

# Химия горения фосфорорганических соединений

О.П.Коробейничев, В.М.Шварцберг, А.Г.Шмаков

Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук  
630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3, факс (383)330–7350

В обзоре представлено современное состояние исследований в области горения фосфорорганических соединений (ФОС). Рассмотрены химические процессы, протекающие в пламенах при введении в них добавок ФОС, механизмы превращений ФОС, а также механизм влияния этих соединений на скорость горения, структуру, пределы распространения водородных и углеводородных пламен. Описаны основные результаты экспериментальных и теоретических исследований, а также моделирования химии горения водородных и углеводородных перемешанных и диффузионных пламен с добавками ФОС и без них. Проанализирован механизм промотирования и ингибирования пламен добавками ФОС. Оценены перспективы практического применения соединений фосфора как пламегасителей. Обсуждена токсичность ФОС и их влияние на окружающую среду.  
Библиография — 124 ссылки.

## Оглавление

I. Введение	1094
II. Методы и подходы к исследованию механизма горения фосфорорганических соединений	1095
III. Механизм деструкции фосфорорганических соединений в пламени	1097
IV. Механизм промотирования и ингибирования пламен $H_2/O_2$ добавками фосфорорганических соединений	1105
V. Исследование механизма ингибирования и гашения углеводородных пламен добавками фосфорорганических соединений	1108
VI. Токсичность фосфорорганических соединений и их влияние на окружающую среду	1118

## I. Введение

Химия соединений фосфора очень богата и разнообразна. Фосфор и его соединения широко распространены в природе — от минералов земной коры до живых организмов, для которых фосфор является одним из жизненно важных элементов.

Самые первые упоминания об исследовании процессов горения фосфора относятся к XVII в. В 1680 г. Бойль,<sup>1</sup>

**О.П.Коробейничев.** Доктор физико-математических наук, профессор НГУ, главный научный сотрудник ИХКиГ СО РАН.

Телефон: (383)333–2852, e-mail: korobein@kinetics.nsc.ru  
Область научных интересов: горение газовых и конденсированных систем, химия горения, структура пламени, молекулярно-пучковая масс-спектрометрия, ингибирование пламен, пожаротушение, кинетика и механизм реакций в пламенах, моделирование пламен.

**В.М.Шварцберг.** Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории кинетики процессов горения того же института. Телефон: (383)333–3346, e-mail: vshvarts@kinetics.nsc.ru

Область научных интересов: химия и кинетика процессов горения, структура пламени, механизм реакций в пламенах, ингибирование пламен, пожаротушение.

**А.Г.Шмаков.** Кандидат химических наук, заведующий той же лабораторией. Телефон: (383)333–3346, e-mail: shmakov@kinetics.nsc.ru  
Область научных интересов: горение газовых систем, химия горения, структура пламени, молекулярно-пучковая масс-спектрометрия, ингибирование пламен, пожаротушение, химия соединений азота в пламени, кинетика и механизм реакций в пламенах, моделирование пламен.

Дата поступления 4 апреля 2007 г.

сжигая фосфор на воздухе, получил белые пары, которые при охлаждении давали белый порошок. Действуя водой на этот порошок, он получил жидкость с кислотными свойствами. Позже было показано, что при сжигании фосфора или его соединений в пламени присутствует большое количество соединений фосфора. Так, предложенная в 1993 г. схема процесса горения фосфина включала около 20 разнообразных оксидов фосфора и фосфорных кислот.<sup>2</sup> Существование большого числа соединений фосфора в пламени свидетельствует о сложном химическом механизме превращений фосфора и его соединений.

Интерес к химии горения фосфорорганических соединений (ФОС) первоначально возник в связи с проблемой уничтожения запасов химического оружия (в первую очередь нервно-паралитических отравляющих веществ (ОВ)), представляющих серьезную опасность как для окружающей среды, так и для жизни людей. Сжигание ОВ в печах было положено в основу одной из перспективных технологий уничтожения запасов ОВ. Она была реализована в США на атолле Джонстон.<sup>3,4</sup> На том этапе исследователей в первую очередь интересовал вопрос о механизме деструкции сложных фосфорорганических молекул — имитаторов ОВ — в пламени.

Под термином «деструкция» понимается не термическое разложение вещества, а процесс его превращения в результате взаимодействия с другими компонентами пламени или в результате пиролиза. На примере диметилметилфосфоната (ДММФ,  $(CH_3O)_2(CH_3)PO$ ), триметилфосфата (ТМФ,  $(CH_3O)_3PO$ ) и диизопропилметилфосфоната (ДИМФ,  $(iso-C_3H_7O)_2(CH_3)PO$ ) были идентифицированы промежуточные и конечные продукты деструкции ФОС в пламени. На основе полученных данных предложены реакции радика-

лов Н и ОН с молекулами ФОС, оценены константы их скорости и разработан ряд кинетических механизмов горения ФОС. Позднее проявился интерес к ФОС как соединениям, способным замедлять (ингибировать) горение.

В течение многих лет в качестве пламегасителей использовались галогензамещенные углеводороды (хладоны), главным образом бромзамещенные, такие как  $\text{CF}_3\text{Br}$ . Однако после того как было установлено, что эти соединения разрушают озоновый слой Земли, производство экологически опасных хладонов в индустриально развитых странах было прекращено в соответствии с Монреальской конвенцией (1990 г.).<sup>5</sup> Экологически безопасные хладоны типа  $\text{CF}_3\text{H}$  и  $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$  обладали низкой по сравнению с бромсодержащими хладонами эффективностью гашения пламен, поэтому стали искать замену хладонам среди других классов соединений. Поиск привел к семейству ФОС, имеющему хорошие перспективы в качестве ингибиторов горения.<sup>6–8</sup>

Следует отметить, что ФОС не столько разбавляют пламена (теплофизический эффект гашения пламени), сколько изменяют концентрацию наиболее активных атомов и радикалов в пламени, в первую очередь Н, О и ОН (химический эффект гашения пламени добавками), оказывая сильное влияние на параметры горения уже при малой концентрации добавки (0.03% по объему).

Цель настоящего обзора — обобщение появившихся в последние десятилетия сведений о химии и механизме превращений ФОС в пламенах и нетермической плазме. В обзоре подробно рассмотрены механизмы промотирования, ингибирования и гашения пламен добавками ФОС. Проанализированы особенности процессов ингибирования пламен различных типов и найдены зависимости эффективности протекания этих процессов от условий их проведения (давления, типа горючего, его избытка или недостатка). Выявлены уникальные свойства ФОС (в частности, физико-химические и токсикологические), отличающие их от других ингибиторов, оценено влияние ФОС на озоновый слой атмосферы Земли. На основе всех доступных литературных данных оценены перспективы практического применения фосфорсодержащих ингибиторов.

