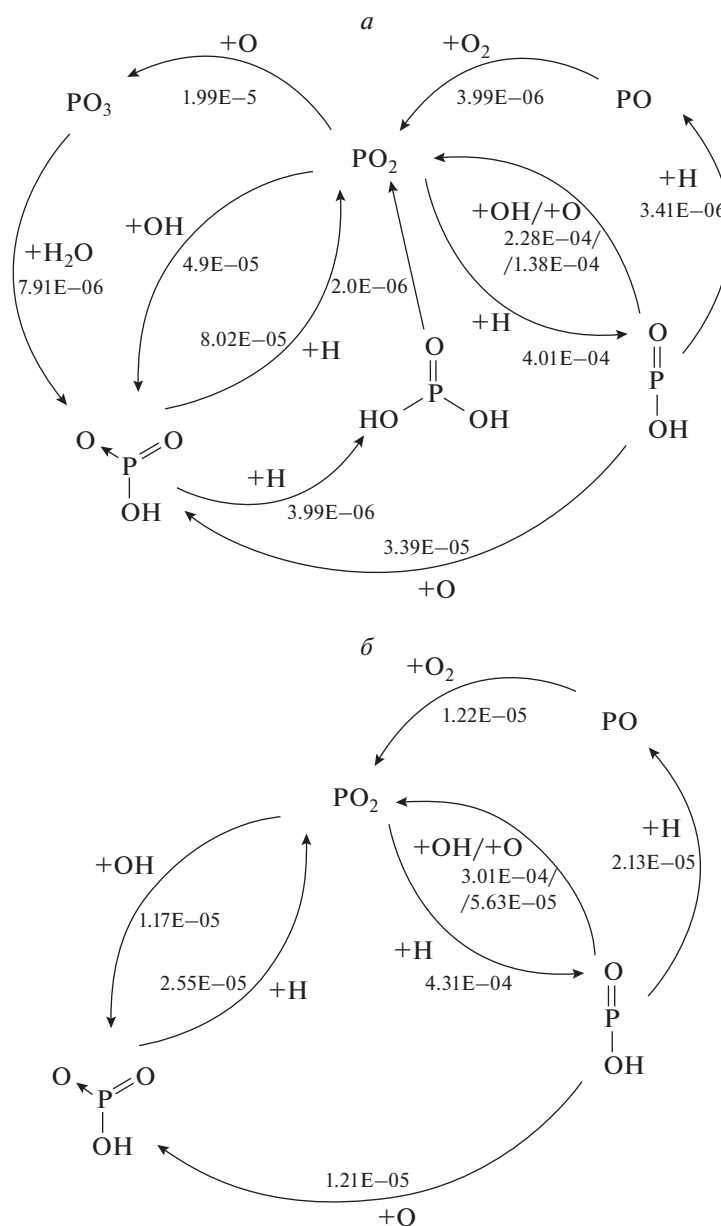


Рис. 4. Пути превращения основных оксидов и оксикислот фосфора в бедном (а) и богатом (б) пропанокислородных пламенах с добавкой 0.06 об.% ДММФ [54]. Цифры у стрелок показывают скорость реакции.

сокотемпературной при высоких давлениях в результате обрыва цепей.

Кинетика и механизм ингибирования горения железосодержащими соединениями

Ласк и Вагнер [24] были первыми авторами, экспериментально показавшими высокую эффективность соединений железа как ингибиторов горения на примере пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$, введенного в пламена смесей $\text{H}_2/\text{воздух}$, $\text{CH}_4/\text{воздух}$ и CH_4/O_2 . Миллер с соавт. [60] изучали влияние ряда ингибиторов, включая пентакар-

бонил железа, на скорость распространения пламен $\text{H}_2/\text{воздух}$ в широком диапазоне коэффициента избытка горючего (ϕ). Позднее авторами работы [61] был изучен широкий спектр металлосодержащих ингибиторов и сопоставлена их эффективность.

Раммингер и соавт. [62] впервые разработали многостадийный кинетический механизм ингибирования пламен соединениями железа, включающий 55 стадий с участием 8 газообразных железосодержащих компонентов. Согласно авторам работы [62], основные процессы ингибирования пламен включают следующие стадии:

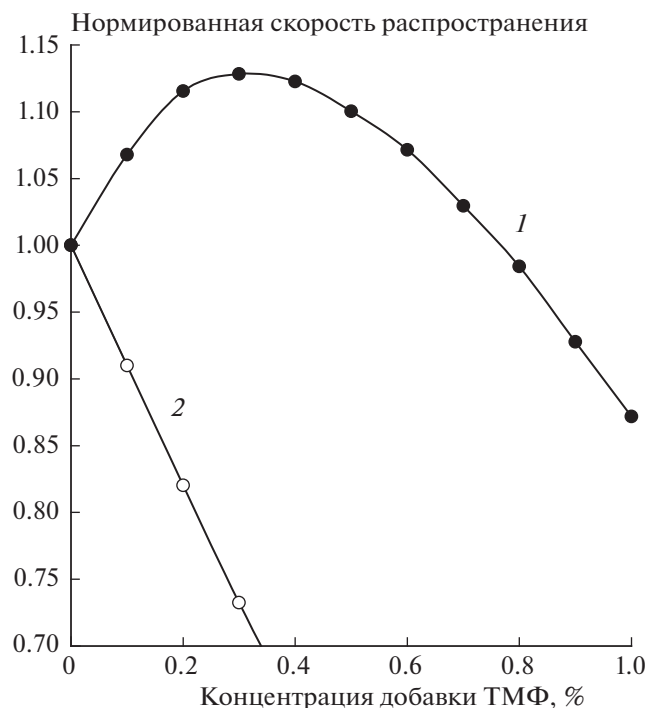
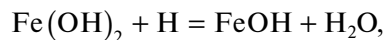
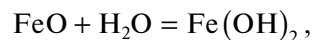
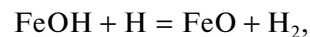
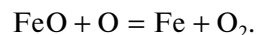
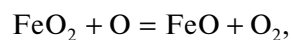
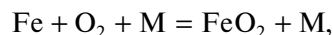


Рис. 5. Нормированная скорость свободного распространения $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ (26/13/61) пламени как функция концентрации добавки ТМФ при давлении в 47.5 Торр (1) и 1 атм (2).



