ИНГИБИРОВАНИЕ МЕТАНОКИСЛОРОДНЫХ ПЛАМЕН ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

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

Институт химической кинетики и горения CO PAH. 630090 Новосибирск, korobein@ns.kinetics.nsc.ru

Исследована структура и определена нормальная скорость распространения пламен CH₄/O₂ с добавками триметилфосфата (ТМФ) с целью исследования механизма ингибирования пламен добавками фосфороорганических соединений. Изучалась структура метанокислородного пламени с добавками ТМФ, стабилизированного на плоской горелке при давлении 1 атм. Для определения эффективности ряда ТМФ как ингибитора горения с помощью горелки Маха— Хебра измерены зависимости скорости распространения пламени от концентрации ТМФ. На основе предложенного ранее механизма деструкции ТМФ в пламенах проведены моделирование структуры пламени и расчет скоростей свободного распространения метановоздушного пламени как функции начальной концентрации ТМФ. Результаты расчета и эксперимента сопоставлены.

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что фосфорорганические соединения (ФОС) оказывают ингибирующее влияние на пламена. Так, в работе [1] было обнаружено ингибирующее влияние триметилфосфата (ТМФ) на метановоздушное пламя, стабилизированное на горелке бунзеновского Авторы изучали влияние ТМФ типа. на водородокислородные метанокислородные И пламена различного типа и состава методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии оптическими методами. Используя визуальные наблюдения за высотой конуса пламени, авторы [1] установили, что введение добавки ТМФ уменьшает нормальную скорость распространения метанокислородного пламени, и первыми предложили упрощенный механизм ингибирования с участием фосфорсодержащих соединений. В работах Тваровски [2-4] было установдобавка фосфина лено, что к водородовоздушному пламени катализирует рекомбинацию Н и ОН. Тваровски предположил, соединениями, катализирующими что рекомбинацию радикалов, являются оксиды фосфора и фосфорные кислоты: РО, РО2, НОРО и НОРО2. Он предложил механизм каталитической рекомбинации с участием вышеперечисленных соединений и оценил константы элементарных реакций. Позднее нами [5] было показано, что механизм Тваровски неверно предсказывает концентрации PO, PO₂, HOPO и HOPO₂ в водородокйслородном пламени с добавкой ТМФ и диметилметилфосфоната (ДММФ), и константы скорости, входящие в этот механизм, были уточнены.

В связи с подписанием Монреальского протокола о запрещении производства CF₃Bг (коммерческое название Halon 1301) и других веществ, разрушающих озоновый слой, с 1989 г. ведутся поиски заменителей CF₃Br. ФОС показали себя эффективными ингибиторами пламен. Кроме того, по химическому строению они аналогичны боевым отравляющим веществам зарину, зоману — и являются их имитаторами. Исследование горения ΦOC представляет интерес и в связи с проблемой уничтожения химического оружия [5-10]. Поэтому в последнее время значительно возрос интерес к исследованию механизма разложения ФОС в пламенах и химии их горения. С целью изучения механизма деструкции ФОС в пламенах и установления химического механизма влияния добавок ТМФ и ДММФ на пламена в работах [5молекулярно-пучковой методом масс-11] спектрометрии была исследована структура стабилизированного на плоской горелке (при давлении 47 Торр) пламени предварительно перемешанной смеси H₂/O₂/Ar с добавками ТМФ и ДММФ. Были измерены профили концентраций практически всех стабильных и лабильных компонентов пламени с добавкой ТМФ (СН₄, О₂, H_2O , CO_2 , CO, H, OH, O), B том числе про-

УДК 542.5

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

фили концентраций промежуточных и конечных фосфорсодержащих продуктов разложения ТМФ, ДММФ и ДИМФ (диизопропилметилфосфонат), таких как РО, РО₂, НОРО, НОРО₂ и РО(ОН)₃. На основе этих данных предложен механизм ДММФ ТМΦ разложения И с модифицированными константами скорости реакций, приведенными в работах [12] и [2-4]. Результаты моделирования на основе этого механизма удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Этот механизм подтвержден в [11] и для метанокислородного пламени при давлении 76 Торр.

