

УДК 544.45

ПРОМОТИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ГАЛОГЕН- И ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ИНГИБИТОРОВ ГОРЕНИЯ НА САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ СМЕСИ МЕТАНА С КИСЛОРОДОМ

А. В. Дракон¹, А. В. Ерёмин¹, О. П. Коробейничев², В. М. Шварцберг²,
А. Г. Шмаков^{2,3}

¹Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, eremin@ihed.ras.ru

²Институт химической кинетики и горения СО РАН им. В. В. Воеводского, 630090 Новосибирск

³Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

Выполнено численное и экспериментальное исследование влияния ингибирующих присадок на самовоспламенение метана за ударными волнами. Показано, что соединения CCl_4 , CF_3H , $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$ при температуре $1300 \div 1900$ К не только не подавляют воспламенение, но и существенно сокращают время индукции метанокислородных смесей. Предложен кинетический механизм, связывающий промотирующий эффект с химической активностью продуктов пиролиза исследуемых добавок.

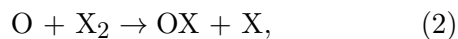
Ключевые слова: метан, воспламенение, ингибирование, добавки, галоген, фосфор.

DOI 10.15372/FGV20160401

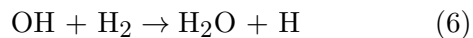
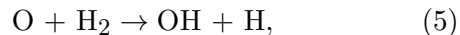
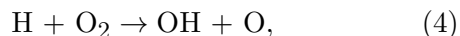
ВВЕДЕНИЕ

Задача предотвращения разрушительных взрывов метановоздушных смесей является ключевой для обеспечения безопасности угольных шахт. В качестве одного из возможных путей ее решения рассматривается введение в газовую среду химически активных добавок. В роли таковых могут выступать, например, разнообразные галогенсодержащие соединения, широко применяемые в качестве пожаротушащих агентов, а также перспективные фосфорсодержащие ингибирующие присадки.

Известно, что их эффективность связана не только с вытеснением кислорода из очага пожара и высокой эндотермикой их испарения и диссоциации, приводящей к падению температуры в зоне горения, но и с их химической активностью. Обобщенный механизм химического подавления воспламенения, предложенный в классической работе [1], связывает ингибирующую активность с реакциями вида



(X — галоген), в которых происходит связывание активных радикалов O, OH, H и их замещение менее активными радикалами R. Реакции (1)–(3), таким образом, конкурируют с цепными реакциями



и подавляют развитие горения.

Вместе с тем уже в [1] отмечалось, что в определенных условиях галогенсодержащие соединения могут терять свои ингибирующие свойства и даже приводить к уменьшению периода задержки воспламенения. В недавних статьях показано, что при повышенной температуре галогенсодержащие вещества могут сокращать время задержки воспламенения горючих смесей [2–5], ускорять развитие детонации в ацетилене [6] и, более того, сами способны к горению, причем зарегистрированное в экспериментах время индукции $\text{C}_3\text{F}_7\text{H}$ и $\text{C}_3\text{F}_7\text{COC}_2\text{F}_5$ оказалось меньше наблюдавшегося в пропанокислородных смесях [7]. В реальных условиях аварийной ситуации объем,

Экспериментальная часть работы выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 14-19-00025).

© Дракон А. В., Ерёмин А. В., Коробейничев О. П., Шварцберг В. М., Шмаков А. Г., 2016.

заполненной метановоздушной смесью, вполне может подвергаться интенсивным импульсным воздействиям (например, в результате близкого взрыва), сопровождаемым значительным повышением температуры, а концентрация используемого ингибитора может сильно варьироваться в зависимости от расстояния до точки его распыления. Таким образом, данный эффект не может оставаться без внимания, и для разработки новых методов предотвращения воспламенения метана требуется тщательное изучение влияния используемых химических агентов в максимально широком диапазоне режимов.

Наиболее распространенными и изученными химическими соединениями, используемыми в пожаротушении, являются галогеноуглеводороды. Четыреххлористый углерод CCl_4 , известный под маркой хладон-104, является ярким представителем галогенсодержащих соединений, обладающих ингибирующей активностью. В настоящее время он не применяется в системах пожаротушения ввиду своей высокой токсичности и негативного влияния на озоновый слой [8], однако его чрезвычайно высокая реакционная способность делает его удобным объектом для изучения общих закономерностей влияния галогенсодержащих соединений на воспламенение горючих смесей. Трифторметан CF_3H (фреон-23) относится к современным ингибирующим реагентам, признанным безопасными с точки зрения токсического воздействия на организм человека, разрушения озонового слоя и парникового эффекта, и достаточно широко применяется в системах пожаротушения.

Другой весьма перспективной, но заметно менее исследованной категорией химически активных добавок являются фосфорсодержащие соединения. Триметилфосфат $(CH_3O)_3PO$ является представителем фосфорорганических соединений (ФОС), интерес к химии горения которых возник в девяностые годы прошлого столетия в связи с проблемой уничтожения химического оружия [9]. Химия превращения ФОС в пламенах изучена достаточно полно на примере ряда органофосфатов и фосфонатов [10–17].

В ходе исследований было показано, что ФОС выступают эффективными ингибиторами пламен углеводородов [16–19], синтез-газа [20] и водорода [21], но при низком давлении (0.1 атм и ниже) они являются промоторами

пламен водорода [22]. Действие добавки ФОС было изучено на примере предварительно перемешанных пламен метана, пропана и водорода [10–22] и диффузионных пламен метана на противотоке [23]. Механизм ингибирования и промотирования пламен добавками ФОС сводится к каталитической рекомбинации активных носителей цепи, в основном H и OH. Катализаторами рекомбинации являются как сами ФОС, так и продукты их горения. Ключевую роль в данном процессе играют оксиды и кислоты фосфора PO , PO_2 , $HOPO$ и $HOPO_2$. Удаление из зоны реакций пламени атомов H, O и радикалов OH приводит к снижению скорости распространения пламени.

При низком давлении в пламенах водорода, где концентрация H, O и OH очень велика (молярная доля более 0.1), каталитическая рекомбинация радикалов H и OH, протекающая с образованием воды, формирует дополнительный канал тепловыделения и приводит к существенному росту максимальной температуры пламени (несколько сотен градусов Кельвина). В результате заметно возрастает скорость реакции квадратичного разветвления $H + O_2 \rightarrow O + OH$, в значительной степени определяющая скорость распространения пламени. Поэтому, несмотря на некоторое понижение концентрации активных центров в пламени, скорость его распространения заметно возрастает. Подробно механизм промотирования описан в работе [24].