что эквивалентно реакции рекомбинации атомов водорода $\text{H} + \text{H} = \text{H}_2$. Цикл рекомбинации атомов кислорода $\text{O} + \text{O} = \text{O}_2$ также состоит из трех элементарных стадий:



Применение данного механизма для моделирования процессов горения и сравнение полученных данных с результатами измерений скорости распространения пламени смеси $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ [32] показали хорошую предсказательную способность кинетической модели [62].

Интересно заметить, что по данным численных расчетов при низких давлениях в бедных водородно-воздушных смесях в присутствии добавок $\text{Fe}(\text{CO})_5$ наблюдается уменьшение задержки самовоспламенения, т.е. добавка промотирует самовоспламенение [63]. Авторы объясняют это явление тем, что в условиях избытка кислорода происходит образование атома O по реакции $\text{FeO} + \text{O}_2 = \text{FeO}_2 + \text{O}$. Далее

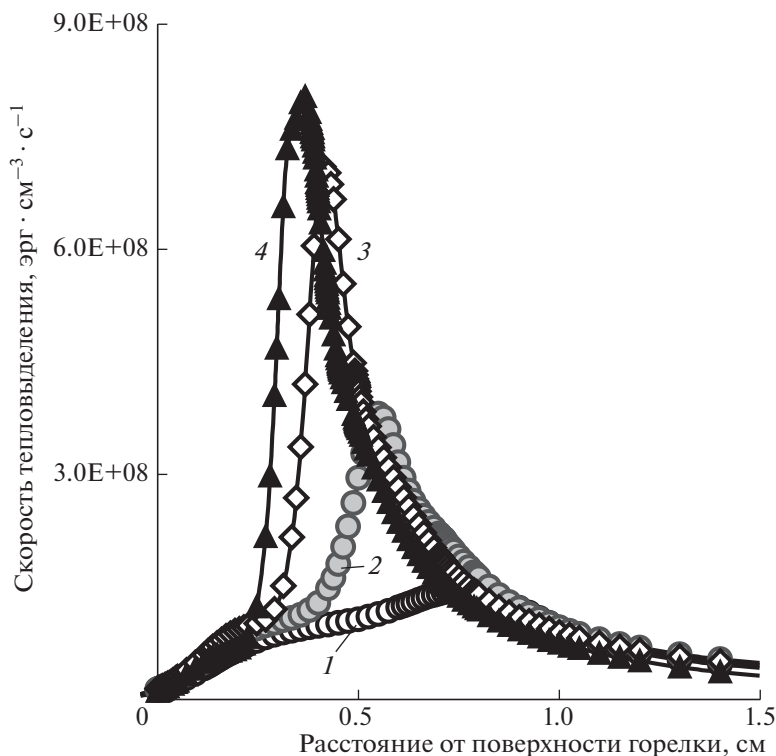


Рис. 6. Скорость тепловыделения в пламени смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ (26/13/61) без добавки ТМФ (1) и с добавками 0.1 (2), 0.3 (3) и 0.7 об.% (4) ТМФ при давлении в 47.5 Торр.

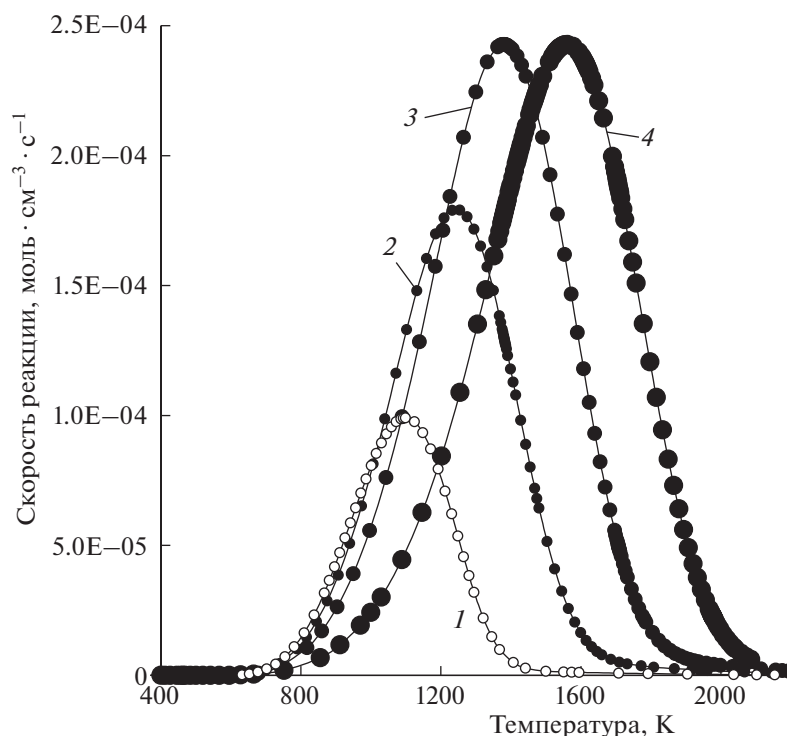


Рис. 7. Скорость реакции разветвления $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$ в пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ (26/13/61) как функция температуры для различных концентраций добавки ТМФ: 1 – без добавки, 2 – 0.1, 3 – 0.3, 4 – 0.8 об.% при давлении в 47.5 Торр.