В работах [13, 14] использовалась горелка с противоположно направленными потоками для изучения эффективности ДММФ как ингибитора неперемешанных метановоздушных И пропановоздушных пламен. Показано, что ФОС как ингибиторы более эффективны, чем CF₃Bг. В [15] предложен механизм ингибирования CH4 /воздух добавками пламени ДММФ. основанный на работах [2-4, 12]. Авторы [15] провели сравнение своих расчетов с литературными данными по зависимости скорости распространения стехиометрического пламени СН₄/воздух от концентрации добавки СГ₃Вг, так как не существовало экспериментальных данных по скорости распространения пламен С добавками ФОС. В работе [16] термохимия и кинетика реакций с участием ФОС изучались с помощью метода BAC-MP4 ab initio квантовохимических расчетов для многих новых веществ. Константы скорости ряда реакций предложены четырехшестицентрового на основе И механизма отщепления. Был развит новый механизм горения, В котором 41 фосфорсодержащее вещество участвует в 202 реакциях. Этот механизм применен к моделированию поведения ДММФ и ТМФ в разреженном пламени Н₂/О₂. Рассчитанные с его помощью профили концентраций, а также промотирующий эффект добавок на пламя хорошо согласуются с экспериментальными данными [5, б]. Имеется посвященных изучению ряд работ, концентрационных пределов распространения пламен с добавками различных ФОС и CF₃Br [15, 17]. Авторы работы [17] применили хроматографический модифицированный пламенный ионизационный детектор для поиска наиболее эффективных пламегасителей на основе ФОС. Они показали, что ФОС являются более эффективными пламегасителями, чем CF₃Br.

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

Целью настоящей работы является экспериментальное и теоретическое изучение структуры и скорости распространения пламен CH₄/O₂ с добавкой и без добавки ТМФ при давлении 1 атм. Моделирование структуры пламени и расчет скорости распространения пламен с добавкой ТМФ при 1 атм позволят выяснить применимость предложенной ранее модели, которая хорошо зарекомендовала себя при низких давлениях, и, возможно, улучшить ее.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Бедное пламя CH₄/O₂/Ar (6/15/79%) стабилизировалось на плоской горелке типа Бота — Сполдинга при давлении 1 атм и температуре 338 К. Объемная скорость свежей смеси составляла 25 см³/с при нормальных условиях. Горелка была изготовлена из медного диска диаметром 16 мм со 150 отверстиями диаметром 0,7 мм. Потоки компонентов горючей смеси устанавливались с помощью регуляторов потока фирмы «MKS Instruments». Компоненты горючей смеси перемешивались при прохождении через трубку с внутренним диаметром 3 мм и длиной ≈ 3 м. Точность приготовления горючей смеси определялась техническими характеристиками регуляторов потока, и ошибка не превышала ±1%. Добавка ФОС вводилась в горючую смесь барботер. Концентрацию через добавки определяли по уменьшению массы

Продукты	Эксперимент	Термолинамический	Моделирование		
		расчет	механизм А	механизм В	
РО	$0 \div 0,6$	0	0	0	
PO ₂	$4,7 \div 24,3$	1,0	0,4	10,6	
НОРО	$5,8 \div 8,87$	0,6	3,0	8,3	
HOPO ₂	51 ÷ 95	90,6	88,7	74,3	
H ₃ PO ₄	$2,5 \div 7,5$	7,8	7,9	6,8	

Таблица 1 Доли (в %) фосфорсодержащих продуктов деструкции ТМФ в бедном пламени CH₄/O₂/Ar с добавкой 0,22% ТМФ на расстоянии 4 мм от поверхности горелки

