

УДК 544.128.12

## ЧИСЕЛЬНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПРОДУКТІВ РОЗКЛАДАННЯ ФОСФОРОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН В УМОВАХ ЛАНЦЮГОВОГО ГОРІННЯ

**Кукуєва В.В., Забулонов Ю.Л.**

**Кукуєва В.В.** канд. х.н., докторант, ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України, vitalina.kukueva@gmail.com

**Забулонов Ю.Л.**, д.т.н., член-кореспондент НАН України, ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», zabulonov@mail.ru

*Шляхом чисельного моделювання проведено дослідження елементарних реакцій, що відбуваються в процесі розкладання фосфорорганічних речовин – інгібіторів ланцюгового горіння. Розраховано енергії активації основних стадій. Показано, що в процесі деструкції досліджуваних молекул, які визнані інгібіторами горіння, утворюються продукти, що можуть зв'язувати активні радикали полум'я і, таким чином, впливати на швидкість горіння. Серед двох розглянутих механізмів інгібування полум'я перевагу віддано механізму Коробейнічева.*

**Ключові слова:** інгібування, квантово-хімічний розрахунок, механізм хімічної реакції, продукти деструкції.

### **Постановка проблеми і актуальність теми.**

Як відомо, майже кожна надзвичайна ситуація, як природного, так і техногенного характеру, супроводжується пожежами. Від ефективності застосованих при гасінні пожеж сил і засобів залежать швидкість ліквідації надзвичайних ситуацій і мінімізація наслідків. Тому розробка нових вогнегасних засобів не втрачає своєї актуальності. Існуючий попит на безпечні інгібітори горіння обумовлений не тільки логікою використання найефективніших доступних сполук, але й тим, що виробництво одного з найбільш широко використовуваних хімічних вогнегасних речовин, хладону 1301 ( $\text{CF}_3\text{Br}$ ), було заборонено з 1992 року у зв'язку з його руйнівною здатністю по відношенню до стратосферного озону [1]. Серед альтернативних інгібіторів горіння привертають увагу фосфоровмісні речовини. Інтерес до хімії фосфорорганічних сполук (ФОС), а особливо, до того, як вони розкладаються в полум'ї, викликаний двома причинами. Перша пов'язана зі знищенням токсичних та небезпечних хімічних відходів, включаючи знищення хімічної зброї шляхом спалювання. Друга причина пов'язана зі здатністю деяких ФОС впливати на процеси горіння. Значна кількість випробуваних вогнегасних речовин є ефірами фосфоровмісних кислот [2]. Так, триметилфосфат (ТМФ)  $\text{O}=\text{P}(\text{OCH}_3)_3$  більше впливає на швидкість горіння, ніж визнані інгібітори горіння  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  і  $\text{CCl}_4$  [3]. Диметил метилфосфонат (ДММФ)  $\text{O}=\text{P}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$

приблизно в 40 разів ефективніший за молекулярний азот і більше, ніж у 4 рази ефективніший за хладон 1301 при гасінні полум'я [4]. Однак ДММФ трохи поступається за ефективністю CO<sub>2</sub> [5].

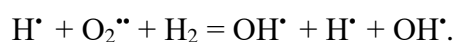
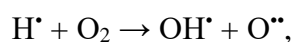
Зменшення інтенсивності полум'я при додаванні ДММФ, яке зазначалося в роботі [6], можна пояснити розглядаючи теплообмін при взаємодії між полум'ям і поверхнею пальника. Так само є незначна зміна у швидкості холодного полум'я (розгалужені ланцюгові реакції) з додаванням ДММФ. Ця різниця означає, що швидкість горіння адіабатичного полум'я суміші з додаванням ДММФ нижче, ніж полум'я без інгібітору або, що загальна швидкість реакції сповільнюється при додаванні ДММФ. Цей висновок узгоджується зі спостереженнями впливу фосфорорганічних сполук на зниження швидкості горіння попередньо перемішаних сумішей метану [7-9].

Незважаючи на те, що фосфорорганічні сполуки мають сільськогосподарське, промислове і військове застосування, знання про продукти їх розкладання вкрай обмежені. Наприклад, основні процеси, що лежать в основі природної та технічної обробки органофосфатів, описані лише на якісному рівні, багато питань щодо механізмів реакцій все ще залишаються невирішеними.

#### **Аналіз досліджень і публікацій.**

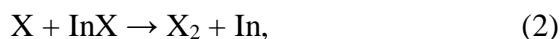
Літературні дані показують велику кількість ФОС, які дуже ефективно придушують вогонь. Численні дослідження були виконані з рідкими ФОС в змішаному і дифузійному полум'ї в 1960-х роках [10]. Із того часу накопичено велику кількість літератури по застосуванню твердих ФОС в якості інгібіторів полум'я (див. посилання 7 для огляду), а ряд сполук одержали використання як вогнезахисні матеріали і сухі хімічні вогнегасні речовини [8].