## II. Методы и подходы к исследованию механизма горения фосфорорганических соединений

При исследовании химии горения фосфорорганических соединений использовались специальные экспериментальные и расчетные методы. Так как изучаемые процессы протекают в экстремальных условиях, то многие из этих методов по сути являются уникальными и зачастую недостаточно известными, поэтому ниже приводится их краткое описание.

### 1. Экспериментальные методы исследования механизма горения фосфорорганических соединений

#### а. Исследование химической структуры пламени методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии

Для понимания сущности химико-кинетических процессов, протекающих в пламенах, необходимо иметь информацию о составе газов в пламени и о распределении концентраций продуктов сгорания по зоне горения. Для идентификации веществ в пламенах и измерения их концентраций и профилей концентраций обычно используют метод зондового отбора, за которым следует масс-спектрометрический анализ<sup>9, 10</sup> или анализ при помощи оптической спектроскопии. Каждая из этих методик имеет свои преимущества, они неоднократно применялись в различных исследованиях пламен.

Некоторые частицы, обнаруживаемые в пламенах (атомы, свободные радикалы и ионы), слишком активны и нестабильны для того, чтобы их можно было отбирать и анализировать обычными методами, поэтому пробу в ионизационную камеру масс-спектрометра вводили в виде молекулярного пучка, молекулы в котором не соударяются ни друг с другом, ни со стенками вакуумных камер. Профилированное сопло зонда и большой перепад давлений способствуют эффективному замораживанию протекающих в пламени реакций, так что в анализирующее устройство поступает вполне достоверная проба.

Зондовая молекулярно-пучковая масс-спектрометрия (МПМС) в настоящее время является единственным методом, позволяющим регистрировать все присутствующие в пламени частицы (включая активные), измерять их концентрации и пространственное распределение, т.е. определять химическую структуру пламени.<sup>11</sup> Однако этот метод требует дополнительных мер для разделения веществ, имеющих сходные масс-спектры. Одной из таких мер является избирательная (или так называемая мягкая) ионизация частиц в отобранной пробе методом фотоионизации<sup>12, 13</sup> или электронного удара.<sup>14, 15</sup> Для этих целей в Институте химической кинетики и горения СО РАН была разработана установка с усовершенствованным ионным источником с небольшим разбросом электронов по энергиям ( $\pm 0.25$  эВ), соответствующим тепловому разбросу.

Мягкая ионизация позволяет проводить анализ при низких энергиях ионизации, близких к потенциалу ионизации атомов, радикалов и молекул и, таким образом, служит для уменьшения (или исключения) фрагментации молекулярных ионов при электронном ударе, что облегчает идентификацию веществ по их масс-спектрам.<sup>14, 15</sup> В табл. 1 приведены потенциалы ионизации и ионизирующие напряжения (энергии ионизации — ЭИ), использованные для измерений основных компонентов пламени с добавками ФОС — атомов, свободных радикалов и основных фосфорсодержащих соединений. Потенциалы ионизации таких соединений, как  $\text{PO}$ ,  $\text{PO}_2$ ,  $\text{НОРО}$ ,  $\text{НОРО}_2$  и  $(\text{НО})_3\text{PO}$ , определяли путем измерения кривых эффективности ионизации при прямом отборе проб из пламени с добавкой ФОС. Относительная погрешность измерения концентрации стабильных соединений в пламени с помощью этого метода составляет < 10%, а радикалов — < 30–50%. Возмущающее действие пробоотборника при зондировании пламени является важным фактором, влияющим на корректную интерпретацию получаемых экспериментальных данных. В последнее время опубликован ряд работ (см., например, работы<sup>16, 17</sup>), в которых экспериментально и расчетными методами исследовано возмущение пламени зондом. Полученные в этих работах результаты

Таблица 1. Потенциалы ионизации и энергии ионизирующих электронов основных компонентов пламени с добавками ФОС.

Соединение или частица	$m/z$	Потенциал ионизации, эВ	Энергия ионизирующих электронов в эксперименте, эВ
$\text{PO}$	47	$8.3 \pm 0.3$	12.8
$\text{PO}_2$	63	$11.0 \pm 0.5$	12.8
$\text{НОРО}$	64	$10.7 \pm 0.3$	12.8
$\text{НОРО}_2$	80	$12.4 \pm 0.2$	14.5
$(\text{НО})_3\text{PO}$	98	$11.5 \pm 0.5$	17.5
$(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{PO}$	124	$9.9 \pm 0.5$	20.0
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$	140	$9.9 \pm 0.5$	20.0
$\text{H}$	1	$13.3 \pm 0.5$	16.2
$\text{O}$	16	$13.6 \pm 0.2$	16.2
$\text{OH}$	17	$13.2 \pm 0.2$	16.2

позволяют обосновать эффективность использования для моделирования профилей концентраций веществ в пламени экспериментально измеренного профиля температуры.

#### б. Измерение температуры пламен с помощью термопар

Для измерения распределения температуры по зоне горения обычно используют микротермопары (Pt/(Pt + 10% Rh) и др.) различного диаметра. Для предотвращения каталитических процессов поверхность термопары покрывают  $\text{SiO}_2$  или керамикой.<sup>18</sup> Поправки на излучение оценивали по формуле Каскана<sup>19</sup> либо исключали, проводя измерения компенсационным методом.<sup>20</sup> Для получения согласия между профилями температуры и концентраций веществ по ширине зоны профили концентраций сдвигали относительно профиля температуры.<sup>21</sup> Ошибка измерения температуры обычно не превышала  $\pm 30$  К.

#### в. Методы измерения нормальной скорости распространения пламен

Существует несколько методов измерения нормальной скорости распространения фронта пламени в ламинарных предельно перемешанных смесях газов. Один из них основан на применении горелки Маха – Хебра,<sup>22</sup> позволяющей получать контур видимого изображения пламени в виде правильного конуса. Точность измерения скорости пламени этим методом составляет  $\pm 5\%$ . Данный метод измерения скорости распространения пламен очень удобен из-за его простоты и доступности, но он считается наименее точным.

Более точным является метод нулевого потока тепла в горелку,<sup>23, 24</sup> который получил широкое распространение в последнее время. В этом методе используется плоская горелка, состоящая из медного диска с равномерно расположенными отверстиями, боковая поверхность которого охлаждается проточной водой. Для измерения радиального распределения температуры по поверхности горелки в ее отверстия впаивают термопары на различных расстояниях от центра горелки. Когда температура распределяется по поверхности диска горелки равномерно, тепловой поток из пламени в горелку отсутствует, пламя находится в условиях, близких к адиабатическим. Это означает, что скорость потока горючей смеси равна скорости свободного распространения пламени.

Следует упомянуть также метод измерения нормальной скорости распространения пламени с помощью бомбы постоянного объема.<sup>25</sup> Для этого метода требуется специальная камера высокого давления, так как при воспламенении горючей смеси давление в замкнутом объеме значительно увеличивается.