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

Концентрации компонентов пламени изна меряли установке, состоящей ИЗ квадрупольного масс-спектрометра МС-7302 с мягкой ионизацией электронным ударом и системы молекулярно-пучкового отбора пробы [6-8]. Благодаря использованию электронов с низкой энергией, близкой к потенциалу ионизации молекул, атомов и радикалов, имелась возможность уменьшить (или вовсе исключить) фрагментацию ионов. Для молекулярно-пучкового пробоотбора кварцевый «звуковой» использовали зонд, названный так потому, что скорость газа на входе в него равна скорости звука. Диаметр отверстия зонда 0,05 мм, толщина стенок около отверстия 0,08 мм, внутренний угол при вершине 40°. Для измерения профилей концентраций стабильных веществ в пламени применяли также кварцевый микрозонд с диаметрами кончика 0,12 мм и диаметром отверстия 0,04 мм. Микрозонд представлял собой кварцевую трубку диаметром 6 мм, оканчивающуюся конусом с углом при вершине 23°. Внутренний угол микрозонда не 10÷12°. При превышал использовании микрозонда отбор пробы проводился в ионный Точность источник масс-спектрометра. определения концентраций веществ в пламени зависела от отношения сигнал/фон. Ошибка в значениях концентраций стабильных веществ не превышала относительных 10%, тогда как в фосфорсодержащих промежуточных случае продуктов ошибка составляла относительных 30%. Кроме точности измерения интенсивностей пиков, соответствующих фосфорсодержащим соединениям, необходимо принимать во внимание погрешности определения коэффициентов чувствительности для этих компонентов пламени, которые, как правило, были не меньше 30 % [7].

Зонд является стоком тепла и вещества. Как известно [18, 19], его введение в плоское пламя приводит к сдвигу линий равных концентраций. В результате отбор пробы происходит на некотором расстоянии от отверстия зонда вверх по потоку набегающей газовой смеси. Поэтому измеряемые профили концентраций оказываются сдвинутыми вниз по потоку относительно невозмущенного пламени на определенное расстояние Z₀ (так называемый «сдвиг»). Этот «сдвиг» был рассчитан по формулам, предложенным в [19], и составил 0,4 мм для микрозонда. Таким образом, при обработке результатов измерений профилей концентраций выполненных компонентов. с помошью микрозонда, начало координат помещали на расстоянии 0,4 мм от поверхности горелки. Для учета тепловых возмущений, вносимых зондом в пламя, были измерены профили температур термопарой, спай которой размещался на близком расстоянии (0,1÷0,3 мм) от кончиков обоих зондов.

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

пространения пламени) рассчитывали по формуле u=W/S, где W — объемный расход горючей смеси при начальной температуре горючей смеси 338 К. S — плошаль конуса пламени. В качестве базового использовали стехиометрическое метановоздушное пламя (9,5 % метана, 90,5% воздуха). Объемный расход свежей смеси составлял 44 см³/с при комнатной температуре и атмосферном давлении. Горючую смесь готовили способом, описанным выше. Чтобы предотвратить конденсацию ТМФ, линию подачи горючей смеси и саму горелку подогревали до температуры 338 К при помощи термостата.

Размер конуса пламени измеряли по границе светящейся зоны, а не с помощью шлиренметода. Это вносило ошибку в определение абсолютных значений скоростей. Поэтому в статье в качестве величины, характеризующей эффективность ингибитора, приведены только значения параметра f — отношения скорости распространения пламени с добавкой ТМФ (u_{σ}) к скорости пламени без добавки (и₀). Для контроля достоверности полученных данных измерения параметра / проведены также другим способом: при введении добавки контур видимого изображения пламени поддерживался постоянным и равным контуру пламени без добавки за счет увеличения расхода горючей смеси от W₀ (без добавки) до W_g (с добавкой). При этом отношение f определяли по формуле $f = W_0/W_{g}$. Измеренные этими двумя способами значения f удовлетворительно совпадают между собой (точность измерения 4%).

МОДЕЛИРОВАНИЕ

Моделирование структуры пламени проводили с использованием программ PREMIX и СНЕМКІN-ІІ [21, 22], которые позволяют рассчитывать профили концентраций веществ в пламени, стабилизированном на плоской горелке, и скорость распространения пламени, используя набор элементарных химических реакций и собственные базы термодинамических данных и транспортных свойств. В связи с потерями тепла из пламени в пробоотборник для расчета структуры пламени необходимо задавать экспериментально измеренный профиль температуры. Для этого аналогично тому, как это сделано в [23], мы использовали данные измерений, полученные с помощью термопары, расположенной вблизи кончика зонда.