Хімічно активні інгібітори горіння змінюють швидкість горіння шляхом каталітичної рекомбінації ключових радикалів полум'я, особливо атомів Н<sup>•</sup> і О<sup>••</sup> і радикалів ОН<sup>•</sup>. Атоми гідрогену мають особливо важливе значення в поширенні полум'я, оскільки основні реакції розгалуження при ланцюговому поширенні полум'я перебігають за їх участю, наприклад, [11]:



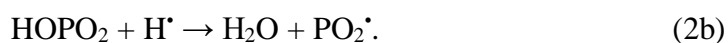
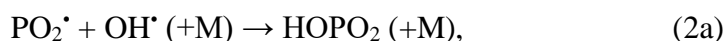
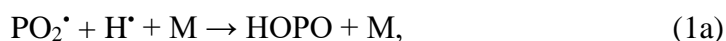
Швидкі елементарні реакції з молекулою інгібітору або продуктами його термічного розкладання зв'язують ці радикали, а видалення будь-якого з них за рахунок рекомбінації,

відповідно, знижує загальну їх концентрацію. Таким чином, рекомбінація радикалів призводить до меншої кількості атомів водню в реакційній зоні, що призводить до зниження розгалуження і зменшення швидкості горіння в цілому [12]. Така поведінка відноситься до відомих галогеновмісних вогнепригнічувачів, таких як  $\text{HBr}$  та  $\text{CF}_3\text{Br}$  [13, 14] і ФОС, таких як диметилметилфосфонат (ДММФ) [10]. У загальному вигляді схема інгібування ланцюгового горіння може бути зображена наступним чином [4, 13-15]:



де  $\text{X}$  – активний радикал полум'я (АРП), а  $\text{In}$  позначає інгібувальну частинку (молекулу інгібітору або продукту її розкладання). Істотним у цих реакціях є те, що має місце не лише захоплення радикалів інгібітором, але і регенерація пастки. Отже, відбувається підсилення ефекту, тому що кожна молекула інгібітору здатна нейтралізувати декілька АРП. Ефективні схеми інгібування представлені двома важливими типами елементарних реакцій: тими, у результаті яких захоплюються активні центри, припиняючи тим самим подальший розвиток ланцюгів, і тими, в яких регенеруються інгібувальні частинки. Загалом, як стверджується в [4], інгібування полум'я є більш чутливим до реакцій регенерації (2), ніж до захоплення радикалів (1).

Суттєвий внесок в розробку механізму інгібувальної дії фосфоровмісних вогнегасних речовин вніс А. Тваровські [16–18]. Було відзначено [17], що каталіз рекомбінації радикалів у полум'ї малою кількістю продуктів горіння фосфіну відбувається завдяки такій послідовності елементарних стадій:



Ця послідовність включає  $\text{PO}_2^*$  і  $\text{НОРО}$  як каталізатори, оскільки після повного перебігу реакції кількість цих молекул не змінюється. Перші дві стадії (1a, 1b) каталізують рекомбінацію  $\text{H}^*$  і  $\text{OH}^*$  з одержанням  $\text{H}_2$  і регенерацію інгібувальних частинок, тоді як четверта стадія (2b) утворює  $\text{H}_2\text{O}$  [16]. Існує чимало доказів у науковій літературі [4, 15 та ін], що вогнегасна дія інших фосфоровмісних сполук, таких як триметил фосфат (ТМФ), диметил-метил-фосфонат (ДММФ), діамонійфосфат також ґрунтується на цих елементарних стадіях. В деяких експериментальних і теоретичних дослідженнях вивчаються властивості

фосфорорганічних сполук (ФОС) як інгібіторів горіння [13, 14], а також механізми їх інгібувальної дії [16-18]. Однак в літературі відсутня однозначна думка щодо особливостей механізму інгібування полум'я ФОС.

### **Постановка мети і завдань**

Аналіз існуючих механізмів перетворення фосфорорганічних речовин у полум'я показав, що експериментатори не можуть дати одностайної відповіді відносно важливих інтермедіатів:  $\text{CH}_3\text{PO}_2$  або  $(\text{HO})_3\text{PO}$ . Інше суперечливе питання стосується того, яким чином відбувається деструкція ДММФ – шляхом прямого термічного розкладання, чи має місце взаємодія досліджуваної речовини з активними радикалами полум'я. У зв'язку з цим становить значний інтерес квантово-хімічний аналіз проведених експериментальних і теоретичних досліджень, які присвячені вивченню як деструкції фосфоровмісних сполук, так і механізму їх інгібувальної дії на полум'я.

### **Метод дослідження.**

Із середини 1980-х років обчислювальна хімія була однією зі швидко зростаючих галузей хімічної науки. Чисельні методи надають широкий спектр потужних інструментів для розкриття механізмів складних реакцій за участю фосфорорганічних сполук [7, 8].