атомарный кислород реагирует с H_2 с образованием гидроксильного радикала $\text{O} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{OH}$, что приводит к увеличению концентрации носителей цепи, и, следовательно, к промотированию самовоспламенения.

Способность добавок железосодержащих соединений сокращать индукционный период самовоспламенения была подтверждена в работе [64] на примере смесей диметилового эфира (ДМЭ) с воздухом. Механизм промотирования низкотемпературного окисления смесей ДМЭ/воздух атомарным железом включает в себя образование гидроксила в реакциях с участием соединений железа. Показано, что добавка влияет только на первую стадию индукционного периода.

Всестороннее исследование механизма ингибирования водородно-воздушных пламен добавками $\text{Fe}(\text{CO})_5$ показало, что образование гидроксильных в реакциях с участием соединений железа происходит и в пламени [65]. Однако это не приводит к промотированию, поскольку каталитическая рекомбинация атомов H и O доминирует над процессом генерации OH , что в итоге приводит к снижению суммарной концентрации носителей цепи.

Отдельное место в исследовании кинетики и механизма химических реакций превращения соединений железа в пламенах занимает работа Штауде и соавт. [66], в которой измеряли профи-

ли температуры в пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}/\text{Fe}(\text{CO})_5$ при низком давлении. Измерения зафиксировали повышение температуры пламени при введении в него добавки пентакарбонила железа, что позволило предполагать возможность промотирования таких пламен добавками соединений железа, как это происходит при добавлении соединений фосфора [52]. Авторами работы [67] установлено, что в отличие от пламен с добавками соединений фосфора, где выделение тепла происходит в области максимального температурного градиента и поэтому ускоряет процессы квадратичного разветвления радикалов, в случае добавок соединений железа дополнительное выделение тепла происходит в зоне конечных продуктов, не влияя на скорость разветвления и, следовательно, на скорость распространения пламен.

В работе [68] методом ЛИФ были измерены профили температуры и мольной доли атомарного железа в бедном пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}/\text{Fe}(\text{CO})_5$ при низком давлении. Установлено, что большая часть пентакарбонила железа разлагается в пламени с образованием атомов железа, которые затем превращаются в оксиды и гидроксиды железа. Примечателен редуцированный механизм превращения пентакарбонила железа в пламени, состоящий из 12 стадий и предложенный авторами [66]. Применимость предложенной модели подтверждена удовлетворительным совпадением измеренных и

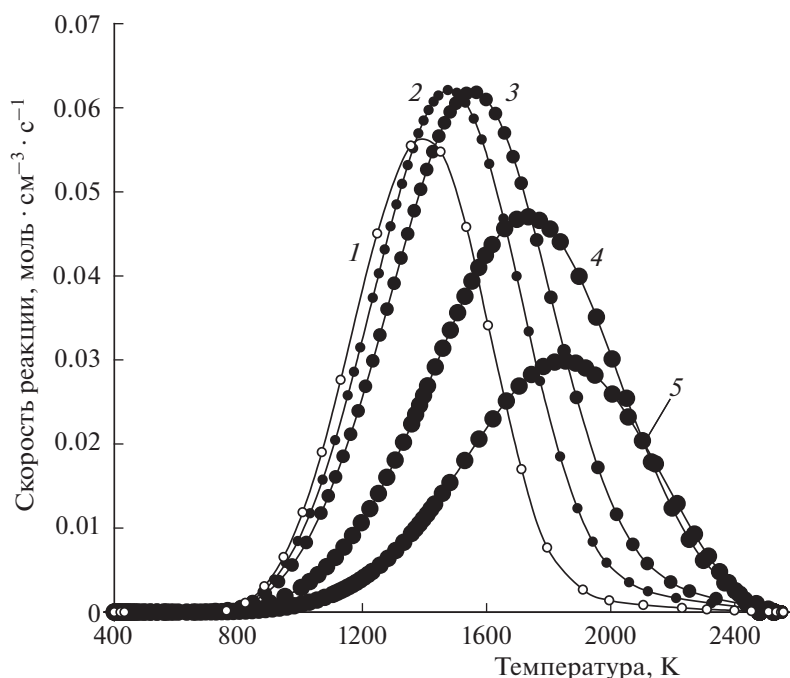


Рис. 8. Скорость реакции разветвления $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$ в пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ (26/13/61) как функция температуры без добавки ТМФ (1) и с добавками 0.1 (2), 0.2 (3), 0.5 (4) и 0.8 об.% (5) ТМФ при давлении в 1 атм.

рассчитанных концентраций атомарного железа в пламенах с различными концентрациями добавки $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Авторы работ [69, 70] впервые измерили концентрации железосодержащих продуктов окисления пентакарбонила железа — Fe , FeO_2 , FeOH и $\text{Fe}(\text{OH})_2$ — в пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ при атмосферном давлении методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии. Сопоставление измеренных и рассчитанных профилей концентрации железосодержащих компонентов показало, что ранее предложенный механизм ингибирования [62] удовлетворительно предсказывает распределение концентраций продуктов окисления пентакарбонила железа FeO_2 и $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Также стала очевидна необходимость в определении констант скорости механизма [62] более точными современными методами. Схема основных путей превращения соединений железа в пламени показана на рис. 9.

В заключение следует отметить, что, несмотря на высокую эффективность соединений железа как ингибиторов горения, их практическое применение при пожаротушении и ингибировании весьма ограничено. Это объясняется в первую очередь высокой горючестью пентакарбонила железа и ферроцена, что во многих случаях снижает их эффективность. По нашему мнению, перспективы применения таких ингибиторов могут быть связаны с использованием их в многокомпонентных огнетушащих составах, эффективность ко-

торых может быть существенно увеличена небольшими добавками $\text{Fe}(\text{CO})_5$ или ферроцена.

