

УДК 614. 84

В.В. Кукуєва, к.х.н., доц., О.О. Водяницький,
Академія пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля

ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕСТРУКЦІЇ АМОНІЙФОСФАТУ У ПОЛУМ'Я

Шляхом неемпіричних квантово-хімічних розрахунків з базисним набором 6-31 G* досліджені шляхи деструкції амонійфосфату, що виявляє значну інгібувальну дію на горіння вуглеводневих палив. Показаний найбільш імовірний в енергетичному аспекті реакційний шлях розкладання молекули інгібітору.

Ключові слова: інгібітор горіння, квантово-хімічний розрахунок, активні центри полум'я.

Постановка проблеми. Вивчення хімічних процесів, що відбуваються при внесенні в полум'я вогнегасних порошоків, і з'ясування механізму інгібування на рівні елементарних реакцій є необхідними умовами подальшого підвищення ефективності вогнегасних порошоків. Порошки типу ПФ призначені для гасіння пожеж класів А, В, С, Е. Ефект гасіння пов'язаний не тільки з інгібуванням полум'я, а також з можливістю утворювати під дією високих температур на тліючій поверхні в'язкої плівки поліфосфатів, яка ізолює матеріал від повітря.

Головна складова частина порошку ПФ – діамоній фосфат – є досить дефіцитною речовиною. Більш доступною сировиною є амофос, який складається з моноамоній-фосфату та сульфата амонію. Однак ця речовина дуже гігроскопічна. До переваг фосфорно-амонійних порошоків відносять можливість гасіння ними магнію, деяких інших металів та виробів з них. Для цього було розроблено модифікацію складу на основі амофоса – порошок К-30, що включає біля 20% сульфата калію та до 15% аеросілу. Ще однією модифікацією складу П-1А є порошок П-2АП, що відрізняється від П-1А більш високою дисперсністю і, внаслідок цього, більш високою вогнегасною здатністю [1].

Вивченню процесів, які відбуваються у полум'я при застосуванні фосфор амонійних вогнегасних речовин присвячена значна кількість досліджень [2-5]. В той же час швидкоплинні реакції, які відбуваються у високотемпературному режимі полум'я практично неможливо дослідити експериментальними методами. В таких випадках надійним інструментом для вивчення елементарних реакцій взаємодії між атомами і молекулами та радикалами стають квантово-хімічні методи, які дозволяють проаналізувати енергію зв'язків та розкрити особливості механізму реакції на рівні перерозподілу електронної густини.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Загальний вогнегасний ефект порошоків на основі неорганічних солей обумовлений наступними факторами: розбавленням паливного середовища газоподібними продуктами розкладання порошку, або порошковою хмарою; охолодженням зони горіння; вогнеперешкодженням та інгібуванням хімічних реакцій у полум'я. Саме останній фактор переважає, коли мова йде про хімічно активні речовини. При цьому інгібування здійснюється як в газовій фазі, так і на поверхні порошкової частинки [5]. Найбільш докладно гомогенне інгібування порошками розглянуто в роботі [6]. Автори роботи [6] вивчали дію карбонатів, бікарбонатів, галогенідів лужних і лужно-земельних металів з частинками розміром менше 10 мкм на швидкість поширення полум'я метано-повітряної суміші. Розрахунками показано, що дрібні частинки порошку встигають нагрітися до температури полум'я і випаровуються. Автором роботи [7] встановлено, що ступінь прогрівання і випаровування частинки порошку у полум'я залежить, в основному, від діаметру частинки і швидкості полум'я, а у випадку її розкладу і від індивідуального для даної речовини шляху розкладання. Автори [6] вважають, що ефективними інгібіторами горіння можуть бути неорганічні солі, які здатні до поліморфних перетворень при температурах не вище 250-600°C і володіють

дефектами у кристалічній ґратці. Аналіз властивостей фосфороамонійних порошоків, наведений в роботі [5] показує суттєве різноманіття. Так, питома поверхня різних марок порошоків коливається від 2300 до 20000 см²/г; насипна густина ущільненого порошку – від 600 до 1300 кг/м³; розрізняються порошки і за гранулометричним складом. В роботах [9, 10] було показано, що оксиди фосфора мають високу інгібувальну здатність. Роль оксидів фосфору в інгібувальному циклі була експериментально визначена в роботах [9–12], і теоретично в роботах [13,14]. Є підстави припустити, що загальна інгібувальна дія фосфорноамонійних солей в основному забезпечується фосфоровмісною частиною молекули вогнегасної речовини. Тим більше, що в науковій літературі відмічається промотуюча для горіння дія амонійної частини [4]. До того ж добре відома горючість амоніаку, який утворюється серед інших продуктів термічного розкладання фосфатів амонію.