#### г. Методы определения минимальных гасящих концентраций пламегасителей

Минимальной гасящей концентрацией (МГК) называется такая концентрация вещества в пламени, при достижении которой наступает гашение пламени. Это важная характеристика, так как она позволяет оценить перспективы применения данного соединения в качестве пламегасителя. Стандартным методом определения МГК пламегасителей<sup>26, 27</sup> является метод чашечной горелки. Он заключается в гашении диффузионного метано- или *n*-гептано-воздушного пламени путем введения паров пламегасителя в поток воздуха.<sup>27</sup> При исследовании малолетучего (жидкого) соединения последнее вводят в поток воздуха с помощью форсунки. Воздух подогревается для увеличения скорости испарения аэрозоля жид-

кого соединения. Другим, альтернативным методом определения МГК является метод «цилиндра», описанный в работах<sup>28, 29</sup>. Если в методе чашечной горелки реализуется сценарий гашения локального источника возгорания потоком воздуха с примесью пламегасителей, то в методе «цилиндра» реализуется сценарий гашения пожара в закрытом помещении.

Еще один метод — метод огневой камеры — используется для определения МГК пламегасителей в условиях, близких к естественным. Для таких измерений требуется большое количество пламегасителя, поэтому данный метод не подходит для скрининговых исследований.

Для изучения эффективности гашения турбулентного<sup>†</sup> пламени при кратковременной подаче пламегасителя разработана специальная установка.<sup>30</sup> С помощью данной установки изучена зависимость МГК от времени подачи пламегасителя и объемного расхода горючего. Для исследования гашения турбулентного пламени жидкими ФОС с низкой летучестью была изготовлена установка,<sup>31</sup> аналогичная описанной в работе<sup>30</sup>. Обе установки имитируют гашение пожара авиационного двигателя. Для подачи жидких пламегасителей использовался генератор высокодисперсного аэрозоля (размер частиц  $< 1$  мкм) оригинальной конструкции.<sup>31</sup>

## 2. Численное моделирование и квантово-химические расчеты

### а. Программные средства моделирования

Для изучения химии горения ФОС широко применяется метод численного моделирования, который позволяет рассчитать скорость распространения, а также химическую и тепловую структуру многокомпонентных ламинарных и диффузионных пламен. В модельных расчетах использовались термохимические и транспортные характеристики компонентов пламени, детальный химический механизм процесса горения в виде набора элементарных стадий с указанием констант скоростей для каждой стадии. Для проведения таких расчетов применялись программные пакеты PREMIX и CHEMKIN.<sup>32, 33</sup> Программа PREMIX обеспечивает расчет (для одномерного случая) скорости распространения пламени, профилей температуры и концентраций компонентов в свободно распространяющемся или стабилизированном на плоской горелке пламени. Программа CHEMKIN-II и ее более новые версии CHEMKIN-III и CHEMKIN-IV выбирают нужные термохимические, кинетические и транспортные характеристики компонентов пламени из содержащихся в программном пакете баз данных. В основе всех расчетов лежит решение уравнения сохранения энергии с учетом диффузии.

Можно использовать также программу HCT (Hydrodynamics, Chemistry and Transport),<sup>34</sup> разработанную в Ливерморской национальной лаборатории им. Лоренса (США), и программу OPPDIF,<sup>35</sup> являющуюся частью программного пакета CHEMKIN. Последняя применялась для расчета профилей температуры и концентраций компонентов, радиальной и аксиальной составляющих скоростей потоков вдоль оси горелки в диффузионном пламени, стабилизированном на встречных потоках горючего и окислителя (горелка Поттера<sup>36, 37</sup>).

<sup>†</sup> Очаг турбулентного пламени над бассейном с жидким горючим наиболее труден для гашения, особенно если бассейн находится за клиновидным препятствием.

## б. Кинетические механизмы

Хотя кинетические модели горения водорода и углеводородов имеют косвенное отношение к химии горения ФОС, тем не менее результаты моделирования структуры или скорости распространения пламен с добавками ФОС сильно зависят от выбора механизма окисления водорода и углеводородов. В этой связи мы сочли необходимым привести краткие сведения общего характера о наиболее распространенных механизмах горения этих соединений.

Константы скоростей реакций, описывающих процесс горения водорода, можно найти в работах<sup>38–40</sup>. Реакция горения  $H_2$  была детально изучена Диксоном-Льюисом и соавт.,<sup>41</sup> Цангом и Хэмпсоном,<sup>42</sup> а также Йетгером и соавт.<sup>43</sup> Кинетическая схема процесса горения водорода, включающая 40 наиболее важных элементарных стадий с участием 8 различных частиц, описана в работе<sup>44</sup>. Несмотря на изученность этого процесса, в литературе имеется значительное число моделей, которые существенно отличаются друг от друга как набором реакций, так и значением констант скоростей этих реакций. Наиболее современная модель окисления водорода при атмосферном давлении была разработана в 2004 г.<sup>45</sup>

Для моделирования углеводородных пламен можно использовать механизм GRI-Mech,<sup>46</sup> описывающий горение природного газа в присутствии азота. Одна из версий этого механизма, а именно версия GRI-Mech 3.0, содержит 325 реакций с участием 53 компонентов (включая аргон). Другой механизм — механизм Коннова<sup>47</sup> — включает 1207 реакций с участием 127 компонентов. С его помощью описывают горение углеводородов ( $\leq C_3$ ) и их производных. Последний механизм был с успехом применен для расчета скорости свободного распространения пропано-воздушных пламен.<sup>47</sup> Полученные данные хорошо согласуются с экспериментальными.<sup>48, 49</sup> Кинетический механизм горения пропана, предложенный в работе<sup>50</sup> и модернизированный в работе<sup>51</sup>, был использован для описания структуры пропано-кислородных пламен с добавками ФОС, стабилизированных на плоской горелке,<sup>52</sup> и для расчета скорости распространения пропано-воздушных пламен.<sup>53</sup> Механизм состоит из 469 стадий, в которых участвуют 77 компонентов.

## в. Квантово-химические расчеты

Термохимия фосфорсодержащих веществ до недавнего времени была мало изучена. Лишь в последнее время эта область химии ФОС получила развитие благодаря квантово-химическим расчетам,<sup>54–56</sup> точность которых сильно возросла. Это особенно важно, так как оксиды фосфора недоступны в виде реактивов из-за их нестабильности. В табл. 2 приведены энтальпии образования  $PO$ ,  $PO_2$ ,  $PO_3$ ,  $НОРО$ ,  $НОРО_2$ ,  $(НО)_2РО$ ,  $НРО$ ,  $НРО_2$ ,  $P_2O_3$ ,  $P_2O_4$  и  $P_2O_5$ (газ). Рассчитывались не только термохимические параметры ФОС (энтальпия, энтропия), но и константы скоростей некоторых ключевых реакций фосфорсодержащих частиц с атомами (H, O, C, N) и радикалами.<sup>52, 53</sup>

Эти расчеты, как будет показано ниже, позволили уточнить разработанные ранее кинетические механизмы и получить лучшее согласие экспериментальных данных с результатами моделирования скорости распространения и химической структуры пламени.