Найбільш суворий і послідовний підхід до аналізу механізмів і маршрутів реакцій ґрунтується на використанні неемпіричних методів квантової хімії. В багатьох випадках зручними виявляються модельні підходи, що акцентують увагу на енергетиці перетворення в реакційному вузлі і стереохімії перехідних станів. В даній роботі проведені неемпіричні розрахунки необмеженим методом Хартрі-Фока з використанням базисного набору 6-31G [19] енергетики хімічних перетворень молекули ДММФ за двома відомими механізмами. Як відомо, енергія хімічних зв'язків є однією з найбільш важливих характеристик будь-якої молекули, що визначає її поведінку в реакціях і термічну стійкість речовини; це одна з головних фізико-хімічних величин, необхідних для розв'язання багатьох задач теоретичної і прикладної хімії. У представленій роботі зроблена спроба з'ясувати реальний механізм фосфоровмісних інгібіторів у вогнищі ланцюгового горіння за допомогою квантово-хімічних методів на підставі енергій зв'язків у досліджуваних молекулах. Перш за все, пошук імовірних шляхів деструкції цих речовин, а отже, дослідження міцності зв'язків допоможе з'ясувати, які молекули і радикали будуть присутні при термічному розкладанні досліджуваних молекул. Наступним етапом дослідження буде обчислення енергії

перетворення одних речовин в інші. Таким чином, можна розкрити повний механізм можливих хімічних перетворень при використанні фосфорорганічних сполук для гасіння полум'я. Застосування квантово-хімічних розрахунків у даному випадку є доцільним, оскільки розвиток реакційних ланцюгів у розвиненому полум'ї не залежить від температури. Впливом температурного чинника можна знехтувати.

### Основний матеріал і отримані результати

У більшості робіт вважається, що головним чинником вогнегасної ефективності фосфоровмісних речовин є наявність фосфору. Відомо, що термічна стабільність фосфоровмісних сполук змінюється в широкому діапазоні (15-90 ккал/моль) значень повної енергії активації відповідних реакцій розкладання. Вплив швидкості розкладання досліджувався в [12] із використанням кінетики повного розкладання частинок  $\text{PO}_2^{\bullet}$  або  $\text{НОРО}$  шляхом варіювання енергії активації. Показано [12], що при гасінні стехіометричної метано-кисневої суміші, реакції розкладання з енергією активації менше 60 ккал/моль впливають на зменшення швидкості горіння. Енергії активації в 80 ккал/моль ступінь розкладання відповідала 60-70% при максимальній концентрації атомів  $\text{H}^{\bullet}$ . Обидві фосфоровмісні сполуки (ДММФ і ТМФ) є структурними аналогами (див. рис. 1) і виявляють подібні інгібувальні властивості.

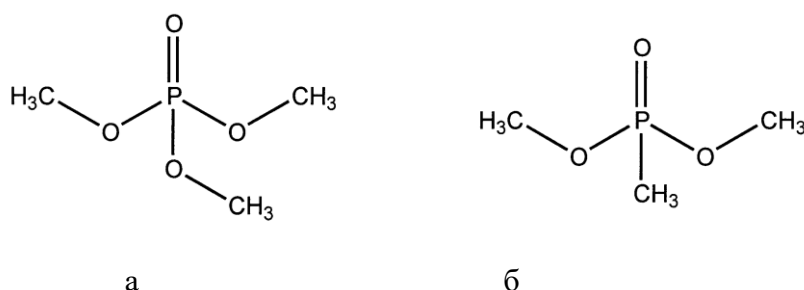


Рис. 1 а) Триметилфосфат (ТМФ); б) Диметилметил фосфонат (ДММФ)

Результати квантово-хімічних розрахунків реакцій за схемою Вернера-Кула [20] (табл. 1) показують значно більшу енергію активації на першій стадії деструкції ДММФ, тоді як утворення фосфоровмісних радикалів  $\text{PO}_2^{\bullet}$ , які визнані багатьма дослідниками як активні пастки для АЦП, відбувається з меншою енергією. При віддаленні від пальника або розширенні зони реакції вимірювання [9] узгоджуються з результатами

Як видно із розрахунків елементарних стадій деструкції ДММФ за схемою Вернера-Кула [20] частинка  $\text{CH}_3\text{PO}_2$  дійсно утворюється з прийнятною енергією деструкції 72,2 ккал/моль (стадія 4 у табл. 1). Але найменшій енергії деструкції потребують реакційні стадії,

які входять до інгібувального циклу Тваровські [16-18]. Необхідно відмітити значну величину енергії на першій стадії прямого розкладання молекули ДММФ (стадія 1 у табл. 1). Коробейнічев і співавт. [6] пояснюють це високою температурою, меншою тепловтратою і більш повним згорянням палива в разі додавання фосфорорганічних речовин.

Коробейнічева і співавт. для триметилфосфату в полум'ї  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$  при 0,1 бар [6].

**Таблиця 1.** Розрахунок енергій можливих шляхів термічного розкладання ДММФ у водневому полум'ї за схемою Вернера - Кула [20].