Постановка і розв'язання задачі. Як відомо, процеси горіння пов'язані з ланцюговим розгалуженим характером окиснення [15,16], при якому концентрації активних центрів помітно перевищують термодинамічно рівноважні. Саме такий характер мають процеси горіння багатьох органічних матеріалів у повітрі. Кінетичні особливості розгалужено-ланцюгових процесів визначаються в першу чергу закономірностями зміни концентрацій носіїв ланцюгів: вільних атомів, радикалів, збуджених частинок, а також їхніми реакціями. Оскільки інгібітори реагують з носіями ланцюгів, це приводить у підсумку до зменшення їхньої концентрації, тому інгібування є одним з найбільш ефективних засобів керування процесами займання і горіння. Але, як правило, механізм дії речовин інгібіторів за результатами експерименту остаточно визначити важко. У тих випадках, коли мова йде про вивчення процесів на міжмолекулярному рівні дуже корисним інструментом дослідження стають квантово-хімічні розрахунки. Тому, в даній роботі ми спробували теоретично дослідити механізм перебігу реакцій, що відбуваються при додаванні відомих інгібіторів в зону горіння. Мова йде про ланцюгове горіння, при якому впливом температурного фактора можна знехтувати, оскільки швидкість поширення полум'я визначається концентрацією активних центрів полум'я АЦП (Н•, ОН•, О•).

Існують дві найбільш прийнятні теорії гасіння полум'я: хімічна і теплова. Хімічна теорія підтверджує, що інгібування має місце, оскільки радикали уловлюються інгібітором. А тепловтрата та ефект розбавлення, є основними факторами відповідно до термічної теорії. Обидва ефекти оперують у певній мірі для більшості вогнегасних речовин. Запропонована модель полум'я для вивчення кінетики, а також розуміння особливостей процесу інгібування складається з двох реакційних зон: (1) – низькотемпературна первинна зона, де радикали руйнуються, тут рекомбінація переважає, оскільки температурна залежність швидкості реакції – негативна; (2) – зона розгалуження, де утворюються високі концентрації радикалів при значно вищій температурі. Рівновага між цими процесами досягається коли швидкість реакцій розгалуження дорівнює швидкості реакцій рекомбінації. Додавання інгібітору суттєво зміщує рівновагу в бік рекомбінації радикалів, тим самим зменшує швидкість горіння.

Існує декілька поглядів на послідовність елементарних реакцій при інгібуванні. Бабушок та інш. [17] запропонували хімічний механізм інгібування наступними реакціями:



де X - активний центр полум'я, а Inh - інгібувальна частинка. Важливо в цих реакціях те, що має місце не тільки ефект захоплення АЦП інгібітором, але також і його регенерація. Відбувається посилення ефекту, якщо кожна молекула інгібітора здатна нейтралізувати більш ніж один активний радикал.

В наших попередніх роботах [13, 14] досліджувалась імовірність взаємодії експериментально визначених продуктів розкладання амоній фосфату з активними центрами полум'я (АЦП). Було показано, що утворений під час термічної деструкції амоній фосфату аміновий радикал $\text{NH}_2\cdot$ найбільш активно взаємодіє лише з гідроксил-радикалом, тоді як фосфоровмісні захоплюють всі АЦП. Цей висновок був зроблений на підставі аналізу потенційних кривих (графіки залежності потенційної енергії від міжмолекулярної відстані), які показувала достатньо глибокий мінімум, що означає утворення досить стійких інтермедіатів. В даній роботі був використаний напівемпіричний метод розрахунку МНДП МО, тому висновки носили лише якісний характер.

Постановка і розв'язання задачі. Вивчення проблеми інгібування полум'я фосфороамонійними солями дало підставу авторам припустити, що особливості механізму починаються на рівні термічного розкладання молекули вогнегасної речовини. Для подальшого вивчення дії вогнегасних речовин, а також з'ясування дійсного механізму інгібування полум'я фосфорно-амонійними вогнегасними порошками нами проведені більш точні неемпіричні розрахунки. Першим етапом було виявлення можливих шляхів деструкції молекули $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ у газовій фазі. З цією метою проведені квантово-хімічні розрахунки методом *ab initio* в базисі 6-31 G*, результати яких зведено до таблиці 1.

Таблиця 1 – Розрахунок шляхів деструкції молекули $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ у газовій фазі методом *ab initio* в базисі 6-31 G*.