Большой вклад в развитие механизма горения ФОС и разработку кинетической модели процесса внесли теоретические работы, выполненные в Ливерморской национальной лаборатории им. Лоренса (США). Предложенная в этой лаборатории модель горения ФОС основывалась на квантово-химических расчетах термохимических свойств фосфорсодержащих молекул и переходных состояний, а также

Таблица 2. Энтальпии образования ( $\Delta H_f^\circ$ , кДж·моль<sup>-1</sup>) фосфорсодержащих соединений, рассчитанные различными методами.

Соединение	ВАС-МР4 (см. <sup>54</sup> )	CBS (см. <sup>56</sup> )	ВАС-G2 (см. <sup>52</sup> )	G3X2 (см. <sup>55</sup> )
PO	-12.6	-33	-37	-38
PO <sub>2</sub>	-283	-294.9	-298	-291
PO <sub>3</sub>	-430	-450	-450	
НОРО	-452	-470	-468	-470
НОРО <sub>2</sub>	-690	-717	-719	-713
(НО) <sub>2</sub> РО	-647		-661	-664
НРО	-75	-95	-96	
НРО <sub>2</sub>	-406		-425	
P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-616		-658	
P <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-855		-908	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-1072		-1135	

констант скоростей реакций. Такой подход является более обоснованным с кинетической точки зрения по сравнению с простым варьированием констант скоростей, как это делалось на первых этапах исследований. Были рассчитаны термохимические данные (энтальпия, энтропия и теплоемкость) для 25 соединений пятивалентного фосфора, в которых атом фосфора соединен с атомами водорода, углерода, азота или серы.

## 3. Комплексный подход к установлению механизма горения фосфорорганических соединений

Одним из эффективных подходов к изучению химии горения ФОС является сопоставление данных экспериментов и моделирования. При этом чем большее число характеристик горения (скорость распространения и химическая структура пламени, пределы его распространения, минимальные гасящие концентрации и др.) сравнивается, тем более тщательной будет проверка предложенной кинетической модели и тем более достоверной будет модель. Проблема многих (практически всех) кинетических механизмов состоит в том, что их достоверность проверена на ограниченном числе данных.

Следует отметить, что механизм горения зависит от стехиометрического состава горючей смеси. В пламенах, богатых горючим, процессы усложняются за счет образования тяжелых углеводородов — предшественников сажи. Такие пламена, как правило, труднее исследовать, а общие модели горения углеводородов зачастую плохо предсказывают характеристики этих пламен.

Наиболее обстоятельной проверкой любого механизма является сопоставление рассчитанной и измеренной структур пламени и, в первую очередь, сравнение профилей концентраций атомов, радикалов и других нестабильных частиц. Именно такой подход использовался при изучении химии горения ФОС и особенно при изучении механизма ингибирования углеводородных пламен добавками ТМФ.

## III. Механизм деструкции фосфорорганических соединений в пламени

В первой работе<sup>57</sup> 1994 г., посвященной изучению превращений ФОС в пламенах методом МПМС с мягкой ионизацией, были измерены масс-спектры проб, отобранных из пламени, и профили интенсивностей пиков ионов с  $m/z$ , соответствующими исходным веществам, промежуточным и конечным продуктам горения ТМФ и трибутилфосфата (ТБФ) в водородно-кислородном пламени при давлении 80 Торр. При измерении профилей концентраций ТМФ и ТБФ в пламени было показано, что ФОС в водородно-кислородном пламени при низком давлении расходуется быстрее основных компо-

нентов пламени ( $H_2$  и  $O_2$ ). В последующих работах были проведены систематические исследования механизма деструкции ДММФ, ТМФ, ДИМФ и некоторых других ФОС.

### 1. Механизм деструкции диметилметилфосфоната

При изучении структуры водородно-кислородного пламени с добавкой ДММФ при 47 и 76 Торр обнаружены ключевые промежуточные продукты деструкции ДММФ с массами 110 и 94, идентифицированные как метилметилфосфонат и метилфосфоновая кислота соответственно, а также конечные фосфорсодержащие продукты горения ДММФ с  $m/z$  47 (PO), 63 ( $PO_2$ ), 64 (НОРО) и 80 (НОРО<sub>2</sub>).<sup>14, 58, 59</sup>

#### а. Профили интенсивностей пиков масс исходного диметилметилфосфоната, а также промежуточных и конечных продуктов его деструкции

С целью анализа возможных промежуточных продуктов деструкции ДММФ регистрировали масс-спектры проб, взятых из пламени  $H_2/O_2/Ar$  ( $P = 47$  Торр) с добавкой 0.2 об.% ДММФ. Пробы пламени отбирали на расстояниях  $\leq 4$  мм от горелки (в пределах зоны деструкции ДММФ в пламени).<sup>14</sup> В масс-спектрах проб были обнаружены пики ионов с  $m/z$  79, 80, 81, 93, 94, 95, 96, 98, 109, 110. Для исключения вкладов в указанные пики осколочных ионов, образующихся при ионизации молекулы ДММФ, использовали масс-спектр ДММФ в потоке аргона. Следует отметить, что в полученном таким образом масс-спектре ДММФ пики ионов с  $m/z$  110 и 80 отсутствуют.

На рис. 1 представлены профили интенсивностей пиков исходного ДММФ с  $m/z$  124 и ионов с  $m/z$  110, 94, 80 (за вычетом вкладов пиков осколочных ионов) в зависимости от расстояния ( $l$ ) от поверхности горелки до зонда при  $P = 43$  Торр и ЭИ = 12.1 эВ. Профили интенсивностей пиков ионов с  $m/z$  110, 94 и 80 проходят через максимумы, причем максимумы интенсивностей пиков ионов с  $m/z$  110 и 80 находятся на расстоянии 1.5 мм от горелки, а максимум интенсивности пика иона с  $m/z$  94 расположен на расстоянии 2.5 мм от нее. На рис. 2 представлены профили интенсивностей пиков ДММФ и ионов с  $m/z$  95, 96, 98, 110 (за вычетом