Рис. 1. Профили температуры в пламени $CH_4/O_2/Ar$ без добавки (1) и с добавкой 0,035% $TM\Phi$ (2):

профили измерены термопарой, расположенной вдали от зонда

Механизм окисления метана включает 59 реакций и 20 частиц. Данный набор реакций успешно применялся в [11] для моделирования структуры бедного метанокислородного пламени, стабилизированного при давлении 0,1 атм. Кинетическая модель для метанового пламени с добавкой ТМФ состоит из 93 стадий (35 из которых являются реакциями с участием фосфорсодержащих веществ). Эта модель была предложена нами ранее на основе литературных данных и экспериментальных результатов по структуре пламени H₂/O₂/Ar [5-10] и подтверждена в работе [11] для метанокислородного пламени при давлении 0,1 атм. В модель входит механизм Тваровски с модифицированными нами константами скорости [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны экспериментальные профили температуры в пламени с добавкой 0,035% ТМФ (по объему) и без добавки. Как видно, в присутствии добавки ТМФ увеличивается ширина зоны горения L (т. е. добавка ингибирует горение) и несколько увеличивается конечная температура продуктов горения. Визуально наблюдаются окрашивание пламени в оранжевый цвет и увеличение расстояния между горелкой и светящейся границей пламени.

Термопарные измерения показали, что профили, измеренные термопарой, спай которой расположен на расстояниях 0,1 — 0,3 мм от кончика микрозонда, практически идентичны

6



Рис. 2. Профили концентраций CH₄, O₂, H₂O (мольные доли) в пламени CH₄/O₂/Ar без добавки и с добавкой 0,035% ТМФ, полученные при отборе проб микрозондом:

линии - моделирование, точки — эксперимент;

темные точки — пламя с добавкой ТМФ, светлые точки - - без добавки

профилям температуры невозмущенного пламени, что свидетельствует о незначительном тепловом возмущении, вносимом в пламя микрозондом.

На рис. 2 показано влияние добавки ТМФ (0,035%) на профили концентраций СН₄, О₂, H₂O, полученные при отборе проб микрозондом. Измеренные профили концентраций на рис. 2 приведены уже со «сдвигом» $Z_0 == 0,4$ мм. О том, что величина Z_0 определена правильно, свидетельствует достаточно удовлетворительное подобие профилей температуры (см. рис. 1) и добавка концентраций. что ΤΜΦ Видно. приводит к увеличению ширины зоны по компонентам Н₂О, О₂, СН₄. На рис. 2 также приведены рассчитанные профили концентраций СН₄, О₂, Н₂О. Наблюдается удовлетворительное согласие между экспериментальными И расчетными профилями концентраций компонентов.

Структура бедного метанокислородного пламени без добавки и с добавкой ТМФ (0,22 %) изучалась с помощью молекулярно-пучковой масс-спектрометрии, Применение молекулярнопучковой масс-спектрометрии для исследования атмосферных пламен хотя привносит И дополнительные трудности, методические возмущением связанные с заметным пламени, но необходимо измерения для



Рис. 3. Профили концентраций CH₄, O₂, H₂O (мольные доли), полученные при отборе проб «звуковым» зондом, и профиль температуры для пламени CH₄/O₂/Ar без добавки TMФ:

точки — экспериментально измеренные профили концентраций, тонкие сплошные линии — расчет

концентраций лабильных компонентов пламени, таких как атомы, свободные радикалы и нестабильные фосфорорганические соединения.

