

## ИНГИБИРОВАНИЕ МЕТАНОКИСЛОРОДНЫХ ПЛАМЕН ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

О. П. Коробейничев, В. М. Шварцберг, Т. А. Большова, А. Г. Шмаков,  
Д. И. Князьков

Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск, korobein@ns.kinetics.nsc.ru

Исследована структура и определена нормальная скорость распространения пламен  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  с добавками триметилфосфата (ТМФ) с целью исследования механизма ингибирования пламен добавками фосфороорганических соединений. Изучалась структура метанокислородного пламени с добавками ТМФ, стабилизированного на плоской горелке при давлении 1 атм. Для определения эффективности ряда ТМФ как ингибитора горения с помощью горелки Маха — Хебра измерены зависимости скорости распространения пламени от концентрации ТМФ. На основе предложенного ранее механизма деструкции ТМФ в пламенах проведены моделирование структуры пламени и расчет скоростей свободного распространения метановоздушного пламени как функции начальной концентрации ТМФ. Результаты расчета и эксперимента сопоставлены.

### ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что фосфорорганические соединения (ФОС) оказывают ингибирующее влияние на пламена. Так, в работе [1] было обнаружено ингибирующее влияние триметилфосфата (ТМФ) на метановоздушное пламя, стабилизированное на горелке бунзеновского типа. Авторы изучали влияние ТМФ на метанокислородные и водородокислородные пламена различного типа и состава методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии и оптическими методами. Используя визуальные наблюдения за высотой конуса пламени, авторы [1] установили, что введение добавки ТМФ уменьшает нормальную скорость распространения метанокислородного пламени, и первыми предложили упрощенный механизм ингибирования с участием фосфорсодержащих соединений. В работах Тваровски [2–4] было установлено, что добавка фосфина к водородовоздушному пламени катализирует рекомбинацию Н и ОН. Тваровски предположил, что соединениями, катализирующими рекомбинацию радикалов, являются оксиды фосфора и фосфорные кислоты:  $\text{PO}$ ,  $\text{PO}_2$ ,  $\text{НОРО}$  и  $\text{НОРО}_2$ . Он предложил механизм каталитической рекомбинации с участием вышеперечисленных соединений и оценил константы элементарных реакций. Позднее нами [5] было показано, что ме-

ханизм Тваровски неверно предсказывает концентрации  $\text{PO}$ ,  $\text{PO}_2$ ,  $\text{НОРО}$  и  $\text{НОРО}_2$  в водородокислородном пламени с добавкой ТМФ и диметилметилфосфоната (ДММФ), и константы скорости, входящие в этот механизм, были уточнены.

В связи с подписанием Монреальского протокола о запрещении производства  $\text{CF}_3\text{Br}$  (коммерческое название Halon 1301) и других веществ, разрушающих озоновый слой, с 1989 г. ведутся поиски заменителей  $\text{CF}_3\text{Br}$ . ФОС показали себя эффективными ингибиторами пламен. Кроме того, по химическому строению они аналогичны боевым отравляющим веществам — зарину, зоману — и являются их имитаторами. Исследование горения ФОС представляет интерес и в связи с проблемой уничтожения химического оружия [5–10]. Поэтому в последнее время значительно возрос интерес к исследованию механизма разложения ФОС в пламенах и химии их горения. С целью изучения механизма деструкции ФОС в пламенах и установления химического механизма влияния добавок ТМФ и ДММФ на пламена в работах [5–11] методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии была исследована структура стабилизированного на плоской горелке (при давлении 47 Торр) пламени предварительно перемешанной смеси  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$  с добавками ТМФ и ДММФ. Были измерены профили концентраций практически всех стабильных и лабильных компонентов пламени с добавкой ТМФ ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{O}$ ), в том числе про-

Работа выполнена при поддержке Исследовательского офиса Армии США (грант № DAAD 19-00-1-0136).

фили концентраций промежуточных и конечных фосфорсодержащих продуктов разложения ТМФ, ДММФ и ДИМФ (диизопропилметилфосфонат), таких как  $\text{PO}$ ,  $\text{PO}_2$ ,  $\text{НОРО}$ ,  $\text{НОРО}_2$  и  $\text{PO}(\text{OH})_3$ . На основе этих данных предложен механизм разложения ДММФ и ТМФ с модифицированными константами скорости реакций, приведенными в работах [12] и [2–4]. Результаты моделирования на основе этого механизма удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Этот механизм подтвержден в [11] и для метанокислородного пламени при давлении 76 Торр.