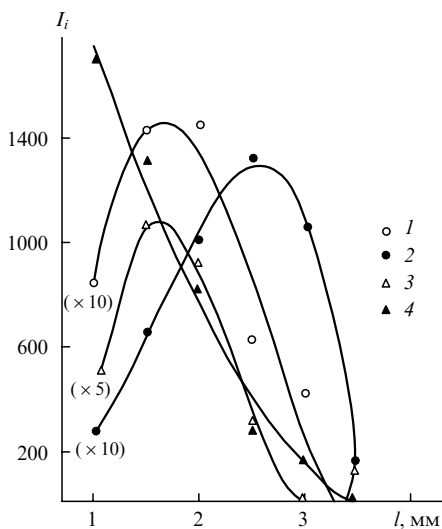


Рис. 1. Профили интенсивностей пиков ионов с  $m/z$  80 (кривая 1), 94 (2), 110 (3) и 124 (4) в пламени  $H_2/O_2/Ar$  с добавкой 0.2 об.% ДММФ при  $P = 43$  Торр и ЭИ = 12.1 эВ.<sup>14</sup>

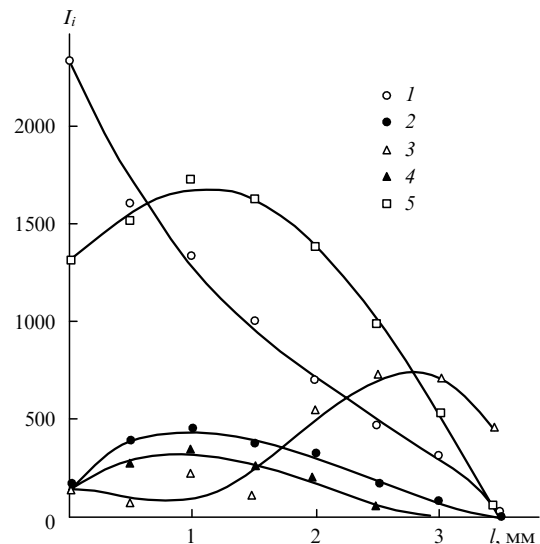


Рис. 2. Профили интенсивностей пиков исходного ДММФ (кривая 1) и ионов с  $m/z$  110 (кривая 2) 98 (3), 96 (4) и 95 (5) в пламени  $H_2/O_2/Ar$  с добавкой 0.2 об.% ДММФ при  $P = 47$  Торр и ЭИ = 20 эВ.<sup>14</sup>

малых вкладов пиков осколочных ионов) в зависимости от расстояния  $l$  при  $P = 47$  Торр и ЭИ = 20 эВ. Наличие максимумов на кривых интенсивностей пиков ионов с  $m/z$  80, 94, 95, 96, 98, 110 свидетельствует о том, что эти пики могут соответствовать промежуточным веществам.

Существуют два промежуточных вещества с массой 110: диметилфосфонат ( $HPO(OCH_3)_2$ ) и метилметилфосфонат ( $HOPO(OCH_3)(CH_3)$ ). Оба соединения при электронном ударе дают частицы с массами 95 и 80,<sup>60</sup> поэтому пики ионов с  $m/z$  95 и 80 соответствуют промежуточным осколочным веществам (предположительно продуктам распада метилметилфосфоната<sup>14</sup>). Пик с  $m/z$  96 отвечает метилфосфоновой кислоте ( $(HO)_2PO(CH_3)$ ). Интенсивность пика иона с  $m/z$  81 примерно в два раза выше интенсивности пика иона с  $m/z$  98, а ход кривой интенсивности пика иона с  $m/z$  81 полностью повторяет поведение пика иона с  $m/z$  98. Можно предположить, что ион с массой 81 является осколочным ионом соединения с массой 98 (последнее соединение было идентифицировано как ортофосфорная кислота). Ион с массой 94 был идентифицирован как молекулярный ион  $PO_2(OCH_3)$ . Пики ионов с  $m/z$  79, 93 и 109 соответствуют осколочным ионам, образующимся при бомбардировке электронами ДММФ. В масс-спектрах проб, отобранных из пламени, были также зарегистрированы пики, отвечающие частицам с  $m/z$  28 (CO), 44 ( $CO_2$ ), 47 (PO), 63 ( $PO_2$ ) и 64 (НОРО).

Профили интенсивностей пиков ионов с  $m/z$  47, 63, 64, 80, 98, зарегистрированных в пламени с добавкой 0.2 об.% ДММФ при  $P = 47$  Торр, представлены на рис. 3. Пик иона с массой 80 имеет максимум на расстоянии  $\sim 1$  мм от поверхности горелки. Обнаружено, что на разных расстояниях от поверхности горелки вклад в пик иона с массой 80 дают разные вещества. Так, анализ кривой эффективности ионизации ДММФ показал, что пик иона с массой 80, зарегистрированный в пламени на расстоянии 1 мм от поверхности горелки, имеет потенциал появления  $AP = 11.5 \pm 0.3$  эВ, в то время как пик иона с той же массой, обнаруженный на расстоянии 7–10 мм, характеризуется  $AP = 13.5 \pm 0.5$  эВ. Из анализа масс-спектров<sup>60</sup> предполагаемого промежуточного продукта — метилметилфосфоната,

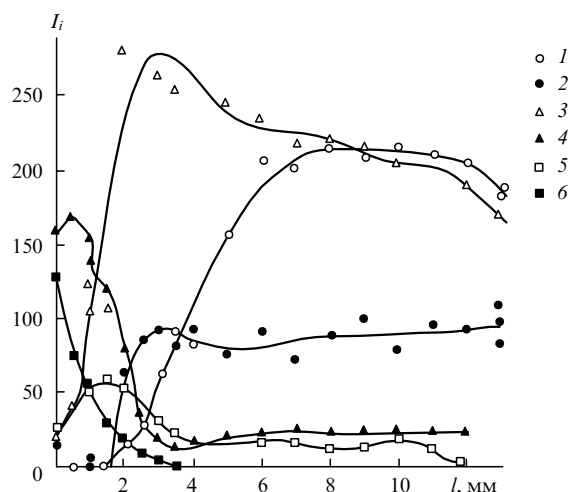
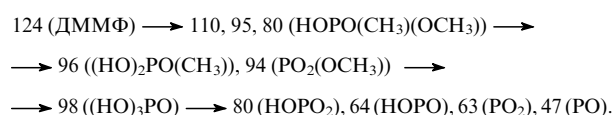


Рис. 3. Профили интенсивностей пиков ионов с  $m/z$  47 (PO, кривая 1), 63 (PO<sub>2</sub>, кривая 2), 64 (НОРО, кривая 3), 80 (кривая 4), 98 ((НО)<sub>3</sub>РО, кривая 5) и 124 (ДММФ, кривая 6) в пламени Н<sub>2</sub>/О<sub>2</sub>/Аг с добавкой 0.2 об.% ДММФ при  $P = 47$  Торр и ЭИ = 13.4 эВ.<sup>14</sup>

имеющего массу 110, — следует, что при электронном ударе он распадается с образованием иона с массой 80. Следовательно, на расстояниях до 3 мм (где ион с массой 110 зарегистрирован в качестве промежуточного продукта) основной вклад в интенсивность пика, соответствующего иону с  $m/z$  80, дает осколочный ион метилметилфосфоната. На расстояниях  $l > 3-4$  мм от поверхности горелки (т.е. в конечных продуктах деструкции ДММФ) в пламени появляется молекулярный ион НОРО<sub>2</sub> с такой же массой.