№, п/п	Шлях деструкції	Енергія деструкції, ккал/моль
1.1.	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + \text{H}\cdot \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{PO}_4\cdot + \text{NH}_3 + \text{H}_2$	90.92
1.2.	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\cdot + \text{NH}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	140.74
2.1.	$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4\cdot \rightarrow (\text{NH}_4)\text{PO}_4\cdot\cdot + \text{NH}_4\cdot$	188.48
2.2.	$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4\cdot \rightarrow (\text{NH}_4)\text{PO}_3 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	150.6
2.3.1	$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\cdot \rightarrow (\text{NH}_4)\text{PO}_3 + \text{NH}_4\cdot$	138.05
2.3.2	$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow (\text{NH}_4)\text{PO}_3 + \text{NH}_3 + \text{H}_2$	131.77
2.4.1	$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\cdot \rightarrow (\text{NH}_4)\text{PO}_2 + \text{NH}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	131.7
2.4.2	$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow (\text{NH}_4)\text{PO}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	104.79
3.1.1	$(\text{NH}_4)\text{PO}_4\cdot\cdot \rightarrow \text{PO}_3\cdot + \text{NH}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	69.025
3.1.2	$(\text{NH}_4)\text{PO}_4\cdot\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{PO}_3\cdot + \text{NH}_4\cdot + \text{OH}\cdot$	62.75
3.2.2	$(\text{NH}_4)\text{PO}_4\cdot + \cdot\text{H} \rightarrow \text{PO}_3\cdot + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	31.37
3.3.1	$(\text{NH}_4)\text{PO}_3 \rightarrow \text{PO}_3\cdot + \text{NH}_4\cdot$	81.57
3.3.2	$(\text{NH}_4)\text{PO}_4\cdot\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{PO}_3\cdot + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	75.3
3.4.	$(\text{NH}_4)\text{PO}_3 + \cdot\text{H} \rightarrow \text{PO}_3\cdot + \text{NH}_3 + \text{H}_2$	75.3
3.5.1	$(\text{NH}_4)\text{PO}_2 \rightarrow \text{PO}_2\cdot + \text{NH}_4\cdot$	108.55
3.5.2	$(\text{NH}_4)\text{PO}_2 + \text{H}\cdot \rightarrow \text{PO}_2\cdot + \text{NH}_3 + \text{H}_2$	100.4
3.5.3	$(\text{NH}_4)\text{PO}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{PO}_2\cdot + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	169.42
3.6.1	$(\text{NH}_4)\text{PO}_2 \rightarrow \text{PO}\cdot + \text{NH}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	225.9
3.6.2	$(\text{NH}_4)\text{PO}_2 + \cdot\text{H} \rightarrow \text{PO}\cdot + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	125.5

Як видно із таблиці 1, найбільш імовірними продуктами розкладання молекули амоній фосфату у газовій фазі є молекули аміаку і води, а також радикали $\text{NH}_2\cdot$, $\text{PO}\cdot$ та $\text{PO}_2\cdot$. Про це свідчить найменша енергія розриву зв'язку. Але також утворюється значна кількість аміаку, який є горючою речовиною. Вважаємо, що амонійна частина молекули проявляє інгібувальні властивості лише за рахунок радикалів $\text{NH}_2\cdot$, а основний внесок в інгібування здійснюють фосфоровмісні радикали. На рис. 1 представлена схема перетворень амоній

фосфату, яка випливає з результатів наших розрахунків, з якої видно, що кінцевими продуктами розкладання амоній фосфату є малі фосфоровмісні радикали.