Скорость распространения предварительно перемешанных пламен с добавками калийсодержащих соединений

Как показали результаты экспериментов, некоторые соединения калия при гашении диффузионного пламени смеси н-гептан/воздух на порядок эффективнее, чем ФОС и галоны [41, 71]. Механизм действия таких соединений состоит в том, что при их разложении в пламени образуют-

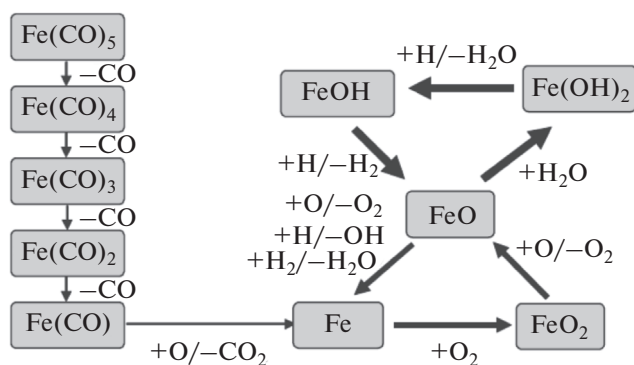


Рис. 9. Основные пути превращения соединений железа в пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ при атмосферном давлении.

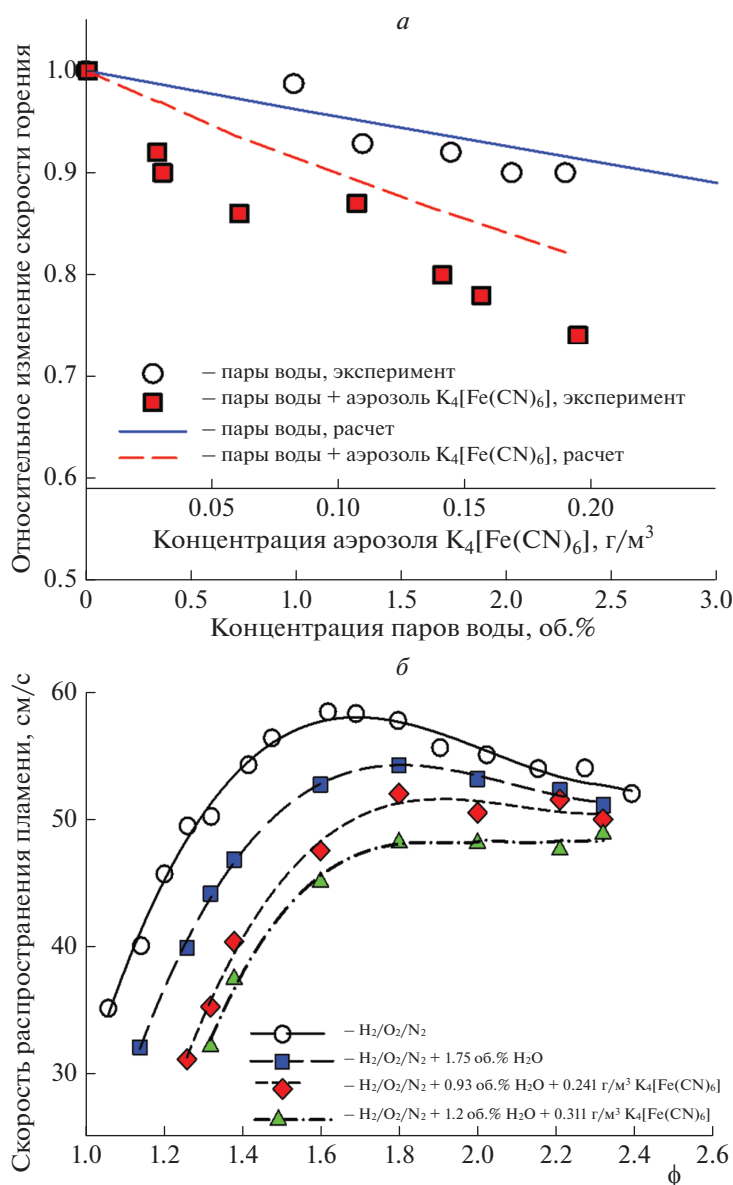


Рис. 10. *a* – Зависимость относительного изменения скорости горения стехиометрического пламени $\text{CH}_4/\text{воздух}$ от концентрации добавки паров воды или аэрозоля 1.2% водного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $T = 93^\circ\text{C}$; *б* – зависимость скорости распространения пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($D = [\text{O}_2]/([\text{O}_2] + [\text{N}_2]) = 0.077$ от коэффициента избытка горючего (ϕ) при различных концентрациях добавки паров воды или аэрозоля водного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $T_0 = 93^\circ\text{C}$.

ся лабильные соединения (оксиды и гидроксиды металлов), которые реагируют с атомами H, O и радикалами OH, что приводит к их гибели, и поэтому происходит замедление процессов горения вплоть до погасания пламен. Из изученных неорганических и органических соединений калия (K_3PO_4 , CH_3COOK , KOOCCOOK , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) наиболее эффективные ингибиторы – желтая кровяная соль $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (гексацианоферрат(II) калия) и красная кровяная соль $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (гексацианоферрат(III) калия).

Введение аэрозоля водного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в предварительно перемешанные горючие смеси приводит к более сильному снижению скорости распространения пламен метано-воздушных и разбавленных водородно-воздушных смесей, чем в случае добавки аэрозоля чистой воды (рис. 10*a*, *б* и рис. 11) [72]. Измерения скорости пламени $\text{CH}_4/\text{воздух}$ для смесей с различными коэффициентами эквивалентности показали, что эффективность ингибирования $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ снижается при переходе от бедных к богатым пламенам.