№ п.п.	Шлях деструкції	Енергія деструкції, E, ккал/моль
1.	$\text{OPCH}_3\text{OCH}_3(\text{OCH}_3) \rightarrow \text{OPCH}_3\text{OCH}_3(\text{OCH}_2)\cdot + \text{H}\cdot$	81,6
2.	$\text{OPCH}_3\text{OCH}_3(\text{OCH}_2)\cdot \rightarrow \text{OPCH}_3\text{OCH}_3(\text{H}) + \text{COH}\cdot$	33,9
3.	$\text{OPCH}_3\text{OCH}_3(\text{H}) \rightarrow \text{OPCH}_3\text{OCH}_3\cdot + \text{H}\cdot$	39,5
4.	$\text{OPCH}_3\text{OCH}_3\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{PO}_2 + \text{CH}_3\cdot$	72,2
5.	$\text{HOPO}_2 + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{PO}_2\cdot$	62,8
6.	$\text{HPO}(\text{OH})\text{O}\cdot \rightarrow \text{PO}(\text{OH})_2\cdot$	48,06
7.	$\text{PO}(\text{OH})_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{PO}_2\cdot$	46,3
8.	$\text{HOPO} + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{PO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	6,3
10.	$\text{HOPO}_2 \rightarrow \text{PO}_2\cdot + \text{OH}\cdot$	18,8

Далі наведено розрахунок реакційної схеми перетворення ДММФ у водневому полум'ї за механізмом Коробейнічева [21-23]. Отримані результати (таблиця 2) показують, що молекула ДММФ взаємодіє з АРП із значно меншою енергією, ніж цього вимагає пряме розкладання цієї сполуки (стадія 1 у схемі Вернера-Кула), що дає підстави припустити більшу ймовірність термічного розкладання сполуки на перших хвилинах подавання вогнегасної речовини до вогнища горіння. Продукти розкладання ДММФ реагують з АРП із значно меншою енергією.

В роботі [23] запропоновано загальний механізм перетворення фосфорорганічних сполук (ФОС) у полум'ї. Показано, що термічне розкладання досліджуваних сполук відбувається шляхом заміщення атомних груп  $\text{CH}_3$  і  $\text{CH}_3\text{O}$  радикалами  $\text{H}\cdot$  і  $\text{OH}\cdot$ . Були також визначені кінцеві продукти горіння фосфоровмісних сполук. На відміну від механізму, запропонованого в роботі [23], згідно з результатами наших квантово-хімічних розрахунків (табл. 2), взаємодія ДММФ з атомами водню з утворенням  $\text{CH}_3\cdot$  енергетично вигідніша, ніж взаємодія з гідроксильним радикалом, в результаті якого утворюється радикал  $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ . Що стосується інших запропонованих шляхів реакцій перетворення ДММФ, то енергії, отримані нами, корелюють з даними роботи [23].

Автори роботи [21] запропонували включити в механізм деструкції ДММФ кілька первинних стадій, які призводять до утворення сполук  $\text{НОРО}(\text{СН}_3)$  ( $\text{ОСН}_3$ ),  $\text{НОРО}(\text{ОСН}_3)_2$ ,  $\text{НОР}(\text{СН}_3)(\text{ОСН}_3)_2$ ,  $\text{РО}(\text{СН}_3)(\text{ОСН}_3)$  ( $\text{ОСН}_2$ ). В роботі [22] був застосований ітеративний підхід до розвитку моделі для дослідження поведінки ДММФ в залежності від коливання температури і співвідношення паливо/окисник. На першій стадії було досліджено водневе полум'я при низькій температурі ( $T < 1500$ ). Було показано, що в низькотемпературному полум'ї деструкція ДММФ під впливом атаки радикалами  $\text{H}\cdot$  і  $\text{OH}\cdot$  переважає піролітичне розкладання [6], як видно (табл. 2), це підтверджується нашими розрахунками. Тиск 50 торр був компромісним, що відображає необхідність в адекватному просторовому рішенні для первинної зони полум'я, а також щоб уникнути проблем, пов'язаних із нестабільністю горіння. Співвідношення водень / кисень  $\Phi = 1.4$  обрано для забезпечення басейну АРП, в якому переважають  $\text{H}\cdot$  і  $\text{OH}\cdot$ , щоб мінімізувати вплив реакцій за участю  $\text{O}\cdot\cdot$ . Враховуючи те, що розвинене горіння відбувається при значно вищій температурі, вважаємо, що ключовою стадією інгібування все ж таки буде піролітичне розкладання фосфоровмісних інгібіторів.