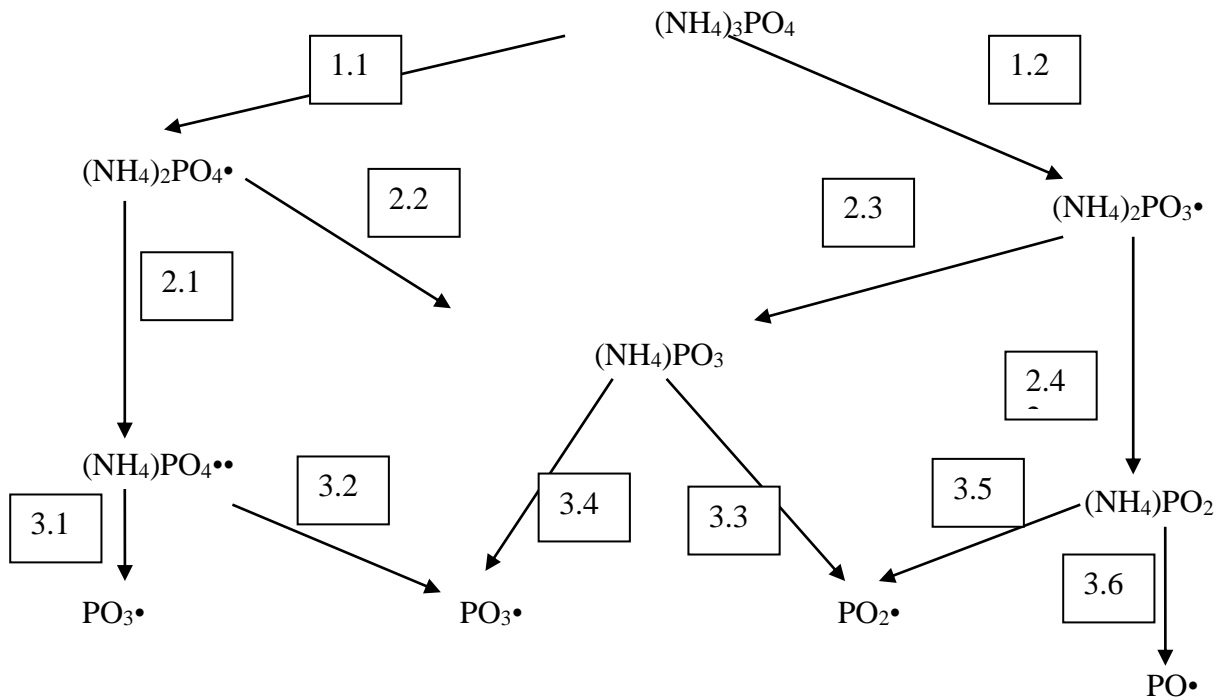


Рисунок 1 – Схема перетворень амоній фосфату під час термічного розкладання.

Взаємодія фосфоровмісних вогнегасних речовин досліджувалась експериментально [8,9,10] і теоретично [14-16]. Так в роботі [12] була показана висока інгібувальна активність $PO_2\cdot$. Наші квантово-хімічні розрахунки [14-16] підтвердили і пояснили цей експериментальний результат. Доведено [10, 16], що інгібувальна дія цієї частинки обумовлена її взаємодією з усіма АЦП. Показана також участь $PO\cdot$ в циклі інгібування: уловлюючи атомарний кисень, ця частинка регенерується в $PO_2\cdot$. Характерно, що радикал $PO\cdot$ вступає в хімічну реакцію з АЦП з меншою енергією [16] у порівнянні з частинкою $NH_2\cdot$. Тому можна зробити висновок, що саме фосфоровмісна компонента в молекулі $(NH_4)_3PO_4$ відіграє значну роль при інгібуванні процесів горіння і таким чином визначає інгібувальні властивості речовини в цілому. Цей факт не суперечить чисельним експериментальним дослідженням [10-12], та теоретичним роботам [14-16], в яких саме фосфоровмісні речовини показали себе як ефективні вогнегасні сполуки. Так, була доведена інгібувальна ефективність триметилфосфату і диметилметил фосфонату [13]. Грунтуючись на цих висновках було запропоновано іммобілізувати оксиди фосфору на поверхні кремнезему, використовуючи останню як каталітичну підкладку для підсилення вогнегасної ефективності [19]. Був синтезований фосфоровмісний кремнезем, який при додаванні до складу вогнегасних сумішей поліпшуватиме їх експлуатаційні властивості (антизлежуваність, сипучість та ін.), а також підсилюватиме загальний вогнегасний ефект доставляючи інгібувальну компоненту у полум'я [20].

Висновки. Як показали наші розрахунки, деструкція молекули $(NH_4)_3PO_4$ в газовій фазі протікає з утворенням радикалів $NH_2\cdot$ та $PO_2\cdot$, $PO\cdot$. Вони досить легко взаємодіють з АЦП, і таким чином, обривають ланцюгові реакції поширення полум'я. В той же час при термічному розкладанні також утворюється значна кількість молекул аміаку, які підтримують горіння. Було доведено, що інгібувальна дія фосфоро-амонійних солей здійснюється головним чином за рахунок фосфоровмісної частини молекули. Отже, саме ці частинки є відповідальними за процеси гомогенного інгібування полум'я, які відбуваються при внесенні досліджуваної речовини в зону горіння. Застосований метод дослідження є більш точним і дозволяє дослідити енергії зв'язків і зробити висновок про руйнування

молекули певним чином на підставі аналізу її міцності по кожному з них. Отримані результати підтвердили ефективність амоній фосфату як інгібітора процесів горіння і пояснили механізм його дії. Запроновано підсилення вогнегасної ефективності за рахунок додавання до вогнегасної суміші фосфоровмісного кремнезему.