На рис. 3 приведены измеренные и рассчитанные профили концентраций CH₄, O₂, H₂O в пламени без добавки ТМФ, а также профиль температуры. Профили концентраций компонентов пламени приведены с учетом «сдвига» Z₀, который должен компенсировать газодинамическое возмущение пламени пробоотборником. Поскольку согласно [19] величина Z₀ обратно пропорциональна квадратному корню из температуры, каждая точка на профиле сдвигалась на величину Z₀, соответствующую температуре в этой точке пламени. Значение Z₀ изменялось в пределах 0,4÷0,29 мм. Профиль температуры получен с помощью термопары, находящейся вблизи кончика зонда. Расстояние от спая термопары до кончика зонда (δ) определялось сопоставлением получаемых при δ = 0,1÷0,3 мм профилей температуры с профилями концентраций, в данном случае оно составило 0,3 мм. Этот профиль температуры и был использован при моделировании структуры пламени. Сопоставление результатов эксперимента с расчетами показывает удовлетворительное согласие данных моделирования с результатами измерений. Это, в частности, свидетельствует о правильности применяемого подхода к изучению структуры пламен при давлении 1 атм.

Рис. 4. Профили концентраций CH₄, O₂, H₂O (мольные доли), полученные при отборе проб «звуковым» зондом, и профиль температуры для пламени CH₄/O₂/Ar с добавкой 0,22% TMФ: точки — экспериментально измеренные профили концентраций, тонкие сплошные линии — расчет

1,6

2.0

2,4

T, 10³K

T

H₂O

L, MM

.8

1.4

1,0

0.6

0.2



Рис. 5. Профили концентраций СО (ромбы) и CO₂ (треугольники) (мольные доли) в пламени без добавки (светлые точки) и с добавкой 0,22 % ТМФ (темные точки):

сплошные линии — результаты моделирования

На рис. 4 приведены измеренные и рассчитанные профили концентраций CH₄, O₂, H₂O для метанокислородного пламени с добавкой 0,22 % TMФ, а также дан профиль температуры. Профили концентраций CO и CO₂ в пламенах без добавки и с добавкой 0,22% TMФ приведены на рис. 5. Профили концентраций, полученные в эксперименте, сдвинуты к поверхности горелки, как и в случае с пламенем без добавки. Для расчетов также был использован профиль температуры, измеренный при $\delta = 0,3$ мм.

Сопоставление структур одного и того же пламени, определенных с помощью микрозонда



Рис. 6. Зависимости отношения / от концентрации добавки ингибитора для стехиометрического метановоздушного пламени: 1 — CF₃Br (Halon 1301) [24]; 2 — ТМФ; линии результаты расчета с использованием различных механизмов: А — механизм А, -В — механизм В, С — механизм [14, 15]

и с помощью «звукового» зонда (см. рис. 2, 3), показывает, что даже после учета поправок на возмущения, вносимые пробоотборниками, ширины зон существенно отличаются друг от друга. Это объясняется термическими возмущениями, вносимыми «звуковым» зондом. Так, конечная температура невозмущенного пламени без добавки ТМФ (см. рис. 1) отличается от конечной температуры возмущенного пламени (см. рис. 3) примерно на 150 К, а профиль возмущенного пламени имеет ярко выраженную Sобразную форму.

При помощи молекулярно-пучковой массспектрометрии были измерены конечные концентрации фосфорсодержащих продуктов разложения ТМФ — РО, РО2, НОРО, НОРО2 и ОР(ОН)3. Эти данные, а также данные кинетических (механизм А) и термодинамических расчетов представлены в табл. 1. С учетом погрешностей определения коэффициентов чувствительности фосфорсодержащих coединений наблюдается удовлетворительное согласие между экспериментом и расчетами для РО, НОРО₂ и ОР(ОН)₃. Для РО₂ и НОРО расчет по механизму А дает заниженные по сравнению с экспериментом концентрации.

На рис. 6 показаны экспериментально измеренные для стехиометрического метановоздушного пламени зависимости f от концентрации ингибитора α . Чем меньше значение f, тем