Из анализа профилей концентраций промежуточных веществ, зарегистрированных в пламени Н<sub>2</sub>/О<sub>2</sub>/Аг с добавкой 0.2 об.% ДММФ, можно предложить следующую последовательность превращений ДММФ в пламени (в скобках указаны возможные соединения, отвечающие этим массам):



Для объяснения полученных экспериментальных данных проведен анализ возможных путей разложения ДММФ (а позднее и ТМФ) в пламени Н<sub>2</sub>/О<sub>2</sub>/Аг. Рассматривались следующие типы реакций:

- 1) мономолекулярный распад и четырехцентровые реакции;
- 2) бимолекулярные реакции отрыва Н, СН<sub>3</sub> и ОСН<sub>3</sub> от молекулы ДММФ радикалами Н, О, ОН и реакции замещения алкильных и алкоксильных групп;
- 3) би- и тримолекулярные реакции рекомбинации.

Для расчета энтальпий реакций были использованы энтальпии образования ряда ФОС, оцененные Мелиусом.<sup>‡</sup> На основании этих данных был предложен<sup>58</sup> детальный кинетический механизм деструкции ДММФ в пламени. В дальнейшем этот механизм был усовершенствован (в него были включены также реакции из механизма, предложенного Тваровски<sup>61-63</sup>).

## б. Механизм Тваровски

Важный шаг в понимании механизма влияния ФОС на пламени был сделан после того, как была исследована возможность их применения для повышения эффективности прямооточного реактивного двигателя, в котором в качестве топлива используется водород. Оказалось, что при горении водорода на больших высотах, а следовательно, при низких давлениях, в камере сгорания в больших сверхравновесных концентрациях образуются радикалы Н и ОН. Эти радикалы не успевают рекомбинировать в камере сгорания и выносятся в атмосферу, что приводит к потере мощности двигателя. Для увеличения полноты сгорания было предложено добавлять в топливо фосфин, который обеспечивал дополнительный кинетический канал рекомбинации радикалов Н и ОН с образованием воды. Тваровски<sup>2, 61-63</sup> провел серию исследований по изучению влияния добавки фосфина в пламя на скорость рекомбинации радикалов Н и ОН. Измеряя методом лазерной индуцированной флуоресценции изменение концентрации радикалов ОН, образующихся при сгорании диффузионного водородно-кислородного пламени в присутствии паров фосфина, Тваровски<sup>2</sup> предположил, что соединениями, катализирующими рекомбинацию радикалов ОН, являются оксиды фосфора и фосфорные кислоты: РО, РО<sub>2</sub>, НОРО и НОРО<sub>2</sub>. Им был предложен механизм каталитической рекомбинации радикалов Н и ОН с участием этих соединений фосфора, который он дополнил в последующих своих работах<sup>61-63</sup> новыми реакциями с модифицированными константами скоростей.

## в. Анализ механизма деструкции

Целью работы<sup>14</sup> являлось определение общего механизма превращений ФОС в пламени. Было показано, что деструкция ФОС происходит путем замещения СН<sub>3</sub>- и СН<sub>3</sub>О-групп на радикалы Н и ОН. Был также идентифицирован полный спектр конечных фосфорсодержащих продуктов горения ФОС. Полученные данные послужили предпосылкой для разработки других моделей деструкции ФОС в пламенах на основе детальной кинетики и проведения расчетов структуры и скорости распространения пламен с добавками ФОС.

Существенный вклад в изучение химии и механизма деструкции ФОС в пламенах внесли Вернер и Кул,<sup>13</sup> исследовавшие химическую структуру богатого водородно-кислородного пламени с добавкой 0.1 об.% ДММФ.<sup>§</sup> На основе полученных данных ими была создана кинетическая модель распада ДММФ в пламенах. С помощью МПМС с мягкой ионизацией УФ-излучением авторы идентифицировали ряд промежуточных продуктов распада ДММФ в пламени, таких как (СН<sub>3</sub>)РО<sub>2</sub> (78), (СН<sub>3</sub>О)РО (78), (СН<sub>3</sub>)(СН<sub>3</sub>О)(ОСН<sub>2</sub>)РО (123), (НО)<sub>2</sub>РО(СН<sub>3</sub>) (94) и НОРО(СН<sub>3</sub>)(ОСН<sub>3</sub>) (110) (в скобках приведены молекулярные массы продуктов распада). В работе<sup>13</sup> было подтверждено экспериментально, что деструкция протекает в результате взаимодействия молекул ДММФ с радикалами Н и ОН (в основном происходит замена алкильных и алкоксильных заместителей на группы ОН).

Вернер и Кул<sup>13</sup> рассчитали также константу скорости термического распада ДММФ. По их данным энергия активации реакции ДММФ с ОН равняется 365 кДж·моль<sup>-1</sup>, что указывает на пренебрежимо малую роль процесса пиролиза ДММФ при его горении. На основании собственных экспе-

‡ Частное сообщение (1996, Ливерморская национальная лаборатория им. Лоренца, США).

§ Этими же авторами опубликовано специальное исследование по определению потенциалов ионизации соединений (СН<sub>3</sub>)РО<sub>2</sub> и (СН<sub>3</sub>О)РО<sub>2</sub>.<sup>12</sup>

риментальных данных,<sup>13</sup> а также на основании ранее полученных данных<sup>14</sup> и результатов квантово-химических расчетов Мелиуса, Вернер и Кул<sup>13</sup> предложили первый детальный механизм деструкции ДММФ в пламени. С использованием этого механизма было проведено моделирование структуры пламени, и полученные результаты сопоставлены с экспериментом. К сожалению, авторы не измерили концентрации конечных и промежуточных фосфорсодержащих продуктов горения (в том числе стабильных), поэтому профили интенсивностей концентраций по зоне горения были приравнены (в максимуме) к максимальным концентрациям этих веществ, рассчитанным методом моделирования. Это несколько снижает значимость исследования<sup>13</sup>, так как отсутствие количественных экспериментальных данных не позволило авторам проверить, насколько правильно разработанная ими модель предсказывает распределение концентраций продуктов горения по зоне пламени.

Данные о присутствии в пламенах с добавкой ДММФ перечисленных выше соединений были использованы рядом авторов при создании собственных моделей деструкции ДММФ в пламени и при проведении расчетов химической структуры и скорости свободного распространения пламени с добавкой ДММФ (см., например, работы<sup>64,65</sup>).