Аналогичная тенденция наблюдается и для разбавленного водородно-воздушного пламени (рис. 11). По результатам моделирования скорости распространения пламени смеси $H_2/O_2/N_2$ ($\phi = 1.4$, $D = 0.077$) с добавкой 0.93% H_2O + 241 мг/м³ $K_4[Fe(CN)_6]$ были получены скорости реакций превращения калийсодержащих компонентов в пламени. При расчетах добавка $K_4[Fe(CN)_6]$ заменялась на эквивалентное количество KO_2 . Основные пути превращения KO_2 показаны на рис. 12. Цифры возле стрелок обозначают относительную скорость расходования (%), которая определена как отношение интегральной скорости реакции по одной реакции к полной интегральной скорости расходования этого вещества по всем реакциям. Из схемы видно, что калийсодержащие компоненты (KO_2 , KOH) в основном реагируют с атомом H в реакциях каталитического цикла, по которому происходит гибель атомов H в пламени. Как показывает анализ коэффициентов чувствительности скорости пламени к константам скорости реакций для калийсодержащих компонентов пламени, реакция $K + O_2(+M) = KO_2(+M)$ является лимитирующей в процессе ингибирования пламени. Результаты лабораторных экспериментов были подтверждены натурными испытаниями [73, 74], в ходе которых два типа модельных очагов возгорания тушились аэрозолями раствора $K_3[Fe(CN)_6]$. Проведенные испытания показали, что кратковременное воздействие аэрозольного облака водного раствора красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$ на фронт пламени низового лесного пожара приводит к подавлению газофазного горения. Минимальная огнетушащая массовая концентрация соли $K_3[Fe(CN)_6]$ в этих экспериментах составляла 4.5 г/м³, что близко к измеренной в лабораторных экспериментах. Было установлено, что при тушении пожара модельного очага древесины аэрозолем водного раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ объемный расход этого огнетушащего состава в 30 раз меньше по сравнению с тушением из брандспойта чистой водой.

Механизм действия фосфорсодержащего антипириена ТФФ на горючесть полимеров

Механизм снижения горючести полимеров добавками фосфорорганических соединений (ФОС) как антипириенов исследован в статье [75]. Эффект добавок ФОС выражается в том, что газофазные реакции атомов водорода и гидроксильных радикалов приводят к образованию других, менее активных радикалов. Фосфорорганические соединения ускоряют рекомбинацию H и OH в газовой фазе [54], что приводит к тушению пламени. Основываясь на предположении о газофазном цепном механизме действия антипириенов в цикле работ [76–80], был предложен и проверен метод тестирования анти-

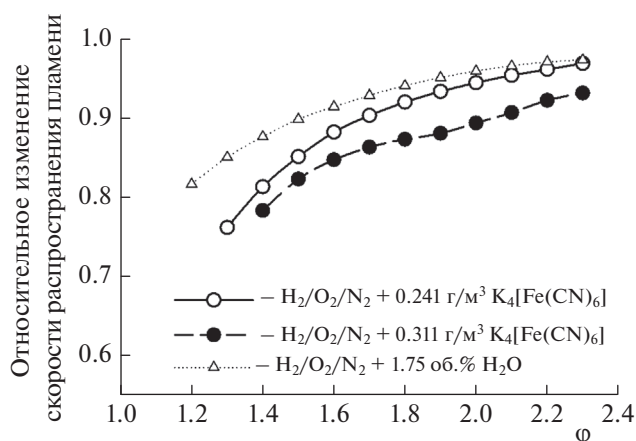


Рис. 11. Относительное изменение скорости распространения пламени $H_2/O_2/N_2$ в зависимости от коэффициента избытка горючего (ϕ) при различных концентрациях паров воды и аэрозоля $K_4[Fe(CN)_6]$.

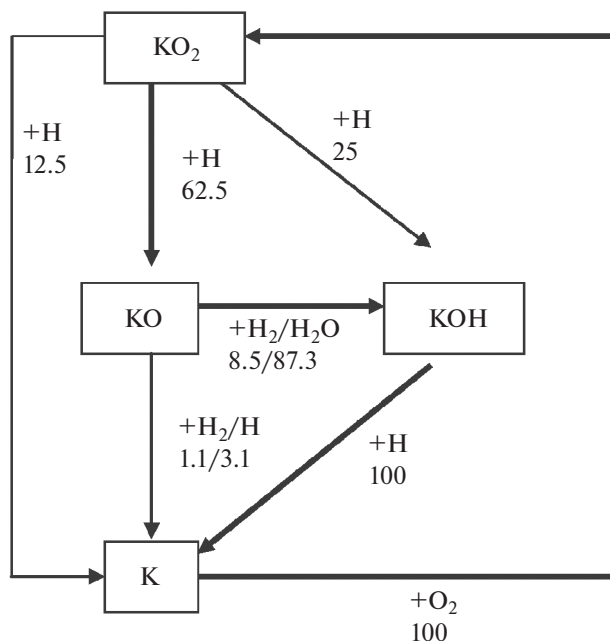


Рис. 12. Пути превращения KO_2 в пламени $H_2/O_2/N_2$ ($\phi = 1.4$, $D = 0.077$) с добавкой 0.93% H_2O + 241 мг/м³ $K_4[Fe(CN)_6]$.

пириенов по их эффективности в снижении концентрации радикала OH в метановоздушных пламенах.