**Таблиця 2.** Розрахунок енергій шляхів термічного розкладання ДММФ у водневому полум'ї за схемою Коробейнічева [23].

№ п.п.	Елементарні акти взаємодії ДММФ і продуктів деструкції з АЦП	Енергія взаємодії, Е, ккал/моль
1.	$\text{OP}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2 + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{OP}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OCH}_2)\cdot + \text{H}_2\text{O}$	35,8
	$+ \text{H}\cdot \rightarrow \text{OP}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OCH}_2)\cdot + \text{H}_2$	6,3
2.	$\text{OP}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2 + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{OP}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OH})\cdot + \text{OCH}_3\cdot$	33,7
	$+ \text{H}\cdot \rightarrow \text{OP}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OH})\cdot + \text{CH}_3\cdot$	25,1
	$+ \text{M} \rightarrow \text{OP}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)\cdot + \text{OCH}_2\cdot$	6,3
3.	$\text{OP}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)\cdot + \text{M} \rightarrow \text{O}_2\text{PCH}_3 + \text{CH}_3\cdot$	75,3
4.	$\text{O}_2\text{PCH}_3 + \text{H}\cdot \rightarrow \text{OP}(\text{OH})(\text{CH}_3)\cdot$	100,4
5.	$\text{OP}(\text{OH})(\text{CH}_3)\cdot + \text{M} \rightarrow \text{OPOH} + \text{CH}_3\cdot$	37,7
6.	$\text{OP}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OH})\cdot + \text{M} \rightarrow \text{O}_2\text{PCH}_3\cdot + \text{CH}_3\text{OH}$	50,2
	$\text{OP}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OH})\cdot + \text{M} \rightarrow \text{O}_2\text{POCH}_3\cdot + \text{CH}_4$	43,9
	$\text{OP}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OH})\cdot + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{OP}(\text{CH}_3)(\text{OH})_2\cdot + \text{OCH}_3\cdot$	18,8
	$\text{OP}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OH})\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{OP}(\text{CH}_3)(\text{OH})_2\cdot + \text{CH}_3\cdot$	43,9
7.	$\text{OP}(\text{CH}_3)(\text{OH})_2 + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{OP}(\text{OH})_3 + \text{CH}_3\cdot$	12,5
8.	$\text{OP}(\text{OH})_3 + \text{H}\cdot \rightarrow \text{OP}(\text{OH})_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	31,2
9.	$\text{OP}(\text{OH})_2\cdot + \text{M} \rightarrow \text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	31,3
	$\text{OP}(\text{OH})_2\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{OPOH} + \text{CH}_3\cdot$	125,5

Якщо проаналізувати обидва механізми (табл. 1, 2), одразу стає помітною значно менша енергія взаємодії на першій стадії у випадку атаки молекули інгібітора радикалом  $\text{OH}^{\bullet}$  у механізмі Коробейнічева. Характерне при цьому, що ймовірніше в результаті реакції утвориться молекулярний водень, хоча цілком можливий і перший шлях, коли при взаємодії з двома гідроксильними радикалами утворюється молекула води. Цікаво відмітити, що радикал  $\text{OP}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2^{\bullet}$  взаємодіє як з атомарним киснем, так і з гідроксильним радикалом із досить низькою енергією, але найменшої енергії вимагає рекомбінація його при зіткненні з механічною домішкою  $M$ , що дає підстави говорити про доцільність використання кремнезему для підсилення вогнегасної ефективності фосфоровмісних вогнегасних речовин [24].

Відносно низька енергія взаємодії з механічною домішкою спостерігається і на наступних стадіях розкладання ДММФ (стадії 3, 5, 6, 9 в табл. 2). Досить ефективним, згідно наших розрахунків, виявився радикал  $\text{OP}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OH})^{\bullet}$ , який на стадії 6 (табл. 2) рекомбінує з невисокою енергією як при зіткненні з АЦП, так і з механічною домішкою  $M$ .

### **Висновки і перспективи досліджень у цьому напрямі**

Отже, проведені квантово-хімічні розрахунки дозволили передбачити основні продукти термічного розкладання досліджуваних речовин, а також імовірні інтермедіати, які утворюються при спалюванні ФОС. Порівняння енергетики розкладання ДММФ за двома найбільш відомими схемами перетворення цієї речовини у вогнищі полум'я показало, що на перших стадіях відбувається пряме термічне розкладання лише при досить високій температурі, отже не слід нехтувати атакою молекули інгібітора АРП. На рівні утворення малих фосфоровмісних радикалів відбувається взаємодія з АРП із значно меншою енергією активації. З цього можна запропонувати використання у якості інгібіторів горіння не всієї речовини, а утворених фосфоровмісних радикалів, можливо у складі інших, менш шкідливих хімічних інгібіторів горіння. Так, було запропоновано [24] іммобілізувати оксиди фосфору на поверхні дисперсного кремнезему. Наступне суперечливе питання відносно інтермедіатів:  $\text{CH}_3\text{PO}_2$  або  $(\text{HO})_3\text{PO}$  в результаті проведеного квантово-хімічного дослідження дістало висновок на користь утворення ортофосфатної кислоти за механізмом Коробейнічева. В цілому, при порівнянні обох запропонованих механізмів результати квантово-хімічного дослідження підтверджують справедливість механізму Коробейнічева і співавторів [6, 21-23].