Следующим шагом на пути к пониманию химии горения ФОС стало количественное измерение концентраций продуктов горения.<sup>66</sup> Это позволило проверить предлагаемые механизмы деструкции ФОС путем сопоставления данных моделирования с экспериментальными данными по структуре пламени, что дало возможность усовершенствовать механизмы. Поскольку прямая калибровка МПМС-установки, используемой при изучении превращения ФОС в пламенах, по РО, РО<sub>2</sub>, НОРО и НОРО<sub>2</sub> невозможна из-за нестабильности и, следовательно, недоступности этих соединений, то их калибровочные коэффициенты были определены из условий сохранения материального баланса по фосфору в пламени. Исключением можно считать метафосфорную кислоту НОРО<sub>2</sub>, существующую в виде кристаллов состава (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>, где x:y ≈ 1:1. Однако чрезвычайно низкое давление насыщенного пара этого соединения делает невозможной прямую калибровку установки по этому соединению.

Для определения калибровочных коэффициентов оксидов фосфора и фосфорных кислот были измерены интенсивности

пиков ионов с *m/z* 40 (Ag), 47 (PO), 63 (PO<sub>2</sub>), 64 (НОРО) и 80 (НОРО<sub>2</sub>) — конечных продуктов горения ДММФ и ТМФ в водородно-кислородных пламенах различного состава. Введение в систему уравнений баланса по фосфору заведомо большего числа уравнений, чем количество неизвестных (система уравнений была переопределена), за счет большого числа измерений интенсивностей пиков масс в пламенах разного состава позволило увеличить точность расчетов. Рассчитанные калибровочные коэффициенты позволили определить профили концентраций соединений РО, РО<sub>2</sub>, НОРО и НОРО<sub>2</sub> в водородно-кислородном пламени с добавкой ФОС.

При моделировании структуры стабилизированных на горелке пламен в качестве входных данных использовались профили температуры, измеренные термопарой, спай которой был расположен вблизи отверстия зонда. Моделирование структуры пламени Н<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ag в присутствии ДММФ<sup>58</sup> с использованием механизма Тваровски<sup>2</sup> показало, что при значениях констант скоростей реакций, рекомендованных Тваровски, модель неправильно предсказывает концентрации данных компонентов. Анализ чувствительности констант скоростей реакций, входящих в кинетический механизм Тваровски (табл. 3), к концентрациям оксидов фосфора и фосфорных кислот показал, что для получения соответствия между результатами моделирования и измерений необходимо увеличить константы скоростей тримолекулярных реакций 3, 5, 10, 13 и одновременно уменьшить константы скоростей бимолекулярных реакций 2, 4, 7, 8, 9, 11, 12, 14. Такие изменения констант скоростей привели к увеличению рассчитанной концентрации НОРО<sub>2</sub> и уменьшению концентрации РО. В результате этих изменений отношение концентраций [НОРО]/[РО<sub>2</sub>] также приблизилось к экспериментально найденному значению.

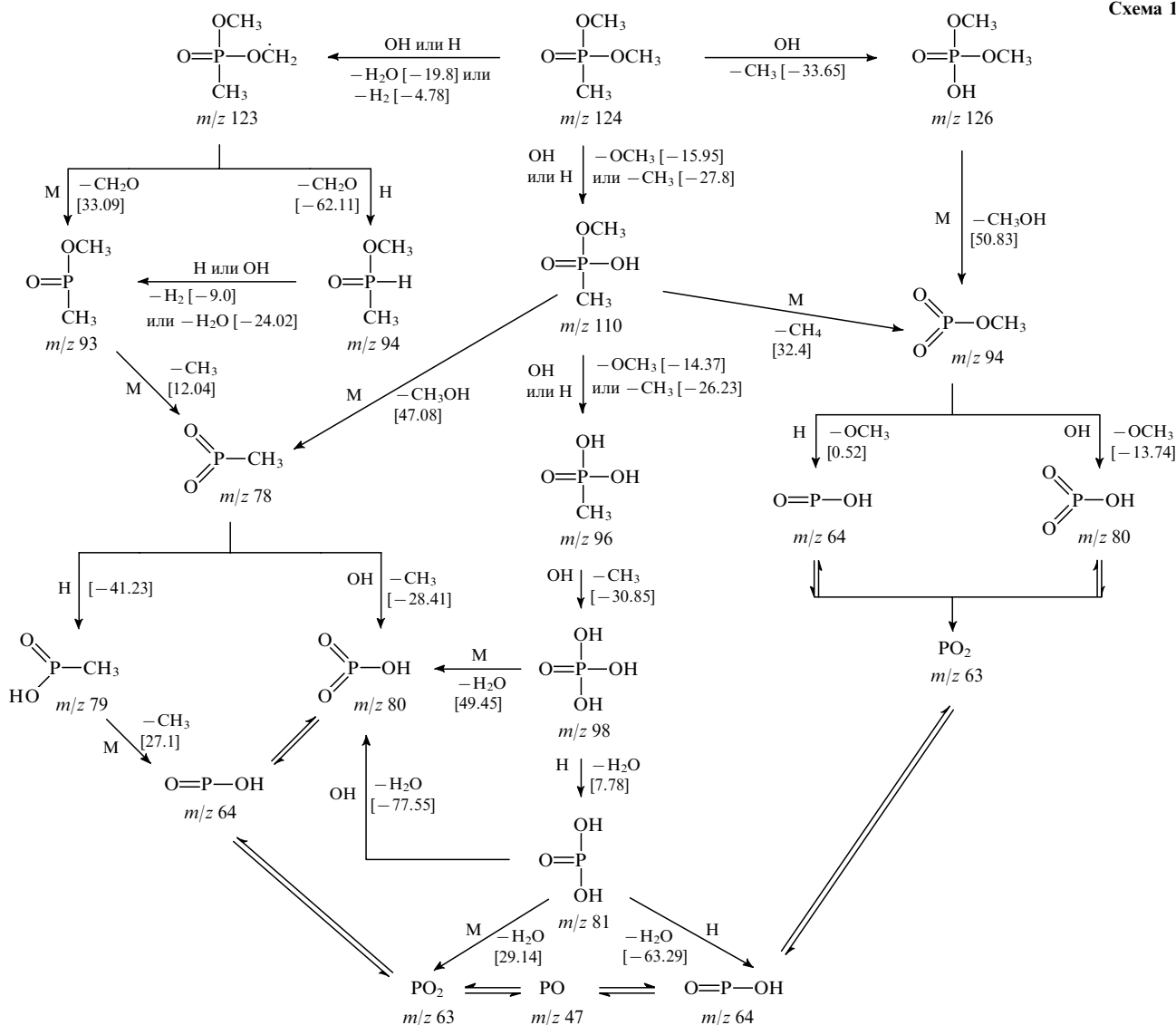
Ранее авторы работ<sup>13,14</sup> предлагали включить в механизм деструкции ДММФ несколько первичных стадий, приводящих к образованию соединений НОРО(CH<sub>3</sub>)(ОСН<sub>3</sub>) (*m/z* 110), НОРО(ОСН<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (126), НОР(CH<sub>3</sub>)(ОСН<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (125), РО(CH<sub>3</sub>)(ОСН<sub>3</sub>)(ОСН<sub>2</sub>) (123). В рассматриваемой работе<sup>58</sup> реакции с участием НОР(CH<sub>3</sub>)(ОСН<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (*m/z* 125) не были включены в окончательную модель деструкции ДММФ, так как анализ чувствительности скорости распада ДММФ выявил пренебрежимо малое влияние этих стадий на кинетику распада ДММФ. Кроме того, проведенные изме-