Также были изучены свойства ряда ФОС как пламегасителей. Установлено, что эффективными пламегасителями могут быть только фторированные производные ФОС [25, 26]. Методами чашечной горелки и «цилиндра» были измерены минимальные гасящие концентрации для ряда фторированных соединений фосфора. Наиболее эффективным и низкокипящим из протестированных соединений, как было показано, является гексафторциклотрифосфазен ($F_6P_3N_3$) [25].

В литературе известна также работа [27], посвященная исследованию влияния триметилфосфата (ТМФ) на пределы распространения метановоздушного пламени.

Опираясь на проведенные исследования, был разработан механизм ингибирования пламен добавками ФОС, включающий подмеханизмы горения ТМФ и диметилметилфосфоната, состоящий из 212 стадий с участием 44 фосфорсодержащих соединений [19]. Данный меха-

низм доступен на сайте [28].

Важнейшей характеристикой любого ингибитора (промотора) является его воздействие на индукционный период самовоспламенения горючих смесей различных топлив, поскольку этот фактор отражает способность добавки повышать или понижать горючесть смесей. Однако, несмотря на достигнутый значительный прогресс в исследовании фосфорсодержащих ингибиторов, их влияние на низкотемпературное окисление горючих смесей остается малоизученным.

Приведенный краткий обзор литературы позволяет заключить, что для надежного применения тех или иных ингибирующих присадок необходим детальный анализ кинетики их взаимодействия с горючей смесью в зоне индукции, которая может существенно изменяться в зависимости от режимов воспламенения. Поэтому целью данной работы было экспериментальное и численное исследование влияния различных ингибирующих добавок на воспламенение метана за ударными волнами различной интенсивности, а также основанный на этом анализ механизмов их взаимодействия с метаноокислородными смесями.

МЕТОДЫ

Эксперименты по исследованию влияния химически активных добавок на воспламенение метана при повышенных температурах и давлениях проводились в изготовленной из нержавеющей стали ударной трубе стандартной конструкции. Длина секции высокого давления составляла 1.5 м, низкого давления — 3.0 м. Скорость падающей ударной волны измерялась базовым методом с помощью калиброванных пьезоэлектрических датчиков давления и в дальнейшем использовалась для расчета параметров газовой среды за отраженной ударной волной общепринятым итерационным методом [29]. В экспериментах использовались алюминиевые и медные диафрагмы различной толщины. Газовые смеси составлялись манометрическим методом с использованием газов и реагентов высокой чистоты. Воспламенение стехиометрической метаноокислородной смеси 20 % ($\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$) + Ar изучалось в диапазоне температуры $1\,300 \div 1\,900$ К при давлении $1.5 \div 20$ атм. Влияние химически активных добавок исследовалось преимущественно в режимах, в которых давление за отраженной удар-

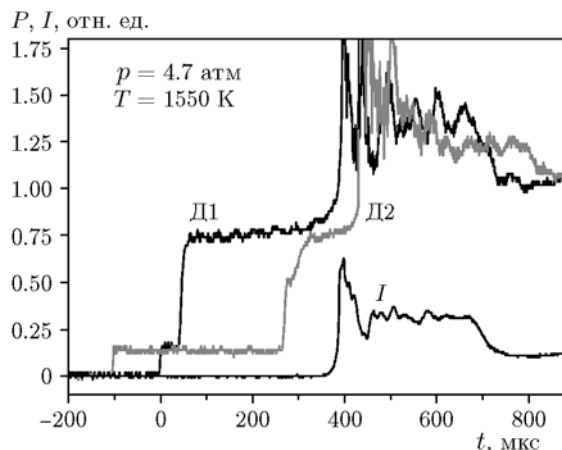


Рис. 1. Типичные профили давления (D_1 и D_2 — сечения на расстоянии соответственно 13 и 107 мм от торца ударной трубы) и интенсивности излучения радикала OH , полученные в эксперименте со смесью 6.7 % $\text{CH}_4 + 13.3$ % $\text{O}_2 + \text{Ar}$

ной волной составляло $4.2 \div 5.2$ атм, а перед ней было близко к атмосферному.

Диагностика воспламенения осуществлялась путем регистрации сигнала излучения радикала OH с помощью фотоэлектронного умножителя Hamamatsu, оснащенного интерференционным фильтром 310 ± 5 нм. В качестве момента воспламенения принималась точка пересечения линии нулевого уровня с касательной, проведенной в точке наиболее быстрого нарастания уровня сигнала. Одновременно пьезоэлектрическим датчиком, находящимся в том же сечении, регистрировалось значительное возрастание давления. Примеры экспериментальных сигналов представлены на рис. 1.

Моделирование самовоспламенения проводилось с помощью приложения Senkin [30], входящего в программный пакет CHEMKIN [31]. Для моделирования эволюции во времени гомогенной реагирующей смеси в закрытой системе в программе Senkin имеется набор элементарных реакций с кинетическими и термодинамическими параметрами. В соответствии с экспериментами, расчеты выполнялись при адиабатических условиях и постоянном давлении.

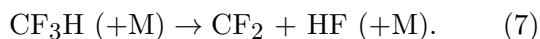
Пиролиз и окисление исследуемых активных добавок описаны многостадийными кинетическими схемами. В основу механизма, описывающего пиролиз CF_3H , легли значения констант, полученных в работах [32–34]. Основным каналом пиролиза трифторметана являет-

Таблица 1

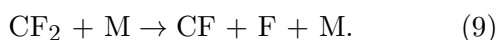
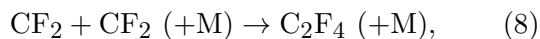
Кинетический механизм пиролиза и окисления CF₃H

№ п/п	Реакция	$k = AT \exp(E/RT)$			Источник
		A, см, моль, с	a	E, ккал	
1	CF ₃ H + M → CF ₂ + HF + M	1.10 · 10 ¹⁶	0	53 000	[32]
2	C ₂ F ₄ → CF ₂ + CF ₂	1.33 · 10 ⁵⁴	-9.7	72 760	[33]
3	CF ₂ + CF ₂ → C ₂ F ₄	9.15 · 10 ⁵	1.53	0	[33]
4	CF ₂ + M → CF + F + M	1.60 · 10 ¹⁵	0	95 500	[34]
5	CF + F + M → CF ₂ + M	6.50 · 10 ²⁶	-2.85	0	[35]
6	HF + M → H + F + M	3.12 · 10 ¹³	0	99 400	[36]
7	F + F → F ₂	3.25 · 10 ⁸	1.00	-6 339	[36]
8	F ₂ + M → F + F + M	9.84 · 10 ¹³	0	34 800	[36]
9	CH ₄ + F → CH ₃ + HF	1.81 · 10 ¹⁴	0	795	[37]
10	CF ₂ + O ₂ → COF ₂ + O	2.01 · 10 ¹³	0	26 400	[38]
11	CF ₂ + CH ₄ → CH ₃ + CF ₂ H	1.00 · 10 ¹³	0	38 200	[39]
12	CF ₂ + O → COF + F	2.45 · 10 ¹³	0	0	[40]
13	COF + COF → COF ₂ + CO	1.07 · 10 ⁹	0.5	1 381	[41]
14	CF ₂ + H → HF + CF	3.98 · 10 ¹³	0	0	[40]
15	CF ₃ H + CF ₂ → CF ₃ + CF ₂ H	1.00 · 10 ¹³	0	42 543	[39]
16	CF ₃ + CF ₃ + M → C ₂ F ₆ + M	8.00 · 10 ¹⁵	0	0	[42]
17	C ₂ F ₆ → CF ₃ + CF ₃	4.30 · 10 ¹⁷	0	94 400	[43]
18	CF ₂ H + O → COF ₂ + H	1.00 · 10 ¹³	0	0	[44]