## ЛІТЕРАТУРА

1. Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, with later amendments, <http://www.ciesin.org/TG/PI/POLICY/montpro.html>.
2. *Tapscott R.E., Mather J.D., Heinonen E.W., Lifke J. L. and Moore T.A.*, Identification and Proof Testing of New Total Flooding Agents: Combustion Suppression Chemistry and Cup Burner Testing, Final Report, NMERI Report No. 97/6/33010, U. S. Department of Defense, Strategic 77 Environmental Research and Development Program and Defense Advance Research Projects Agency, Arlington, Virginia, May 1998.
3. *MacDonald M. A., Jayaweera T.M., Fishe E.M, and Gouldin F.C.* “Inhibition of Non-Premixed Flames by Dimethyl Methylphosphonate,” Technical Meeting, Central States Section of The Combustion Institute, 27-29 April 1997, Point Clear, Alabama.
4. *Babushok V. Tsang W.* Influence of Phosphorus-Containing Fire Suppressants on Flame Propagation / V.Babushok, and – Proceedings, Third International Conference on Fire Research and Engineering. – Chicago, Illinois. – 4–8 October 1999. – PP. 257–267.
5. *Linteris G.T.* Suppression of Cup-Burner Diffusion Flames by Super-Effective Chemical Inhibitors and Inert Compounds / Halon Options Technical Working Conference: Int. conf. 24–26 April 2001 – Albuquerque, New Mexico, 2001. – P.178.
6. *Korobeinichev O.P. Bolshova T.A., Shvartsberg V.M. and Chernov A.A.* Inhibition and promotion of combustion by organophosphorus compounds added to flames of CH<sub>4</sub> or H<sub>2</sub> in O<sub>2</sub> and Ar // *Combustion and Flame*. – 2001. – V. 125, 1–2. – PP. 744–751.
7. *Michalkova A.A, Leonid Gorb and Jerzy Leszczynski.* Quest for efficient methods of desintegration of organophosphorus compounds: modelling adsorption and decomposition processes // Ch. 16, in “Modeling Adsorption and Decomposition Processes”, in book: *Molecular Materials with Specific interactions – Modeling and design*, (Ed.) W.A.Sokalski. – 2007. – 598 p.
8. *Кукуєва В.В., Водяницький О.О., Руга Т.М.* Екологічні аспекти дослідження фосфорорганічних речовин // *Екологія та освіта: актуальні проблеми природокористування в умовах наростаючих ризиків техногенних катастроф: Міжн. наук.-техн. конф., 19–20 квітня 2012 р.: тез. доп.* – Черкаси, 2012. – С. 214–216.
9. *Nogueira M.F.M., Fisher E.M.* Effect of Dimethyl Methylphosphonate on a Premixed CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar Flame // presented for the Joint US Section Meeting: The Combustion Institute, Washington, D. C. – March, 1999.

10. *Wainer R.T., McNesby K.L., Daniel R.G., Miziolek A.W., Babushok V.I.*, Experimental and Mechanistic Investigation of Opposed-Flow Propane/Air Flames by Phosphorus-Containing Compounds. /Halon Options Technical Working Conference HOTWC-2000, 2000, Albuquerque.
11. *Семенов Н.Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности / М.: Изд-во АН СССР. – 1958. – 686 с.
12. *Jayaweera T.M., Milius C.F., Pitz W.J., Westbrook C.K., Korobeinichev O.P., Shvartsberg V.M., Shmakov A.G., Rybitskaya I.V., Curran H.J.* Flame inhibition by phosphorus-containing compounds over a range of equivalence ratios. – *Combustion and Flame*, 140, (2005) 103-115
13. *Westbrook C.K.* Inhibition of Hydrocarbon Oxidation in Laminar Flames and Detonations by Halogenated Compounds / *Proc. Combust. Inst.* – 1982. – V. 19. – P. 127.
14. *Westbrook C.K.* Numerical Modeling of Flame Inhibition by CF<sub>3</sub>Br / C.K.Westbrook. – *Combust. Sci. Technol.* – 1983. – V. 34. – PP. 201–225.
15. *MacDonald, M.A.; Gouldin, F.C.; Fisher, E.M.* Temperature dependence of phosphorus- based flame inhibition / *Combustion and flame* 124(4), 2001, pp. 668-683
16. *Twarowski A.* The influence of phosphorus oxides and acids on rate of H+OH recombination // *Combust. Flame.*-1984.- V. 94. – P. 91-107.
17. *Twarowski A.* Reduction of a phosphorus oxide and acid reaction set // *Combust. Flame.*- 1995. – v.102. – P. 41-54.
18. *Twarowski A.* The temperature dependence of H+OH recombination in phosphorus oxide containing post- combustion gases // *Combust. Flame.* – 1996. – V.105. – P.407-413.
19. *Granovsky A.A.* URL [http:// classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html) GAMESS PC.
20. *Werner J.H., Cool T.A.* Kinetic Model for the Decomposition of DMMP in a Hydrogen/Oxygen Flame // *Combust. Flame.* – 1999. – V. 117 – PP. 78–98.
21. *Коробейничев О.П., Шварцберг В.М., Ильин С.Б.* Химия деструкции фосфорорганических соединений в водородно-кислородных пламенах // *Физика горения и взрыва.* – 1997. – Т.33, № 3. – С. 32–48.
22. *Korobeinichev O.P. Ilyin S.B., Mokrushin V.V. and Shmakov A.G.* Destruction chemistry of dimethyl methylphosphonate in H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> flame studied by molecular beam mass spectrometry // *Combust. Sci. Technol.* – 1996. – V. 116. – P.51–67.
23. *Korobeinichev O.P., Ilyin S.B., Shvartsberg V.M. and Chernov A.A.* The Destruction Chemistry of Organophosphorus Compounds in Flames – I: Quantitative Determination of Final Phosphorus-

containing Combustion Products Composition in Hydrogen-Oxygen Flame // *Combust. Flame.* – 1999. – 118. – PP. 718–726.

24. *Пат. №39937* Україна, А62D 1/00. Застосування високодисперсного фосфоровмісного кремнезему к активної основи для вогнегасних порошків багатоцільового призначення / *В.В. Кукуєва, В.М. Богатирьов, В.В. Лобанов.* – Заявл. 12.06.2008; Опубл. 25.03.2009; Бюл. № 6. – 4 с.