Одним из активно изучаемых фосфорорганических антипириенов (ФСА) является трифенилфосфат (ТФФ) [19–22, 81]. Несмотря на устоявшееся мнение, что ФСА действуют в газовой фазе, нужно отметить, что оно основано на косвенных данных. Кроме того, в работе [82] утверждается, что ТФФ не действует в газовой фазе как ингибитор горения полимеров. Тем не

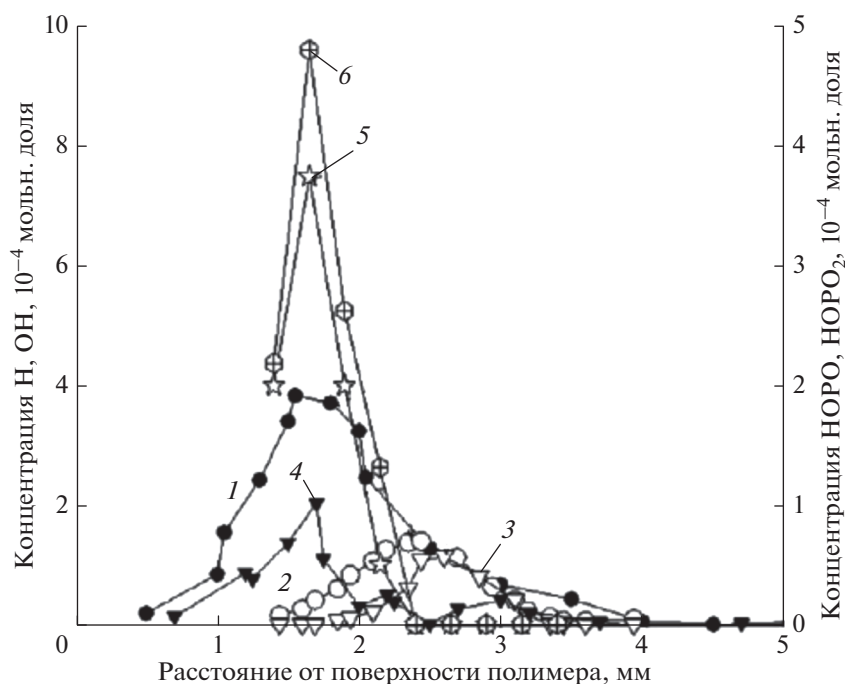
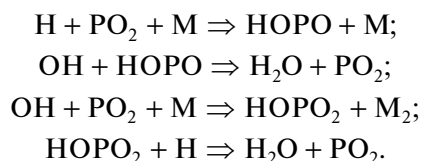


Рис. 13. Профили концентраций OH (1, 2), H (3, 4), NOPO (5) и NOPO₂ (6) в пламени СВМПЭ без добавки (темные символы) и с добавкой 5 мас.% ТФФ (светлые символы).

менее в ряде работ [20, 21, 23] показано, что влияние ТФФ на горючесть полимеров, в частности сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и полиметилметакрилата (ПММА), обусловлено газофазными реакциями. В работах [18, 19] методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии исследовалась химическая структура пламени полиэтилена с добавкой 5% ТФФ и без нее на противотоке с воздухом. Как видно из рис. 13, при добавлении ТФФ концентрации атомов Н и радикалов ОН уменьшаются в 2 раза и их максимумы смещаются от поверхности горения полимера на 1 мм. В изученных пламенах были идентифицированы NOPO и NOPO₂, являющиеся ключевыми продуктами реакций оксидов фосфора с Н и ОН в пламенах углеводородов с добавкой ФОС. Профили их концентраций представлены на рис. 13. В работе [54] показано, что их реакции с Н и ОН, представленные на *Схеме 1*, являются ключевыми реакциями в каталитической рекомбинации радикалов Н и ОН в пламени, ответственными за его ингибирование.

Схема 1



В работе [23] изучено влияние антипирена ТФФ на горючесть ПММА с использованием зон-

довых (микротермопары) методик и невозмущающего метода планарной ЛИФ. Добавление ТФФ в состав ПММА приводит к уменьшению скорости его горения, уменьшению теплового потока из пламени в поверхность полимера, а также снижению концентрации радикалов ОН в пламени в ~2 раза, что в итоге приводит к уменьшению горючести ПММА. На рис. 14 представлены профили интенсивностей сигнала планарной ЛИФ, пропорциональных концентрации ОН радикалов в пламенах ПММА и ПММА с добавкой 10% ТФФ в зависимости от расстояния от поверхности полимера. Методом термогравиметрического анализа установлено, что добавка ТФФ не влияет на кинетику термического разложения ПММА в конденсированной фазе, т.е. местом действия ТФФ на горючесть полимера ПММА является только газовая фаза, причем это происходит в результате химического ингибирования продуктами горения антипирена за счет поглощения активных реакционных центров (преимущественно Н и радикалов ОН). Таким образом, ФОС действуют по цепному механизму как ингибиторы горения не только в пламенах газов, но и в пламенах таких конденсированных топлив как полимеры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в данном обзоре результаты наглядно показывают важность фундаментальных исследований детальных механизмов, протекающих

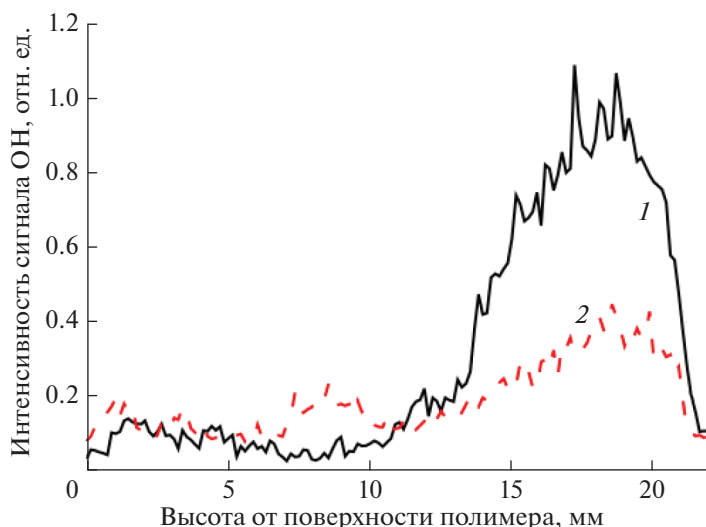


Рис. 14. Профили относительных интенсивностей сигналов, пропорциональных концентрации ОН радикалов, в пламени ПММА (1) и ПММА + 10 мас.% ТФФ (2), в зависимости от расстояния от поверхности полимера.