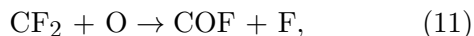
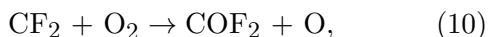
ся следующий:



Концентрация активных радикалов CF₂ определяется также реакциями их рекомбинации и диссоциации:



В кислородсодержащей среде CF₂ окисляется до COF₂ и CO:



Разработанная схема включает в себя 18 реакций и приведена в табл. 1.

Кинетика пиролиза и окисления четыреххлористого углерода значительно сложнее, и к настоящему времени в литературе отсутствует надежно апробированная кинетическая схема, которую можно было бы применять для описания реакций CCl₄ и продуктов с компонентами воспламеняющихся метанокислородных смесей в условиях ударной трубы. Особенно сильная неопределенность отмечается для константы реакции CCl₃ → CCl₂ + Cl в связи со сложностью ее прямого измерения в эксперименте. Кинетический механизм был сконструирован на базе многочисленных источников, в том числе [45–48], и протестирован на данных экспериментов [49] по изучению кинетики пиролиза CCl₄ с использованием времяпролетного масс-спектрометра. Получено достаточно хорошее согласование экспериментальных и расчетных временных профилей концентрации CCl₄, Cl₂ и C₂Cl₂. В рамках данного механизма, включающего в себя 51 реакцию (см. табл. 2), основным

Таблица 2

Кинетический механизм пиролиза и окисления CCl_4

№ п/п	Реакция	$k = AT \exp(E/RT)$			Источник
		A , см, моль, с	a	E , ккал	
1	$\text{CCl}_4 \rightarrow \text{CCl}_3 + \text{Cl}$	$1.40 \cdot 10^{16}$	0	64 584	[45]
2	$\text{CCl}_3 + \text{Cl} \rightarrow \text{CCl}_4$	$3.52 \cdot 10^{13}$	0	0	[45]
3	$\text{CCl}_3 \rightarrow \text{CCl}_2 + \text{Cl}$	$1.40 \cdot 10^{15}$	0	64 584	[45, 46]
4	$\text{CCl}_3 + \text{CCl}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_6$	$5.18 \cdot 10^{16}$	-1.64	343	[50]
5	$\text{C}_2\text{Cl}_6 \rightarrow \text{CCl}_3 + \text{CCl}_3$	$3.98 \cdot 10^{17}$	0	68 559	[51]
6	$\text{C}_2\text{Cl}_6 + \text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_5 + \text{Cl}_2$	$1.32 \cdot 10^{14}$	0	17 289	[51]
7	$\text{C}_2\text{Cl}_6 + \text{CCl}_3 \rightarrow \text{CCl}_4 + \text{C}_2\text{Cl}_5$	$8.13 \cdot 10^{11}$	0	14 109	[51]
8	$\text{C}_2\text{Cl}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_5 + \text{Cl}$	$1.0 \cdot 10^{16}$	0	69 155	[52]
9	$\text{C}_2\text{Cl}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{Cl}_2$	$5.01 \cdot 10^{13}$	0	54 052	[52]
10	$\text{C}_2\text{Cl}_5 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_6 + \text{Cl}$	$2.04 \cdot 10^{11}$	0	2 365	[53]
11	$\text{C}_2\text{Cl}_5 + \text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_6$	$2.45 \cdot 10^{13}$	0	0	[51]
12	$\text{C}_2\text{Cl}_5 + \text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{Cl}_2$	$2.45 \cdot 10^{13}$	0	0	[51]
13	$\text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_5$	$2.24 \cdot 10^{16}$	-1.2	0	[54]
14	$\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2 + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{M}$	$5.70 \cdot 10^{15}$	0	-5 942	[47]
15	$\text{C}_2\text{Cl}_4 \rightarrow \text{CCl}_2 + \text{CCl}_2$	$4.50 \cdot 10^{14}$	0	80 000	[55]
16	$\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Cl}$	$5.40 \cdot 10^{14}$	0	15 182	[47]
17	$\text{CCl}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CCl} + \text{Cl} + \text{M}$	$4.40 \cdot 10^{15}$	0	67 565	[47]
18	$\text{C}_2\text{Cl}_2 + \text{M} \rightarrow \text{C}_2 + 2\text{Cl} + \text{M}$	$9.29 \cdot 10^{15}$	0	68 000	[47]
19	$\text{CCl} + \text{Cl} \rightarrow \text{C} + \text{Cl}_2$	$8.49 \cdot 10^{13}$	0	24 641	[54]
20	$\text{C} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CCl} + \text{Cl}$	$1.10 \cdot 10^{12}$	0	2 405	[56]
21	$\text{CCl} + \text{CCl} \rightarrow \text{C}_2 + \text{Cl} + \text{Cl}$	$2.20 \cdot 10^{13}$	0	0	[47]
22	$\text{Cl}_2 + \text{M} \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl} + \text{M}$	$2.32 \cdot 10^{13}$	0	46 898	[36]
23	$\text{Cl} + \text{Cl} + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{M}$	$4.40 \cdot 10^{15}$	0	0	[36]
24	$\text{CH}_4 + \text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCl}$	$1.09 \cdot 10^9$	1.27	1 865	[57]
25	$\text{O}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{ClO} + \text{O}$	$8.77 \cdot 10^{14}$	0	55 000	[36]
26	$\text{CH}_3 + \text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{HCl}$	$2.20 \cdot 10^{13}$	0	16 300	[58]
27	$\text{CH}_3 + \text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}$	$5.50 \cdot 10^{12}$	0.3	-100	[59]
28	$\text{OH} + \text{Cl} \rightarrow \text{H} + \text{ClO}$	$1.51 \cdot 10^{14}$	0	64 000	[60]
29	$\text{HO}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2$	$3.00 \cdot 10^{13}$	0	0	[36]
30	$\text{Cl}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}$	$2.88 \cdot 10^{12}$	0	477	[61]
31	$\text{Cl}_2 + \text{O} \rightarrow \text{ClO} + \text{Cl}$	$2.51 \cdot 10^{12}$	0	2 722	[36]
32	$\text{Cl}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$	$8.50 \cdot 10^{13}$	0	1 172	[36]
33	$\text{ClO} + \text{O} \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$	$5.70 \cdot 10^{13}$	0	364	[36]