C_i 0,16

0,12

0,08

0,04

0

CH₄

0.4

0.8

1.0

D	Механизм			
Реакция	Α			В
	A_0	n	E	A_0
OH+PO ₂ +M=HOPO ₂ +M	$1,60 \cdot 10^{25}$	-2,3	285	$1{,}60\cdot10^{24}$
$H+HOPO_2=H_2O+PO_2$	$6,32 \cdot 10^{11}$	0	11930	$6,32 \cdot 10^{12}$
H+PO ₂ +M=HOPO+M	$9,73 \cdot 10^{24}$	-2,0	645	$9,73\cdot 10^{24}$
OH+HOPO=H ₂ O+PO ₂	$3,16 \cdot 10^{11}$	0	0	$3,16 \cdot 10^{12}$
$H+HOPO=H_2+PO_2$	$7,90 \cdot 10^{11}$	0	43	$7,90 \cdot 10^{11}$
O+HOPO=OH+PO ₂	$1,58 \cdot 10^{12}$	0	0	$1,58\cdot 10^{13}$
O+HOPO+M=HOPO ₂ +M	$1,30 \cdot 10^{24}$	-2,1	995	$1,3 \cdot 10^{23}$
O+HOPO ₂ =O ₂ +HOPO	$6,32 \cdot 10^{11}$	0	8236	$6,32 \cdot 10^{12}$

Таблица 2 Константы скорости основных реакций, ответственные за ингибирующий эффект (k = A₀Tⁿ exp(-E/RT))

Примечание. Размерность $A - (cm^3/моль)^{m-1} \cdot c^{-1}$ (где m — порядок реакции), E — кал/моль.

больше эффективность ингибитора. Для сравнения на рис. 6 представлены экспериментальные данные (точки 1) по зависимости отношения f от концентрации добавки CF₃Bг для того же пламени [24]. Видно, что ингибирующая эффективность ТМФ значительно выше, чем у СF₃Bг. На рис. 6 приведены также результаты расчета отношения f в зависимости от начальной концентрации ТΜФ использованием с различных механизмов. Кривая А — результат расчета по механизму, который был предложен и применен нами в работе [11] для моделирования структуры разреженного пламени. Основные реакции и их константы скорости, ответственные за ингибирующее влияние ТΜΦ и использованные в этом расчете, приведены в табл. 2 (механизм А). Из приведенных результатов расчета видно, что механизм [11] предсказывает заниженную ингибирующую эффективность ТМФ по сравнению с экспериментально измеренной. Для получения лучшего согласия результатов моделирования и эксперимента ΜЫ изменили порядок на предэкспонентциальные множители шести констант скорости реакций (см. табл. 2. механизм **B**). Результаты расчетов с В модифицированным механизмом представлены кривой В на рис. 6, и они также удовлетворительно согласуются с данными экспериментов по концентрациям фосфороорганических соединений в конечных продуктах горения (см. табл. 1). Кривая С представляет результаты расчета с использованием механизма [14, 15] и близка к кривой В и экспериментальным данным. Таким образом, ранее использованная кинетическая модель удовлетворительно описывает структуру метанокислородного пламени с добавками ТМФ при давлении 1 атм, но плохо предсказывает скорость распространения такого пламени. Модифицированный механизм В, удовлетворительно предсказывающий изменение скорости распространения пламени с ростом концентрации ТМФ, также удовлетворительно предсказывает и концентрации фосфороорганических соединений в конечных продуктах горения.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Hastie J. W.,** Bonnell D. W. Molecular Chemistry of Inhibited Combustion Systems // National Bureau of Standards Report. 1980. NBSIR 80-2169.
- **2. Twarowski A. J.** The influence of phosphorus oxides and acids on rate of H+OH recombination // Combust. Flame. 1993. V. 94. P. 91-107.
- **3. Twarowski A. J.** Reduction of a phosphorus oxide and acid reaction set // Combust. Flame. 1995. V. 102. P. 55-63.
- **4. Twarowski A. J.** The temperature dependence of H+OH recombination in phosphorus oxide containing combustion gases // Combust. Flame. 1996. V. 105. P. 407-413.
- 5. Korobeinichev O. P., Ilyin S. B., Mokrushin V. V., Shmakov A. G. Destruction chemistry of dimethyl methylphosphonate in $H_2/O_2/Ar$ flame studied by

molecular beam mass spectrometry // Combust. Sci. Technol. 1996. V. 116-117. P. 51-67.