ЛІТЕРАТУРА

1. Баратов А.Н. Огнетушащие порошковые составы / А.Н.Баратов, Л.П.Вогман. – М.: Стройиздат. – 1982. – 72 с.
2. Пожарная безопасность. Взрывобезопасность. Справ. изд. / Баратов А.Н., Иванов Е.Н., Корольченко А.Я. и др.. – М.: Химия, 1987, – 272 с.
3. Глазкова А.П., К вопросу о механизме влияния ингибиторов на горение вмиачно-селитряных смесей // Глазкова А.П., Андреев О.К., Физика горения и взрыва. – 1969. – Т.3, – С. 434–437.
4. Соболев В.А., Структурный фактор ингибирования реакций горения неорганическими веществами / В.А.Соболев // горение гетерогенных и газовых систем: Материалы IX Всесоюзного симпозиума. – М., 1989. – С.90.
5. Сабинин О.Ю., Огнетушащие порошки. Проблемы. Состояние вопроса. / О.Ю.Сабинин, С.М.Агаларова // Пожаровзрывобезопасность, – 2007. – Т.16. № 6. – С. 63–68.
6. Rosser W.A. / The Quenching of Premixed Flames by Volatile Inhibitors // W.A.Rosser Jr., S.H. Inami and H.Wise. – Combust. Flame – 1966. – V. 10. – P. 287–294.
7. Краснянский М.Е., Порошковая пожаровзрывозащита / М.Е.Краснянский. – Донецк, 1994. – 152 с.
8. Ксандопуло Г. И., Химия газофазного горения / Г.И.Ксандопуло, В.В.Дубинин. – М.: Химия, 1987. – 240 с.
9. Twarowski A. The influence of phosphorus oxides and acids on rate of $H + OH$ recombination / A. Twarowski // Combust. Flame. – 1993. – V. 94. – P.91–107.
10. Twarowski A. The Temperature Dependence of $H+OH$ Recombination in Phosphorus Oxide Containing Post-Combustion Gases / A. Twarowski // J. Combustion and Flame. – V. 105. – 1996. – PP. 407–413.
11. Twarowski A. Reduction of a Phosphorus Oxide and Acid Reaction Set /A. Twarowski // Combustion and flame. – 1995. – V. 102. – P. 41–54 .
12. Коробейничев О. П. Химия деструкции фосфорорганических соединений в водородно-кислородных пламенах / О. П. Коробейничев, В. М. Шварцберг, С. Б. Ильин // Физика горения и взрыва. – 1997. – Т.33, № 3. – С. 32–48.
13. Кукуева В.В. Теоретичне дослідження елементарних реакцій гомогенного інгібування полум'я, вогнегасники порошками які містять фосфор-амонійні солі / В.В.Кукуева, О.А. Кирилов // Науковий збірник "Пожежна безпека". – Частина 1. – ЧПБ. – 1999. С. 19-21.
14. Кукуева В.В. Дослідження кінетики реакцій в газовій фазі при інгібуванні полум'я фосфоровмісними вогнегасними порошками / В.В.Кукуева, О.А.Кирилов // Вісник ЧДУ. – Серія Хімічні науки. – Черкаси. – 2002. – С. 133–138.
15. Семенов Н.Н. Развитие теории цепных реакций и цепного воспламенения. – «Знания», Москва. – 1969.
16. Азатян В.В. Особенности неизотермических разветвлено-цепных реакций и новые аспекты теории / В.В. Азатян // Институт структурной макрокинетики РАН. Кинетика и катализ. – том 40, №6. – 1999. – С. 818–833.
17. Babushok V., Chemical limits to flame inhibition, / V. Babushok, W.Tsang, G.T. Linteris and D. Reinelt // Combustion and flame. – 1998. –V. 115. – P. 551.
18. Кукуева В.В. Теоретическое исследование активности радикалов, привитых к поверхности кремнезема / В.В. Кукуева, А.А.Кириллов, В.В.Лобанов, А.А.Чуйко // Межведомственный сборник научных трудов «Химия, физика и технология поверхности, Киев. – Наукова думка. – 2006. – Выпуск 11– 12. – С. 154– 164
19. Пат. №39937 Україна, А62D 1/00. Застосування високодисперсного фосфоровмісного кремнезему к активної основи для вогнегасних порошків багатопільового призначення / В.В. Кукуєва, В.М.Богатирьов, В.В. Лобанов. – Заявл. 12.06.2008; Опубл.25.03.2009; Бюл. № 6. – 4 с.