Продолжение таблицы 2

№ п/п	Реакция	$k = AT \exp(E/RT)$			Источник
		A , см, моль, с	a	E , ккал	
34	$\text{ClO} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}$	$1.05 \cdot 10^{12}$	0	9 121	[36]
35	$\text{HCl} + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{Cl}$	$6.87 \cdot 10^{12}$	0	6 697	[36]
36	$\text{C}_2\text{Cl}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CClO} + \text{CClO}$	$1.00 \cdot 10^{10}$	0	5 000	[48]
37	$\text{C}_2\text{Cl}_2 + \text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{CCl}_2$	$7.00 \cdot 10^{13}$	0	0	[48]
38	$\text{C}_2\text{Cl}_2 + \text{H} \leftrightarrow \text{C}_2\text{HCl} + \text{Cl}$	$2.00 \cdot 10^{13}$	0	2 100	[48]
39	$\text{CCl}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{COCl}_2 + \text{O}$	$5.78 \cdot 10^{10}$	0	4 100	[48]
40	$\text{CCl}_2 + \text{H} \leftrightarrow \text{CHCl} + \text{Cl}$	$1.00 \cdot 10^{14}$	0	0	[48]
41	$\text{CCl}_2 + \text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{Cl}_2$	$3.00 \cdot 10^{13}$	0	0	[48]
42	$\text{CCl}_3 + \text{OH} \leftrightarrow \text{COCl}_2 + \text{HCl}$	$5.00 \cdot 10^{12}$	0	0	[48]
43	$\text{CCl}_3 + \text{O} \leftrightarrow \text{COCl}_2 + \text{Cl}$	$1.40 \cdot 10^{13}$	0	396	[48]
44	$\text{CCl}_3 + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{COCl}_2 + \text{Cl} + \text{OH}$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0	0	[48]
45	$\text{CCl}_3 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{COCl}_2 + \text{ClO}$	$1.90 \cdot 10^{13}$	0	28 000	[48]
46	$\text{CCl}_4 + \text{OH} \leftrightarrow \text{CCl}_3 + \text{HOCl}$	$9.98 \cdot 10^{27}$	-4.55	15 590	[48]
47	$\text{CCl}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CCl}_3 + \text{ClO}$	$3.00 \cdot 10^{11}$	0	4 372	[62]
48	$\text{CCl}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CCl}_3 + \text{HCl}$	$1.57 \cdot 10^9$	1.63	4 342	[63]
49	$\text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{H} \leftrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{HCl}$	$1.20 \cdot 10^{12}$	0	15 000	[48]
50	$\text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{O} \leftrightarrow \text{CClO} + \text{CCl}_3$	$1.92 \cdot 10^7$	1.83	220	[48]
51	$\text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{Cl} \leftrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{Cl}_2$	$6.30 \cdot 10^{14}$	0	23 500	[48]

каналом пиролиза является $\text{CCl}_4 \rightarrow \text{CCl}_3 \rightarrow \text{CCl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_2 + 2\text{Cl}$.

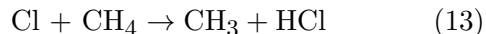
РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2 представлены результаты измерения времени задержки воспламенения стехиометрической смеси 20 % ($\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$) + Ag при различных температурах и давлениях, а также результаты численного моделирования с использованием кинетического механизма GRI-Mech 3.0 [64]. Видно, что данный механизм хорошо описывает воспламенение в достаточно широких диапазонах температуры и давления и может использоваться в качестве базы для разработки кинетического механизма, описывающего влияние исследуемых в настоящей работе соединений на развитие горения метана.

Результаты экспериментов с метанокислородной смесью, содержащей различные концентрации CCl_4 и CF_3H , представлены на рис. 3. Обнаружено, что в исследованном диапазоне

режимов оба вещества не только не обладают ингибирующей активностью, но и существенно ускоряют развитие воспламенения и сдвигают температурную зависимость времени индукции в область низких температур; при концентрации 3 % CCl_4 сокращение времени индукции достигает порядка величины.

Анализ показывает, что промотирующее действие CCl_4 обусловлено вступлением образующегося при его пиролизе атомарного хлора в реакцию



и образованием чрезвычайно активного радикала CH_3 , инициирующего цепные реакции развития воспламенения. Разнообразные реакции связывания активных радикалов и обрыва цепей, хотя и оказывают существенное влияние, в данных условиях являются менее эффективными.

Предложенная кинетическая схема обеспечивает хорошее согласие экспериментальных и

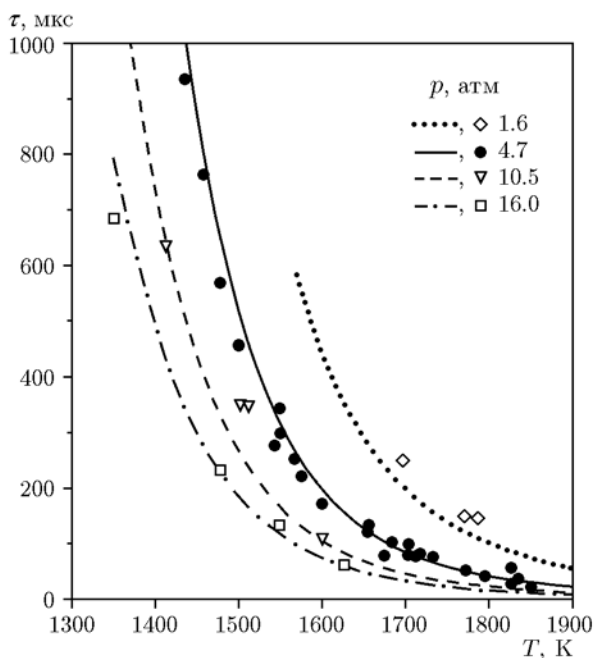


Рис. 2. Экспериментальное (символы) и расчетное (линии) время задержки воспламенения стехиометрической смеси 20 % $(\text{CH}_4 + 2\text{O}_2) + \text{Ar}$ при различных давлениях