В работах [13, 14] использовалась горелка с противоположно направленными потоками для изучения эффективности ДММФ как ингибитора перемешанных метановоздушных и пропановоздушных пламен. Показано, что ФОС как ингибиторы более эффективны, чем  $\text{CF}_3\text{Br}$ . В [15] предложен механизм ингибирования пламени  $\text{CH}_4/\text{воздух}$  добавками ДММФ, основанный на работах [2–4, 12]. Авторы [15] провели сравнение своих расчетов с литературными данными по зависимости скорости распространения стехиометрического пламени  $\text{CH}_4/\text{воздух}$  от концентрации добавки  $\text{CF}_3\text{Br}$ , так как не существовало экспериментальных данных по скорости распространения пламен с добавками ФОС. В работе [16] термохимия и кинетика реакций с участием ФОС изучались с помощью метода ВАС-MP4 ab initio квантово-химических расчетов для многих новых веществ. Константы скорости ряда реакций предложены на основе четырех- и шестичентрового механизма отщепления. Был развит новый механизм горения, в котором 41 фосфорсодержащее вещество участвует в 202 реакциях. Этот механизм применен к моделированию поведения ДММФ и ТМФ в разреженном пламени  $\text{H}_2/\text{O}_2$ . Рассчитанные с его помощью профили концентраций, а также промотирующий эффект добавок на пламя хорошо согласуются с экспериментальными данными [5, 6]. Имеется ряд работ, посвященных изучению концентрационных пределов распространения пламен с добавками различных ФОС и  $\text{CF}_3\text{Br}$  [15, 17]. Авторы работы [17] применили модифицированный хроматографический пламенный ионизационный детектор для поиска наиболее эффективных пламегасителей на основе ФОС. Они показали, что ФОС являются более эффективными пламегасителями, чем  $\text{CF}_3\text{Br}$ .

Как было указано выше, имеющиеся в литературе данные о структуре пламен с добавками ФОС получены при давлении значительно меньше атмосферного. С точки зрения практического применения получаемых данных наибольший интерес представляет изучение структуры пламен при атмосферном давлении. Однако методика исследования структуры атмосферных пламен с помощью молекулярно-пучковой масс-спектрометрии, дающей наиболее полную информацию о химическом составе реагирующих компонентов в пламени, недостаточно разработана. Это связано с тем, что зонд вносит большие возмущения в атмосферные пламена, чем в разреженные. В связи с этим возникает отдельная задача исследования возмущений, вносимых пробоотборниками различных типов в атмосферные пламена, и их правильного учета. Важной характеристикой ингибитора является эффективность его влияния на скорость распространения пламени. Такие характеристики для ФОС до сих пор были неизвестны.

Целью настоящей работы является экспериментальное и теоретическое изучение структуры и скорости распространения пламен  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  с добавкой и без добавки ТМФ при давлении 1 атм. Моделирование структуры пламени и расчет скорости распространения пламен с добавкой ТМФ при 1 атм позволят выяснить применимость предложенной ранее модели, которая хорошо зарекомендовала себя при низких давлениях, и, возможно, улучшить ее.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Бедное пламя  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$  (6/15/79 %) стабилизировалось на плоской горелке типа Бота — Сполдинга при давлении 1 атм и температуре 338 К. Объемная скорость свежей смеси составляла  $25 \text{ см}^3/\text{с}$  при нормальных условиях. Горелка была изготовлена из медного диска диаметром 16 мм со 150 отверстиями диаметром 0,7 мм. Потоки компонентов горючей смеси устанавливались с помощью регуляторов потока фирмы «MKS Instruments». Компоненты горючей смеси перемешивались при прохождении через трубку с внутренним диаметром 3 мм и длиной  $\approx 3 \text{ м}$ . Точность приготовления горючей смеси определялась техническими характеристиками регуляторов потока, и ошибка не превышала  $\pm 1\%$ . Добавка ФОС вводилась в горючую смесь через барботер. Концентрацию добавки определяли по уменьшению массы