в пламенах с добавкой ингибиторов. Полученные результаты экспериментальных измерений химической и тепловой структуры диффузионных пламен полимеров, предварительно перемешанных водородно- и углеводородно-кислородных пламен, скорости их распространения, а также результатов численных расчетов различных параметров исследованных пламен свидетельствуют о ключевой роли в этих системах цепных разветвленных химических реакций, открытых академиком Н.Н. Семёновым. Благодаря развитию теории Н.Н. Семёнова о цепных разветвленных химических реакциях в настоящее время созданы и проверены детальные химико-кинетические модели, позволяющие путем численных расчетов описать влияние фосфор-, металлосодержащих ингибиторов и антипиренов на важнейшие параметры процессов горения.

Работа выполнена при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (гранты №№ 19-03-00611 и 19-58-53016).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций. М.: ИХФ в Черноголовке, 1996.
2. Азатян В.В., Прокопенко В.М., Чапышева Н.В. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 1. С. 71.
3. Копылов С.Н., Губина Т.В. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 39.
4. Babushok V., Tsang W., Linteris G.T. et al. // Combust. and Flame. 1998. V. 115. P. 551.
5. Tapscott R.E., Sheinson R.S., Babushok V. et al. // Natl. Inst. Stand. Technol. Tech. Note 1443. 2001.
6. Babushok V., Noto T., Burgess D.R. et al. // Combust. and Flame. 1996. V. 107. P. 351.
7. Noto T., Babushok V.V., Hamins A. et al. // Combust. and Flame. 1998. V. 112. P. 147.
8. Biordi J.C., Lazzara C.P., Papp J.F. // Proc. 15th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1975. P. 917.
9. Westbrook C.K. // Proc. 19th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1982. P. 127.
10. Korobeinichev O.P., Shvartsberg V.M., Shmakov A.G. // Russ. Chem. Rev. 2007. V. 76. № 11. P. 1023.
11. Коробейников О.П., Шварцберг В.М., Шмаков А.Г. // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 11. С. 5.
12. Рыбickaя И.В., Шмаков А.Г., Шварцберг В.М. и др. // Физика горения и взрыва. 2008. Т. 44. № 2. С. 14.
13. Korobeinichev O.P., Rybitskaya I.V., Shmakov A.G. et al. // Proc. Combust. Inst. 2009. V. 32. P. 2591.
14. Shvartsberg V.M., Shmakov A.G., Bolshova T.A. et al. // Energy Fuels. 2012. V. 26. № 9. P. 55286.
15. Коробейников О.П., Большова Т.А., Шмаков А.Г. и др. // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 2. С. 9.
16. Коробейников О.П., Шварцберг В.М., Шмаков А.Г. // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 3. С. 3.
17. Bolshova T.A., Shvartsberg V.M., Korobeinichev O.P. et al. // Combust. Theory Model. 2016. V. 20. № 2. P. 189.
18. Korobeinichev O.P., Gonchikzhapov M.B., Paletsky A.A. et al. // Combust. and Flame. 2016. V. 169. P. 261.
19. Korobeinichev O.P., Gonchikzhapov M.B., Paletsky A.A. et al. // Proc. Combust. Inst. 2017. V. 36. Issue 2. P. 3279.
20. Trubachev S.A., Korobeinichev O.P., Karpov A.I. et al. // Proc. Combust. Inst. 2020. V. 38 (in press); <https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.05.043>
21. Korobeinichev O.P., Trubachev S.A., Joshi A.K. et al. // Proc. Combust. Inst. 2020. V. 38 (in press); <https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.07.082>
22. Korobeinichev O.P., Paletsky A.A., Kuibida L.V. et al. // Proc. Combust. Inst. 2013. V. 34. Issue 2. P. 2699.
23. Trubachev S.A., Korobeinichev O.P., Kostitsa S.A. et al. // ComPhysChem 20–21 (in press).