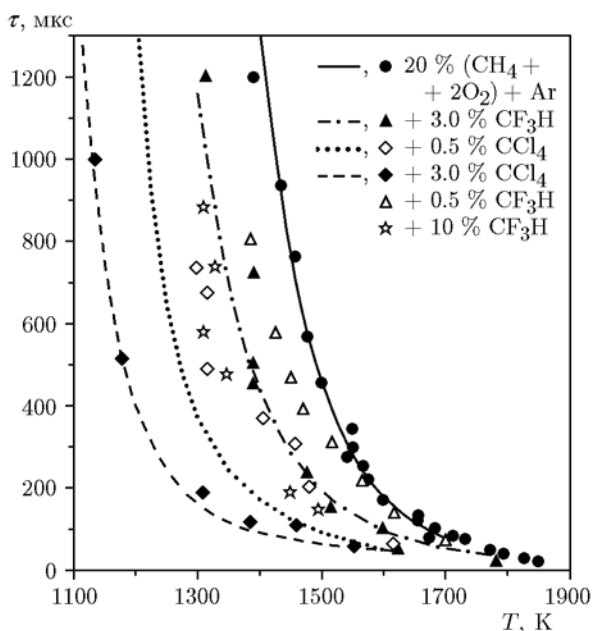


Рис. 3. Экспериментальное (символы) и расчетное (линии) время задержки воспламенения стехиометрической смеси 20 % $(\text{CH}_4 + 2\text{O}_2) + \text{Ar}$ с добавками CCl_4 и CF_3H при давлении 4.2 ÷ 5.6 атм

расчетных значений задержки воспламенения смеси в присутствии 3 % CCl_4 в диапазоне температуры 1 100 ÷ 1 300 К. Для смеси, содержащей 0.5 % CCl_4 , кинетический механизм превеличивает промотирующий эффект при температурах 1 300 ÷ 1 500 К, что, по-видимому, обусловлено тем, что в данных условиях пиролиз CCl_4 протекает активнее и возрастает ингибирующее влияние неучтенных реакций с участием многочисленных вторичных продуктов. Сокращение времени индукции смеси в присутствии трифторметана связано с наработкой атомарного кислорода в реакции (10). Как видно из рис. 3, предложенный механизм хорошо описывает экспериментальные данные.

На рис. 4 представлено время индукции воспламенения смесей $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ без добавки и с добавкой 0.1 % ТМФ при различных начальных температурах и постоянном давлении $p = 1$ МПа. Для моделирования процесса самовоспламенения был использован механизм [20], который помимо фосфорной части включает в себя оригинальный механизм окисления водорода и углеводородов С1—С3. Хорошо видно, что добавки ТМФ оказывают явное промотирующее действие на воспламенение, эф-

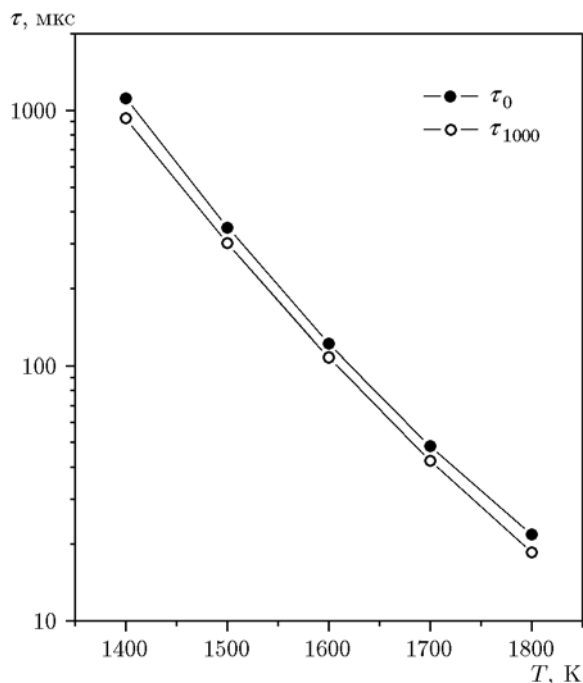


Рис. 4. Зависимость периода индукции смесей $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ без добавки (τ_0) и с добавкой 0.1 % ТМФ (τ_{1000}) от начальной температуры при постоянном давлении 1 МПа

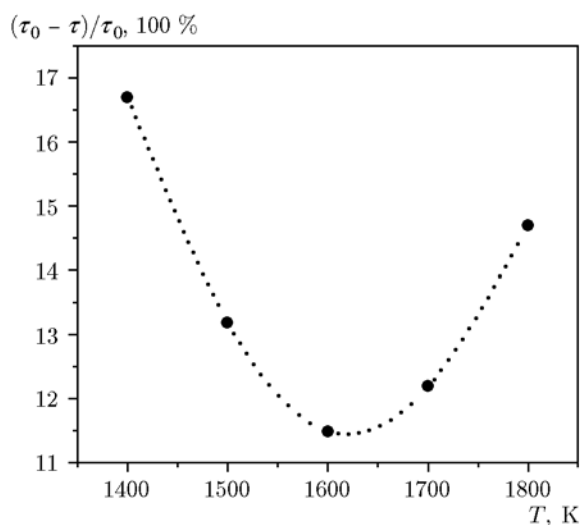


Рис. 5. Эффективность промотирования самовоспламенения смеси $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ добавкой ТМФ в зависимости от начальной температуры при постоянном давлении 1 МПа

эффективность которого падает с ростом начальной температуры, оставаясь довольно высокой во всем диапазоне температуры 1 400 ÷ 1 800 К. На рис. 5 представлена зависимость отношения времен индукции воспламенения смесей с добавкой ТМФ и без добавок $((\tau_0 - \tau)/\tau_0 \cdot 100 \%)$ от температуры.

Первоначально предполагалось, что эффект промотирования связан с образованием активных центров в реакциях с участием соединений фосфора, что приводит к сокращению индукционного периода самовоспламенения. Для проверки этого предположения были рассчитаны скорости образования H , O , OH и HO_2 в реакциях с участием фосфорсодержащих компонентов (суммирование по реакциям). Анализ скоростей образования этих компонентов показал, что в целом они расходятся в реакциях с участием соединений фосфора. Следовательно, механизм промотирования в данном случае не может быть объяснен дополнительным образованием активных центров с участием ТМФ и продуктов его деструкции.