## REFERENCE

1. Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, with later amendments, <http://www.ciesin.org/TG/PI/POLICY/montpro.html> [in English].
2. *R. Tapscott, J. Mather, E. Heinonen., J. LifkeL. and T Moore* Identification and Proof Testing of New Total Flooding Agents: Combustion Suppression Chemistry and Cup Burner Testing, Final Report, NMERI Report No. 97/6/33010, U. S. Department of Defense, Strategic 77 Environmental Research and Development Program and Defense Advance Research Projects Agency, Arlington, Virginia, May 1998 [in English].
3. *M. MacDonald., T. Jayaweera, E. Fisher and F. Gouldin,* “Inhibition of Non-Premixed Flames by Dimethyl Methylphosphonate,” Technical Meeting, Central States Section of The Combustion Institute, 27-29 April 1997, Point Clear, Alabama[in English].
4. *V. Babushok W. Tsang* Influence of Phosphorus-Containing Fire Suppressants on Flame Propagation / *V. Babushok,* and– Proceedings, Third International Conference on Fire Research and Engineering. – Chicago, Illinois. – 4–8 October 1999. – PP. 257-267 [in English].
5. *G. Linteris* Suppression of Cup-Burner Diffusion Flames by Super-Effective Chemical Inhibitors and Inert Compounds / Halon Options Technical Working Conference: Int. conf. 24–26 April 2001 – Albuquerque, New Mexico, 2001. – P.178 [in English].
6. *O. Korobeinichev, T. Bolshova, V. Shvartsberg and A. Chernov* Inhibition and promotion of combustion by organophosphorus compounds added to flames of CH<sub>4</sub> or H<sub>2</sub> in O<sub>2</sub> and Ar // *Combustion and Flame.* – 2001.– V. 125, 1–2. – PP. 744–751 [in English].
7. *A. Michalkova, L. Gorb and J. Leszczynski.* Quest for efficient methods of desintegration of organophosphorus compounds: modelling adsorption and decomposition processes // Ch. 16, in “Modeling Adsorption and Decomposition Processes”, in book: *Molecular Materials with Specific interactions – Modeling and design,*(Ed.) W.A.Sokalski. – 2007. – 598 p [in English].
8. *V. Kukueva, O. Vodjanizkij, T. Riga* Ekologichni aspekty doslidgennja phosphor-organichnych rehovyn // *Ekologija ta osvita: aktualni problem pryrodokorystuvannja v umovach narostajuchych*

ryzykiv technogennykh katastrof. [The ecology aspects of phosphorus containing substances research] // Ecology and education: actual problems using of nature in the increasing risks of technical catastrophes conditions, Int. Conf. April 19-20, Abstracts. – Cherkassy, 2012. – P.214—216] [in Ukrainian].

9. M.F. Nogueira, E. Fisher. Effect of Dimethyl Methylphosphonate on a Premixed CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar Flame // presented for the Joint US Section Meeting: The Combustion Institute, Washington, D. C. – March, 1999 [in English].

10. R. Wainer, K. McNesby, R. Daniel, A. Miziolek., V. Babushok Experimental and Mechanistic Investigation of Opposed-Flow Propane/Air Flames by Phosphorus-Containing Compounds. /Halon Options Technical Working Conference HOTWC-2000, 2000, Albuquerque [in English].

11. N. Senemov O nekotorykh problemakh chimicheskoy kinetiki i reakzionnoj sposobnosti / M.: AN SSSR. – 1958. – 686 p. [About some problems of chemical kinetics and reactivity] [In Russian].

12. T. Jayaweera, C. Milius, W. Pitz, C. Westbrook, O. Korobeinichev, V. Shvartsberg, A. Shmakov, I. Rybitskaya, H. Curran Flame inhibition by phosphorus-containing compounds over a range of equivalence ratios. – Combustion and Flame, 140, (2005) 103-115 [in English].

13. C. Westbrook. Inhibition of Hydrocarbon Oxidation in Laminar Flames and Detonations by Halogenated Compounds / Proc. Combust. Inst. – 1982. – V. 19. – P. 127 [in English].

14. C. Westbrook. Numerical Modeling of Flame Inhibition by CF<sub>3</sub>Br / C.K.Westbrook. – Combust. Sci. Technol. – 1983. – V. 34. – PP. 201–225 [in English].

15. M. MacDonald, F. Gouldin, E. Fisher. Temperature dependence of phosphorus- based flame inhibition / Combustion and flame 124(4), 2001, pp. 668-683[in English].

16. A. Twarowski The influence of phosphorus oxides and acids on rate of H+OH recombination // Combust. Flame.-1984. – V. 94. – P. 91-107 [in English].

17. A. Twarowski Reduction of a phosphorus oxide and acid reaction set //Combust. Flame.- 1995. – v.102. – P. 41 – 54 [in English].

18. A. Twarowski. The temperature dependence of H+OH recombination in phosphorus oxide containing post - combustion gases // Combust. Flame.- 1996. – V.105. – P.407-413 [in English].