24. Reinelt D., Linteris G.T. // Proc. 26th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1996. P. 1421.
25. Babushok V., Tsang W. // Proc. 3rd Intern. Conf. Fire Res. Eng. (ICFRE). 1999. P. 257.
26. Jayaweera T.M., Pitz W.J., Westbrook C.K. // Third Joint Meeting of the U.S. Sect. Combust. Inst. 2003. P. 39.
27. Mather J.D., Tapscott R.E., Shreeve J.M. et al. // Proc. Halon Options Tech. Working Conf. Albuquerque, NM, 2003.
28. Morrey E., Knutsen L. // Ibid.
29. Lask G., Wagner H.G. // Proc. 8th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1961. P. 432.
30. Ewing C.T., Hughes J.T., Carhart H.W. // Fire Mater. 1984. V. 8. P. 148.
31. Miller W.J. // Combust. and Flame. 1969. V. 13. P. 210.
32. Linteris G.T., Rumminger M.D., Babushok V. // Proc. Combust. Inst. 2000. V. 28. Issue 2. P. 2965.
33. Ewing C.T., Faith F.R., Romans J.B. // J. Fire Prot. Eng. 1992. V. 4. № 2. P. 35.
34. Hamins A., Trees D., Seshadri K. et al. // Combust. and Flame. 1994. V. 99. P. 221.
35. Rosser W.A.Jr., Inami S.H., Wise H. // Ibid. 1963. V. 7. P. 107.
36. Zheng R., Bray K.N., Rogg B. // Combust. Sci. Technol. 1997. V. 126. P. 389.
37. Lazzarini A.K., Krauss R.H., Chelliah H.K. et al. // Proc. Combust. Inst. 2000. V. 28. Issue 2. P. 2939.
38. Mesli B., Gokalp I. // Combust. Sci. Technol. 2000. V. 153. P. 193.
39. Hirst R., Booth K. // Fire Technol. 1977. V. 13. P. 296.
40. Hamins A. // Proc. 27th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1998. P. 2857.
41. Linteris G.T., Katta V.R., Takahashi F. // Combust. and Flame. 2004. V. 138. P. 78.
42. Hastie J.W., Bonnell D.W. // Final Report NBSIR 80-2169. 1980.
43. Twarowski A.J. // Combust. and Flame. 1993. V. 94. P. 91.
44. Twarowski A.J. // Ibid. P. 341.
45. Twarowski A.J. // Ibid. 1995. V. 102. P. 41.
46. Twarowski A.J. // Ibid. 1996. V. 105. P. 407.
47. Korobeinichev O.P., Ilyin S.B., Mokrushin V.V. et al. // Combust. Sci. Technol. 1996. V. 116. P. 51.
48. Korobeinichev O.P., Ilyin S.B., Bolshova T.A. et al. // Combust. and Flame. 2000. V. 121. P. 593.
49. Korobeinichev O.P., Shvartsberg V.M., Chernov A.A. // Ibid. 1999. V. 118. P. 727.
50. Korobeinichev O.P., Shvartsberg V.M., Chernov A.A. et al. // Proc. 26th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1996. P. 1035.
51. Коробейничев О.П., Шварцберг В.М., Ильин С.Б. // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33. № 3. С. 32.
52. Korobeinichev O.P., Bolshova T.A., Shvartsberg V.M. et al. // Combust. and Flame. 2001. V. 125. P. 744.
53. Korobeinichev O.P., Chernov A.A., Bolshova T.A. // Ibid. 2000. V. 123. P. 412.
54. Jayaweera T.M., Melius C.F., Pitz W.J. et al. // Ibid. 2005. V. 140. P. 103.
55. Korobeinichev O.P., Shvartsberg V.M., Shmakov A.G. et al. // Proc. Combust. Inst. 2007. V. 31. № 2. P. 2741.
56. Зельдович Я.Б. // Кинетика и катализ. 1961. Т. 11. № 3. С. 305.
57. Коробейничев О.П., Большова Т.А. // Физика горения и взрыва. 2009. Т. 45. № 5. С. 3.
58. Коробейничев О.П., Панфилов В.Н., Шварцберг В.М. и др. // Физика горения и взрыва. 2010. Т. 46. № 2. С. 26.
59. Коробейничев О.П., Большова Т.А. // Физика горения и взрыва. 2011. Т. 47. № 1. С. 1.
60. Miller D.R., Evers R.L., Skinner G.B. // Combust. and Flame. 1963. V. 7. P. 137.
61. Vanpee M., Shirodkar P.A. // Proc. Combust. Inst. 1979. V. 18. P. 787.
62. Rumminger M.D., Reinelt D., Babushok V. et al. // Combust. and Flame. 1999. V. 116. P. 207.
63. Linteris G.T., Babushok V.I. // Proc. Combust. Inst. 2009. V. 32. P. 2535.
64. Шварцберг В.М., Большова Т.А., Шмаков А.Г. и др. // Физика горения и взрыва. 2017. Т. 53. № 3. С. 27.
65. Shvartsberg V.M., Bolshova T.A., Korobeinichev O.P. // Energy Fuels. 2010. V. 24. № 3. P. 1552.
66. Staude S., Hecht C., Wlokas I. et al. // J. Phys. Chem. 2009. V. 223. P. 639.
67. Shvartsberg V.M., Bolshova T.A., Korobeinichev O.P. // Energy Fuels. 2011. V. 25. № 2. P. 596.
68. Wlokas I., Staude S., Hecht C. et al. // Proc. 4th European Combust. Meeting. Vienna, Austria, 2009.
69. Gerasimov I.E., Knyazkov D.A., Shmakov A.G. et al. // Proc. Combust. Inst. 2011. V. 33. P. 2523.
70. Герасимов И.Е., Князьков Д.А., Шмаков А.Г. и др. // Физика горения и взрыва. 2011. Т. 47. № 1. С. 3.
71. Шмаков А.Г., Коробейничев О.П., Шварцберг В.М. и др. // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42. № 6. С. 64.
72. Korobeinichev O., Shmakov A., Chernov A. et al. // Procedia Eng. 2013. V. 62. P. 331.
73. Коробейничев О.П., Шмаков А.Г., Чернов А.А. и др. // Физика горения и взрыва. 2010. Т. 46. № 1. С. 20.
74. Korobeinichev O.P., Shmakov A.G., Shvartsberg V.M. et al. // Fire Saf. J. 2012. V. 51. P. 102.
75. Schartel B. // Materials. 2010. V. 3. № 10. P. 4710.
76. Shmakov A.G., Shvartsberg V.M., Korobeinichev O.P. et al. // Mendeleev Commun. 2007. V. 17. № 3. P. 186.
77. Shmakov A.G., Shvartsberg V.M., Korobeinichev O.P. et al. // Combust. Explos. Shock Waves. 2007. V. 43. № 5. P. 501.
78. Beach M.W., Vozar S.E., Filipi S.Z. et al. // PMSE Prepr. 2008. V. 98. P. 803.
79. Beach M.W., Morgan T.A., Hu T.I. et al. // Proc. Combust. Inst. 2009. V. 32. P. 2625.
80. Beach M.W., Rondan N.G., Froese R.D. et al. // Polym. Degrad. Stab. 2008. V. 93. № 9. P. 1664.
81. Jang B.N., Wilkie C.A. // Thermochim. Acta. 2005. V. 433. № 1. P. 1.
82. Guo H., Lyon R.E., Safronava N. et al. // Fuel. 2018. V. 222. P. 175.