Анализ чувствительности температуры реагирующей смеси к константам скорости реакций показал, что стадии с участием фосфорсодержащих соединений оказывают заметное положительное влияние на температуру смеси (рис. 6). Следовательно, промотирующее действие ТМФ на самовоспламенение метанокислородных смесей обусловлено выделением теп-

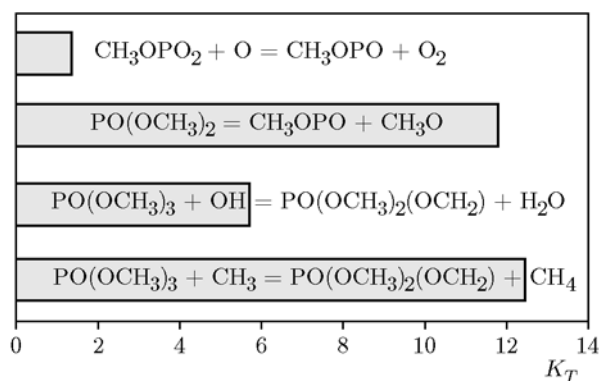
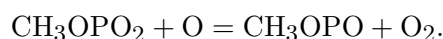
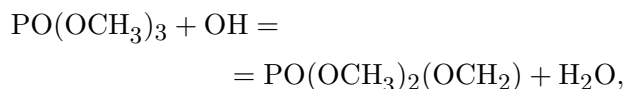
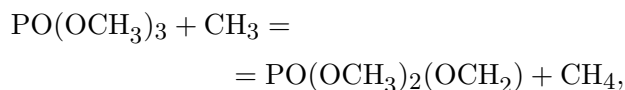


Рис. 6. Коэффициенты чувствительности температуры реагирующей смеси к константам скорости ключевых реакций с участием ТМФ и фосфорсодержащих продуктов его деструкции

ла в реакциях деструкции ФОС. В рамках рассматриваемого механизма ключевыми реакциями, вносящими основной вклад в уменьшение индукционного периода, как видно на рис. 6, являются следующие стадии:



На рис. 7 представлены расчетные временные профили концентрации радикала OH при самовоспламенении метанокислородных смесей, содержащих исследованные в настоящей работе добавки; видно, что присутствие ТМФ практически не влияет на концентрацию OH на ранних стадиях реакции, тогда как введение в смесь CF_3H и CCl_4 увеличивает ее на несколько порядков.

Таким образом, проведенный анализ показал, что в результате действия тех или иных кинетических механизмов оба класса химически активных добавок — как галогенуглероды, так и фосфаты — в определенных условиях могут не только терять свои ингибирующие свойства, но и проявлять себя в качестве промоторов воспламенения. Этот вывод, с одной стороны, позволяет определить границы их применения в пожаротушении, а с другой — открывает новые перспективы их использования как промоторов воспламенения.

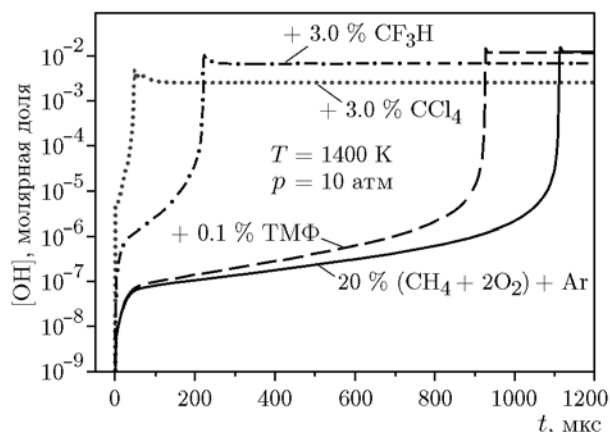


Рис. 7. Профили концентрации радикала OH в процессе самовоспламенения метано-кислородных смесей с различными добавками

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе настоящей работы было экспериментально продемонстрировано, что четыреххлористый углерод и трифторметан — вещества, при нормальных условиях обладающие выраженным ингибирующим эффектом и зарекомендовавшие себя как пожаротушающие агенты, — при повышенных температурах могут не только не подавлять, но и существенно ускорять воспламенение метано-кислородных смесей. Результаты численного моделирования показали, что триметилфосфат также заметно ускоряет воспламенение метано-кислородных смесей в диапазоне температуры $1400 \div 1800$ К. Полученные результаты не только помогают определить границы применимости различных химически активных добавок в качестве ингибиторов, но и открывают новые направления их использования как промоторов воспламенения.

ЛИТЕРАТУРА

- Hastie J. W. Molecular basis of flame inhibition // *J. Res. Nat. Bur. Stand.* — 1973. — V. 77A. — P. 733–754.
- Shin K. S., Park K., Kim K. The addition effect of CH_3Cl on methane ignition behind reflected shock waves // *Bull. Korean Chem. Soc.* — 2001. — V. 22. — P. 330–332.
- Babushok V., Noto T., Burgess D. R. F., Hamins A., Tsang W. Influence of CF_3I , CF_3Br , and CF_3H on the high-temperature combustion of methane // *Combust. Flame.* — 1996. — V. 107. — P. 351–367.
- Азатян В. В., Шебеко Ю. Н., Шебеко А. Ю., Навценя В. Ю. О промотировании и ингибировании фторированными углеводородами горения метана в окислительных средах с различным содержанием кислорода // *Хим. физика.* — 2010. — Т. 29, № 9. — С. 42–51.
- Baugé J. C., Glaude P. A., Pommier P., Battin Leclerc F., Scacchi G., Côme G. M., Baronnet F., Paillard C. Experimental and modelling study of the effect of CF_3H , C_2F_6 and CF_3Br on the ignition delays of methane-oxygen-argon mixtures behind shock waves // *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* — 1997. — V. 94. — P. 460–476.
- Drakon A. V., Emelianov A. V., Eremin A. V. Influence of CF_3H and CCl_4 additives on acetylene detonation // *Shock Waves.* — 2014. — V. 24. — P. 231–237.
- Babushok V. I., Linteris G. T., Meier O. C. Combustion properties of halogenated fire suppressants // *Combust. Flame.* — 2012. — V. 159. — P. 3569–3575.
- Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, Montreal, 16 September 1987.
- Johnston atoll chemical agent disposal system // Green Cover Review Draft. Final Second Supplemental Environmental Impact Statement for the Storage and Ultimate Disposal of the European Chemical Munitions Stockpile, April 1990.
- Korobeinichev O., Shvartsberg V., Chernov A., Mokrushin V. Hydrogen-oxygen flame doped with trimethyl phosphate, its structure and trimethyl phosphate destruction chemistry // *Proc. Combust. Inst.* — 1996. — P. 1035–1042.
- Werner J. H., Cool T. A. Kinetic model for the decomposition of DMMP in a hydrogen/oxygen flame // *Combust. Flame.* — 1999. — V. 117. — P. 78–98.
- Korobeinichev O. P., Ilyin S. B., Shvartsberg V. M., Chernov A. A. The destruction chemistry of organophosphorus compounds in flames — I: Quantitative determination of final phosphorus-containing species in hydrogen-oxygen flames // *Combust. Flame.* — 1999. — V. 118. — P. 718–726.
- Korobeinichev O. P., Shvartsberg V. M., Chernov A. A. The destruction chemistry of organophosphorus compounds in flames — II: Structure of a hydrogen-oxygen flame doped with trimethyl phosphate // *Combust. Flame.* — 1999. — V. 118. — P. 727–732.
- Glaude P. A., Curran H. J., Pitz J. W., Westbrook C. K. Kinetic study of the combustion of organophosphorus compounds // *Proc. Combust. Inst.* — 2001. — V. 28. — P. 1749.
- Korobeinichev O. P., Ilyin S. B., Bolshova T. A., Shvartsberg V. M., Chernov A. A. The chemistry of the destruction of organophosphorus compounds in flames — III: The destruction of DMMP and TMP in a flame of hydro-