- 6. Korobeinichev O. P., Shvartsberg V< M., Chernov A. A., and Mokrushin V. V. Hydrogen-oxygen flame doped with trimethyl phosphate. Its structure and TMP destruction chemistry // Twenty-sixth Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, PA: The Combustion Inst., 1996. P. 1035.
- 7 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 species in hydrogen-oxygen flames // Combust. Flame. 1999[^]. V. 118. P. 718-726.
- 8. Korobeinichev O. P., Shvartsberg V. M., and Chernov A. A. The destruction chemistry of organophosphorus compounds in flames. II: Structure of hydrogen-oxygen flame doped with trimethyl phosphate // Combust. Flame. 1999. V. 118. P. 727-732.
- 9. Korobeinichev O. P., Ilyin S. B., Bolshova T. A., et al. The chemistry of the destruction of organophosphorus compounds in flames. Ill: The destruction of DMMP and TMP in a flame of hydrogen and oxygen // Combust. Flame. 2000. V. 121. P. 593-609.
- Korobeinichev O. P., Chernov A. A., Bolshova T. A. Destruction of organophosphorus compounds in flames. IV: Destruction of DIMP in a flame of H₂+O₂+Ar // Combust. Flame. 2000. V. 123, N 3. P. 412-420.
- 11. Korobeinichev O. P., Bolshova T. A., Shvartsberg V. M., et al. Inhibition effect of TMP on CH₄/O₂/Ar and H₂/O₂/Ar flames // Halon Option Technical Working Conference. Albuquerque, 1999. P. 488-498.
- 12. Werner J. H. and Cool T. A. A kinetic model for decomposition of DMMP in a hydrogen/oxygen flame // Combust. Flame. 1999. V. 117. P. 78.
- MacDonald M. A., Jayawera T. M., Fisher E. M., Gouldin F. C. Inhibition of non-premixed flames by phosphorus-containing compounds // Combust. Flame. 1999. V. 116. P. 166 176.
- 14. Wainner R. T., McNesby K. L., Daniel R. G., et al. Experimental and mechanistic investigation of opposed-flow Propane/air flames by phosphorus-containing

compounds // Halon Options Technical Working Conference. Albuquerque, 2000. P. 141-153.

- 15. **Babushok V., Tsang W.** Influence of phosphorus-containing fire suppressants on flame propagation // Proc. of the Tliird Intern. Conf. on Fire Research and Engineering. Soc. of Fire Protection Engineers, Bethesda, MD, October 1999.
- 16. Glaude P. A., Curran H. J., Pitz W. J., and Westbrook C. K. Kinetic study of the combustion of phosphorus containing species // Paper presented at Fall Meeting of the Western States Section of the Combustion hist., Univ. of California, Irvine, Ca. Ocrober 25-26 1999. P. 1-15.
- 17. Grant K., Knutsen L., Riches J. The modification of a flame ionization detector to study the flame extinguishing properties of novel phosphorus compounds // Halon Options Technical Working Conference. Albuquerque, 1999. P. 444-452.
- 18. Дубинин В. В., Колесников Б. Я., Ксандопуло Г. И. О корректности зондового отбора проб в пламенах // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, №6. С. 920.
- 19. Коробейничев О. П., Терещенко А. Г., Емельянов И. Д. и др. К обоснованию зондового масс-спектрометрического метода исследования структуры пламен с узкими зонами горения // Физика горения и взрыва. 1985. Т. 21, № 5. С. 22-28.
- Linteris G. T., Truett G. T. Inhibition of premixed methane-air flames by fluoromethanes // Combust. Flame. 1996. V. 105. P. 15-27.
- Kee R. J., Grcar J. F., Smooke M. D., and Miller J. A. PREMIX // Sandia National Laboratories Report. 1990. N SAND85-8240.
- 22. Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A. CHEMKIN-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics // Sandia National Laboratories Report. 1989. N SAND89-8009B.
- 23. Bastin E., Delfau J.-L., Reuillon M., et al. Experimental and computational investigation of the structure of a sooting C_2H_2 - O_2 -Ar flame // Twenty-second Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1988. P. 313-322.
- 24. **Sanogo O.** Etude Experimentale et Modelixation de la Structure de Flammes: Applications a la Recherche de Substitute aux Halons: Theses de l''Univ. D'Orleans, 1993.

Поступила в редакцию 3/IV 2001 г.