Таблица 1  
Доли (в %) фосфорсодержащих продуктов деструкции ТМФ в бедном пламени  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$  с добавкой 0,22 % ТМФ на расстоянии 4 мм от поверхности горелки

Продукты	Эксперимент	Термодинамический расчет	Моделирование	
			механизм А	механизм В
PO	$0 \div 0,6$	0	0	0
PO <sub>2</sub>	$4,7 \div 24,3$	1,0	0,4	10,6
НОРО	$5,8 \div 8,87$	0,6	3,0	8,3
НОРО <sub>2</sub>	$51 \div 95$	90,6	88,7	74,3
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$2,5 \div 7,5$	7,8	7,9	6,8

ТМФ в барботере. Ошибка в задании концентрации добавки ТМФ в горючую смесь составляла 5 %. Для измерения профилей температуры использовалась Pt-Pt+10 % Rh-термопара диаметром 0,02 мм. Диаметр спая термопары не превышал 0,03 мм.

Концентрации компонентов пламени измеряли на установке, состоящей из квадрупольного масс-спектрометра MS-7302 с мягкой ионизацией электронным ударом и системы молекулярно-пучкового отбора пробы [6–8]. Благодаря использованию электронов с низкой энергией, близкой к потенциалу ионизации молекул, атомов и радикалов, имелась возможность уменьшить (или вовсе исключить) фрагментацию ионов. Для молекулярно-пучкового пробоотбора использовали кварцевый «звуковой» зонд, названный так потому, что скорость газа на входе в него равна скорости звука. Диаметр отверстия зонда 0,05 мм, толщина стенок около отверстия 0,08 мм, внутренний угол при вершине 40°. Для измерения профилей концентраций стабильных веществ в пламени применяли также кварцевый микрозонд с диаметрами кончика 0,12 мм и диаметром отверстия 0,04 мм. Микрозонд представлял собой кварцевую трубку диаметром 6 мм, оканчивающуюся конусом с углом при вершине 23°. Внутренний угол микрозонда не превышал  $10 \div 12^\circ$ . При использовании микрозонда отбор пробы проводился в ионный источник масс-спектрометра. Точность определения концентраций веществ в пламени зависела от отношения сигнал/фон. Ошибка в значениях концентраций стабильных веществ не превышала относительных 10 %, тогда как в случае фосфорсодержащих промежуточных продуктов ошибка составляла относительных 30 %. Кроме точности измерения интенсивностей пиков, соответствующих фос-

форсодержащим соединениям, необходимо принимать во внимание погрешности определения коэффициентов чувствительности для этих компонентов пламени, которые, как правило, были не меньше 30 % [7].

Зонд является стоком тепла и вещества. Как известно [18, 19], его введение в плоское пламя приводит к сдвигу линий равных концентраций. В результате отбор пробы происходит на некотором расстоянии от отверстия зонда вверх по потоку набегающей газовой смеси. Поэтому измеряемые профили концентраций оказываются сдвинутыми вниз по потоку относительно невозмущенного пламени на определенное расстояние  $Z_0$  (так называемый «сдвиг»). Этот «сдвиг» был рассчитан по формулам, предложенным в [19], и составил 0,4 мм для микрозонда. Таким образом, при обработке результатов измерений профилей концентраций компонентов, выполненных с помощью микрозонда, начало координат помещали на расстоянии 0,4 мм от поверхности горелки. Для учета тепловых возмущений, вносимых зондом в пламя, были измерены профили температур термопарой, спай которой размещался на близком расстоянии ( $0,1 \div 0,3$  мм) от кончиков обоих зондов.

Измерение влияния добавок ФОС на скорость распространения пламен проводили на горелке типа Маха — Хебра, идентичной использованной в работе [20]. Горелка представляет собой кварцевую трубку длиной 27 см со степенью сокращения площади сечения 4,7 (в пределах длины 3 см) и конечным диаметром сопла 1,0 см. Форма сопла сконструирована таким образом, чтобы получать контур видимого изображения пламени в виде правильного конуса. Нормальную скорость распространения пламени  $u$  (в дальнейшем — скорость рас-