- gen and oxygen // *Combust. Flame.* — 2000. — V. 121. — P. 593–609.
16. **Hastie J. W., Bonnell D. W.** Molecular chemistry of inhibited combustion systems // NBSIR 80-2169. — Nat. Bur. Stand., 1980.
 17. **Korobeinichev O. P., Shvartsberg V. M., Shmakov A. G., Bolshova T. A., Jayaweera T. M., Melius C. F., Pitz W. J., Westbrook C. K.** Flame inhibition by phosphorus-containing compounds in lean and rich propane flames // *Proc. Combust. Inst.* — 2004. — V. 30, N 2. — P. 2353–2360.
 18. **Korobeinichev O. P., Shvartsberg V. M., Shmakov A. G., Knyazkov D. A., Rybitskaya I. V.** Inhibition of atmospheric lean and rich $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ flames by phosphorus-containing compound // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — V. 31, N 2. — P. 2741–2748.
 19. **Jayaweera T. M., Melius C. F., Pitz W. J., Westbrook C. K., Korobeinichev O. P., Shvartsberg V. M., Shmakov A. G., Curran H.** Flame inhibition by organophosphorus-containing compounds over a range of equivalence ratios // *Combust. Flame.* — 2005. — V. 140, N 1-2. — P. 103–115.
 20. **Shvartsberg V. M., Shmakov A. G., Bolshova T. A., Korobeinichev O. P.** Mechanism for inhibition of atmospheric-pressure syngas/air flames by trimethylphosphate // *Energy Fuels.* — 2012. — V. 26, N 9. — P. 5528–5536.
 21. **Korobeinichev O. P., Rybitskaya I. V., Shmakov A. G., Chernov A. A., Bolshova T. A., Shvartsberg V. M.** Inhibition of atmospheric-pressure $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ flames by trimethylphosphate over range of equivalence ratio // *Proc. Combust. Inst.* — 2009. — V. 32. — P. 2591–2597.
 22. **Korobeinichev O. P., Bolshova T. A., Shvartsberg V. M., Chernov A. A.** Inhibition and promotion of combustion by organophosphorus compounds added to flames of CH_4 or H_2 in O_2 and Ar // *Combust. Flame.* — 2001. — V. 125, N 1-2. — P. 744–751.
 23. **Князьков Д. А., Коробейничев О. П., Шмаков А. Г.** Изучение структуры диффузионного пламени $\text{CH}_4/\text{N}_2-\text{O}_2/\text{N}_2$ на встречных потоках с помощью молекулярно-пучковой и микронзондовой масс-спектрометрии // *Физика горения и взрыва.* — 2006. — Т. 42, № 4. — С. 26–33.
 24. **Коробейничев О. П., Большова Т. А.** Эффект увеличения скорости разреженного водородокислородного пламени добавками триметилфосфата в рамках теории цепного распространения пламени Зельдовича // *Физика горения и взрыва.* — 2011. — Т. 47, № 1. — С. 15–21.
 25. **Шмаков А. Г., Коробейничев О. П., Шварцберг В. М., Якимов С. А., Баратов А. Н., Копылов С. Н., Жиганов Д. Б.** Гашение углеводородных пламен фосфорорганическими соединениями и смесями на их основе // *Физика горения и взрыва.* — 2008. — Т. 44, № 3. — С. 22–29.
 26. **Shmakov A. G., Korobeinichev O. P., Shvartsberg V. M., Knyazkov D. A., Bolshova T. A., Rybitskaya I. V.** Inhibition of premixed and non-premixed flames with phosphorus-containing compounds // *Proc. Combust. Inst.* — 2005. — V. 30. — P. 2345–2351.
 27. **Князьков Д. А., Якимов С. А., Коробейничев О. П., Шмаков А. Г.** Влияние добавок триметилфосфата на концентрационные пределы распространения пламени предварительно перемешанной метановоздушной смеси // *Физика горения и взрыва.* — 2008. — Т. 44, № 1. — С. 12–21.
 28. **Organophosphorus Compounds Effect on Flame Speeds over a Range of Equivalence Ratios.** — 2004. — <https://combustion.llnl.gov/mechanisms/organophosphorus-compounds/effect-on-flame-speeds>.
 29. **Гейдон А., Герл И.** Ударная труба в химической физике высоких температур. — М.: Мир, 1966.
 30. **Lutz A., Kee R., Miller J.** Senkin: A Fortran program for predicting homogeneous gas-phase chemical kinetics and sensitivity analysis // *Rep. SAND 87-8248 UC-4.* — Sandia National Laboratories, 1987.
 31. **Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A.** CHEMKIN-II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas phase chemical kinetics // *Rep. SAND89-8009B.* — Sandia National Laboratories, 1994.
 32. **Cobos C. J., Croce A. E., Luther K., Troe H.-J.** Experimental and modelling study of the unimolecular thermal decomposition of CHF_3 // *Z. Phys. Chem.* — 2011. — Bd 225. — S. 1019–1028.
 33. **Cobos C. J., Croce A. E., Luther K., Sölter L., Tellbach E., Troe J.** Experimental and modeling study of the reaction $\text{C}_2\text{F}_4(+\text{M}) \leftrightarrow \text{CF}_2 + \text{CF}_2(+\text{M})$ // *J. Phys. Chem. A.* — 2013. — V. 117. — P. 11420–11429.
 34. **Cobos C. J., Croce A. E., Luther K., Troe J.** Shock wave study of the thermal decomposition of CF_3 and CF_2 Radicals // *J. Phys. Chem. A.* — 2010. — V. 114. — P. 4755–4761.
 35. **Modica A. P.** Kinetics and equilibria of the difluorocarbene radical decomposition behind shock waves // *J. Chem. Phys.* — 1966. — V. 44. — P. 1585–1589.
 36. **Baulch D. L., Duxbury J., Grant S. J., Montague D. C.** Evaluated kinetic data for high temperature reactions: Volume 4, Homogeneous gas phase reactions of halogen and cyanide containing species // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* — 1981. — V. 10. — P. 1–721.