19. A. Granovsky. URL [http:// classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html) GAMESS PC [in English].

20. J. Werner, T. Cool. Kinetic Model for the Decomposition of DMMP in a Hydrogen/Oxygen Flame // Combust. Flame. – 1999. – V. 117. – PP. 78–98 [in English].

21. O. Korobejnichev, V. Shvarcberg, S. Il'in. Himiya destrukcii fosfororganicheskikh soedinenij v vodorodno-kislorodnyh plamenah [Chemistry of destruction of organophosphorus compounds in hydrogen-oxygen flames] // Fizika goreniya i vzryva. – 1997. – T.33, № 3. – С. 32–48 [In Russian].
22. O. Korobejnichev, S. Il'in, V. Mokrushin and A. Shmakov. Destruction chemistry of dimethyl methylphosphonate in H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> flame studied by molecular beam mass spectrometry // Combust. Sci. Technol. – 1996. – V. 116. – P.51–67 [in English].
23. O. Korobeinichev, S. Ilyin, V. Shvartsberg and A. Chernov The Destruction Chemistry of Organophosphorus Compounds in Flames – I: Quantitative Determination of Final Phosphorus-containing Combustion Products Composition in Hydrogen-Oxygen Flame // Combust. Flame. – 1999. – 118. – PP. 718–726 [in English].
24. Пат. №39937 Ukraine, A62D 1/00. Zastosuvannja vysoko dispersnogo fosforvmisnogo kremnezemu jak aktyvnoi osnovy dlja vognegasnych poroshkiv bagatoziljovogo pryznachannja / V. Kukueva, V. Bogatyryjov, V. Lobanov. – Zajav. 12.06.2008; Opubl.25.03.2009; Bul. № 6. – 4 p. Пат. №39937 Ukraine, A62D 1/00. [The use of highly disperse phosphorus-containing silica as the basis for multi-purpose fire extinguishing powders] [In Russian].

## ЧИСЛЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В УСЛОВИЯХ ЦЕПНОГО ГОРЕНИЯ

**Кукуева В.В., Забулонов Ю.Л**

Кукуева В.В. канд. х.н., докторант, ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины, vitalina.kukueva@gmail.com  
Забулонов Ю.Л., д.т.н., член-корреспондент НАН Украины, ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины, zabolonov@mail.ru

*Путем численного моделирования проведены исследования элементарных реакций, происходящих в процессе разложения фосфорорганических веществ, требующих утилизации и ингибиторов цепного горения. В случае ядовитого химического вещества рассчитаны энергии основных стадий. Показано, что в процессе деструкции исследуемых молекул, которые признаны ингибиторами горения, образуются радикалы, которые могут связывать активные центры пламени и, таким образом, влиять на общую скорость распространения пламени. Между двумя рассмотренными механизмами ингибирования пламени преимущество отдано механизму Коробейничева.*

**Ключевые слова:** ингибирование, квантово-химический расчет, механизм химической реакции, продукты деструкции.

## NUMERICAL DEFINITION OF ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS DECOMPOSITION PRODUCTS IN THE CHAIN COMBUSTION CONDITIONS

V.Kukueva, Ju.Zabulonov

V.Kukueva Ph.D. (Chem.), Postdoctoral Researcher, State Institution «Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine», vitalina.kukueva@gmail.com

Ju. Zabulonov., D.Sc. (Tech.), Cor. Member NASU, State Institution «Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine» zabulonov@mail.ru

*The research of elementary reactions occurring in the decomposition of organophosphorus compounds (OPC) has been carried out by ab initio quantum-chemical calculation in the 6-31 G basis set. Rapid elemental reactions with the inhibitor molecule, or its thermal decomposition products, bind active centers of flame, and the removal of any of them by recombination, thereby, reduces their overall concentration. The recombination of radicals leads to a smaller number of hydrogen atoms in the reaction zone, which results in the decrease in chain branching and consequently in the combustion rate as a whole. Such a behavior refers to well-known halogen-containing inhibitors such as HBr, CF<sub>3</sub>Br and OPC such as dimethylmethylphosphonate (DMMP).*

*The performed quantum-chemical calculations made it possible to predict the main thermal decomposition products, as well as probable intermediates. The comparison of the DMMP decomposition energy in the two well-known schemes for the transformation of this substance in the flame showed that in the first stages there is a direct thermal decomposition only at a sufficiently high temperature, therefore, the attack of the inhibitor molecule with active flame radicals should also be taken to account. The results of the quantum-chemical calculations of the Werner-Kool reaction scheme show a significantly greater destruction energy at the first stage of degradation of DMMP, whereas the formation of phosphorus-containing PO<sub>2</sub>• radicals, which many researchers recognized as possible traps for the active centers of the flame, occur with less energy. The following controversial issue with regard to intermediates: CH<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> or (HO)<sub>3</sub>PO as a result of a quantum chemical study concluded in favor of the formation of orthophosphate acid by the Korobeynichev mechanism. From this, it is possible to propose the use of not all substances as combustion inhibitors, but formed phosphorus-containing radicals, possibly in the composition of other, less harmful chemical combustion inhibitors, as an example phosphorus containing silica.*

**Key words:** inhibition, quantum-chemical calculation, mechanism of chemical reaction, products of destruction.