37. **Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A., Hampson R. F., Jr, Kerr J. A., Rossi M. J., Troe J.** Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry: Supplement V, IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* — 1997. — V. 26. — P. 521–1011.
38. **Keating E. L., Matula R. A.** The high temperature oxidation of tetrafluoroethylene // *J. Chem. Phys.* — 1977. — V. 66. — P. 1237–1244.
39. **Yu H., Kennedy E. M., Mackie J. C., Dlugogorski B. Z.** An experimental and kinetic modeling study of the reaction of CHF_3 with methane // *Environ. Sci. Technol.* — 2006. — V. 40. — P. 5778–5785.
40. **Yamamori Y., Takahashi K., Inomata T.** Shock-tube studies on the Reactions of $\text{CF}_2(\text{X}^1\text{A}_1)$ with $\text{O}(^3\text{P})$ and H atoms // *J. Phys. Chem. A.* — 1999. — V. 103. — P. 8803–8811.
41. **Modica A. P.** Chemical kinetics of carbonyl fluoride decomposition in shock waves // *J. Phys. Chem.* — 1970. — V. 74. — P. 1194–1204.
42. **Hidaka Y., Nakamura T., Kawano H.** High temperature pyrolysis of CF_3Br in shock waves // *Chem. Phys. Lett.* — 1989. — V. 154. — P. 573–576.
43. **Tschuilow-Roux E.** Kinetics of the thermal decomposition of C_2F_6 in the presence of H_2 at $1300 \div 1600$ K // *J. Chem. Phys.* — 1965. — V. 43. — P. 2251–2256.
44. **Richter H., Vandooren J., Van Tiggelen P. J.** Decay mechanism of CF_3H or CF_2HCl in $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ flames // *Symp. Intern. Combust. Proc.* — 1994. — V. 25. — P. 825–831.
45. **Kumaran S. S., Su M.-C., Lim K. P., Michael J. V., Wagner A. F., Harding L. B.** Ab initio calculations and three different applications of unimolecular rate theory for the dissociations of CCl_4 , CFCl_3 , CF_2Cl_2 , and CF_3Cl // *J. Phys. Chem.* — 1996. — V. 100. — P. 7541–7549.
46. **Michael J. V., Lim I. P., Kumaran S. S., Kiefer J. H.** Thermal decomposition of carbon tetrachloride // *J. Phys. Chem.* — 1993. — V. 97. — P. 1914–1919.
47. **Kumaran S. S., Su M.-C., Lim K. P., Michael J. V., Klippenstein S. J., DiFelice J., Mudipalli P. S., Kiefer J. H., Dixon D. A., Peterson K. A.** Experiments and theory on the thermal decomposition of CHCl_3 and the reactions of CCl_2 // *J. Phys. Chem. A.* — 1997. — V. 101. — P. 8653–8661.
48. **Leylegian J. C., Law C. K., Wang H.** Laminar flame speeds and oxidation kinetics of tetrachloromethane // *Proc. of 27th Symp. Combust.* — 1998. — P. 529–536.
49. **Aghsaee M., Drakon A., Eremin A., Dürrstein S., Böhm H., Somnitz H., Fikri M., Schulz C.** Experimental investigation and modeling of the kinetics of CCl_4 pyrolysis behind reflected shock waves using high-repetition-rate time-of-flight mass spectrometry // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2013. — V. 28. — P. 2821–2828.
50. **Pesa M., Pilling M. J., Robertson S. H., Wardlaw D. M.** Application of the canonical flexible transition state theory to CH_3 , CF_3 , and CCl_3 // *J. Phys. Chem. A.* — 1998. — V. 102. — P. 8526–8536.
51. **Huybrechts G., Theys I., Van Mele B.** The pyrolysis of CCl_4 and C_2Cl_6 in the gas phase. Mechanistic modeling by thermodynamic and kinetic parameter estimation // *Intern. J. Chem. Kinet.* — 1996. — V. 28. — P. 755–761.
52. **Weissman M., Benson S. W.** Mechanism of pyrolysis of C_2Cl_6 // *Intern. J. Chem. Kinet.* — 1996. — V. 12. — P. 403–415.
53. **Dusoleil S., Goldfinger P., Mahieu-Van Der Auwera A. M., Martens G., Van Der Auwera D.** Elementary rate constants in atomic chlorine reactions. Pt 1. Experiments in intermittent light // *Trans. Faraday Soc.* — 1961. — V. 57. — P. 2197–2209.
54. **DeMore W. B., Sander S. P., Golden D. M., Hampson R. F., Kurylo M. J., Howard C. J., Ravishankara A. R., Kolb C. E., Molina M. J.** Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling // NASA Panel for Data Evaluation. Evaluation N 12. — JPL Publ. 97-4. — 1997. — P. 1–266. — <http://kinetics.nist.gov/kinetics/Detail?id=1997DEM/SAN1-266:178>.
55. **Zabel V. F.** Thermal gas-phase decomposition of chloroethylenes. II. Vinyl chloride // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* — 1977. — V. 78. — P. 232–240.
56. **Mayer S. W., Schieler L., Johnston H. S.** Computation of high-temperature rate constants for bimolecular reactions of combustion products // *Symp. Intern. Combust. Proc.* — 1967. — V. 11. — P. 837–844.
57. **Michelsen H. A., Simpson W. R.** Relating state-dependent cross sections to non-Arrhenius behavior for the $\text{Cl} + \text{CH}_4$ reaction // *J. Phys. Chem. A.* — 2001. — V. 105. — P. 1476–1488.
58. **Goldbach A., Temps F., Wagner H. Gg.** Kinetics of the reactions of $\text{CH}_2(\text{X}^3\text{B}_1)$ with HCl and HBr // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* — 1990. — V. 94. — P. 1367–1371.
59. **Parker J. K., Payne W. A., Cody R. J., Nesbitt F. L., Stief L. J., Klippenstein S. J., Harding L. B.** Direct measurement and theoretical calculation of the rate coefficient for $\text{Cl} + \text{CH}_3$ in the range from $T = 202\text{--}298$ K // *J. Phys. Chem. A.* — 2007. — V. 111. — P. 1015–1023.
60. **Garrett B. C., Truhlar D. G.** Generalized transition state theory. Canonical variational calculations using the bond energy-bond order method for bimolecular reactions of combustion products // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1979. — V. 101. — P. 5207–5217.

61. **Timonen R.** Kinetics of the reactions of some polyatomic free radicals with Cl_2 and Br_2 , and reactions of formyl radicals with O_2 , NO_2 , Cl_2 , Br_2 , and H atoms // Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A2. — 1988. — V. 218. — P. 5–45.
62. **Herron J. T.** Evaluated chemical kinetic data for the reactions of atomic oxygen $\text{O}(^3\text{P})$ with saturated organic compounds in the gas phase // Phys. Chem. Ref. Data. — 1988. — V. 17. — P. 967–1026.
63. **Louis F., Gonzalez C. A., Sawerysyn J. P.** Direct combined ab initio/transition state theory study of the kinetics of the abstraction reactions of halogenated methanes with hydrogen atoms // J. Phys. Chem. A. — 2004. — V. 108. — P. 10586–10593.
64. **Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., Hanson R. K., et al.** GRI-Mech 3.0. — http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.

Поступила в редакцию 28/VII 2015 г.