**Таблица 3.** Реакции, входящие в механизм Тваровски,<sup>2</sup> а также измеренные в работе<sup>58</sup> значения параметров *A*, *n* и *E* в уравнении  $k = AT^n \exp(-E/RT)$ .

Номер реакции	Реакция	<i>A</i> (по данным работы <sup>2</sup> ) <sup>a</sup>	<i>A</i> (по данным работы <sup>58</sup> ) <sup>a</sup>	<i>n</i>	<i>E</i> , кДж·моль <sup>-1</sup>
1	ОН + РО + М = НОРО + М	1.19 · 10 <sup>20</sup>	1.19 · 10 <sup>20</sup>	-1.8	5.81
2	Н + НОРО = Н <sub>2</sub> O + РО	3.16 · 10 <sup>13</sup>	6.32 · 10 <sup>11</sup>	0	49.87
3	ОН + РО <sub>2</sub> + М = НОРО <sub>2</sub> + М	1.60 · 10 <sup>24</sup>	1.60 · 10 <sup>25</sup>	-2.3	1.19
4	Н + НОРО <sub>2</sub> = Н <sub>2</sub> O + РО <sub>2</sub>	3.16 · 10 <sup>13</sup>	6.32 · 10 <sup>11</sup>	0	49.87
5	Н + РО <sub>2</sub> + М = НОРО + М	9.73 · 10 <sup>23</sup>	9.73 · 10 <sup>24</sup>	-2.0	2.7
6	ОН + НОРО = Н <sub>2</sub> O + РО <sub>2</sub>	3.16 · 10 <sup>11</sup>	3.16 · 10 <sup>11</sup>	0	0
7	Н + НОРО = Н <sub>2</sub> + РО <sub>2</sub>	3.16 · 10 <sup>13</sup>	7.90 · 10 <sup>11</sup>	0	0.18
8	О + НОРО = ОН + РО <sub>2</sub>	3.16 · 10 <sup>13</sup>	1.58 · 10 <sup>12</sup>	0	0
9	ОН + РО = Н + РО <sub>2</sub>	3.16 · 10 <sup>11</sup>	6.32 · 10 <sup>10</sup>	0	2.49
10	О + РО + М = РО <sub>2</sub> + М	2.36 · 10 <sup>23</sup>	2.36 · 10 <sup>24</sup>	-2.1	1.62
11	O <sub>2</sub> + РО = О + РО <sub>2</sub>	3.16 · 10 <sup>11</sup>	3.16 · 10 <sup>10</sup>	0	23.91
12	ОН + НОРО = Н + НОРО <sub>2</sub>	3.16 · 10 <sup>11</sup>	6.32 · 10 <sup>10</sup>	0	40.63
13	О + НОРО + М = НОРО <sub>2</sub> + М	1.59 · 10 <sup>24</sup>	7.95 · 10 <sup>24</sup>	-2.1	4.16
14	О + НОРО <sub>2</sub> = О <sub>2</sub> + НОРО	3.16 · 10 <sup>13</sup>	6.23 · 10 <sup>11</sup>	0	34.43
15	РО + НОРО <sub>2</sub> = РО <sub>2</sub> + НОРО	3.16 · 10 <sup>11</sup>	3.16 · 10 <sup>11</sup>	0	40.71

<sup>a</sup> Размерность предэкспоненциального множителя *A* в уравнении для константы скорости мономолекулярной реакции — с<sup>-1</sup>, бимолекулярной — см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, тримолекулярной — см<sup>6</sup>·моль<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>.

Схема 1



рения показали, что в пламени в значительных количествах присутствует только  $\text{НОРО}(\text{CH}_3)(\text{ОСН}_3)$ , а соединения  $\text{НОРО}(\text{ОСН}_3)_2$  и  $\text{РО}(\text{CH}_3)(\text{ОСН}_3)(\text{ОСН}_2)$  вообще не были обнаружены. На этом основании авторы работы<sup>58</sup> предложили следующий путь деструкции ДММФ в пламени:



В пользу предположения о том, что при взаимодействии ДММФ с гидроксидом предпочтительно образуется метилметилфосфонат, а не диметилфосфат, свидетельствует то, что энергия связи  $\text{C}-\text{O}$  меньше энергии связи  $\text{C}-\text{P}$ . Механизм деструкции ДММФ, предложенный авторами работы<sup>58</sup>, приведен на схеме 1 (в квадратных скобках приведены энтальпии соответствующих реакций).

Предложенный механизм деструкции ДММФ в пламени был использован для расчета структуры пламени с добавкой

0.2 об.% ДММФ, и полученные данные были сопоставлены с результатами измерений. Практически по всем компонентам пламени наблюдалось удовлетворительное согласие. В работе<sup>58</sup> приведены концентрационные профили следующих промежуточных продуктов деструкции ДММФ в пламени: метилметафосфата  $(\text{CH}_3\text{O})\text{PO}_2$ , метилметилфосфоната, метилфосфоновой кислоты и ортофосфорной кислоты.

Прямая калибровка МПМС-установки по промежуточным фосфорорганическим продуктам деструкции ДММФ не проводилась из-за их недоступности, нестабильности или нелетучести (как, например, в случае метилфосфоновой кислоты), а калибровка по ортофосфорной кислоте оказалась невозможной, так как при температуре выше  $100^\circ\text{C}$  эта кислота распадалась с выделением воды и образованием пиррофосфорной кислоты. Поэтому для получения калибровочных коэффициентов промежуточных фосфорорганических соединений в пламени была использована процедура приравнивания максимальных измеренных и рассчитанных концентраций, как это делалось ранее (см. работу<sup>13</sup>).

Следует иметь в виду, что соединения  $\text{РО}$ ,  $\text{РО}_2$ ,  $\text{НОРО}$  и  $\text{НОРО}_2$  образуются в пламени при высокой температуре, а после охлаждения состав продуктов сгорания может существенно измениться (по-видимому, продуктами могут оказаться различные фосфорные кислоты).



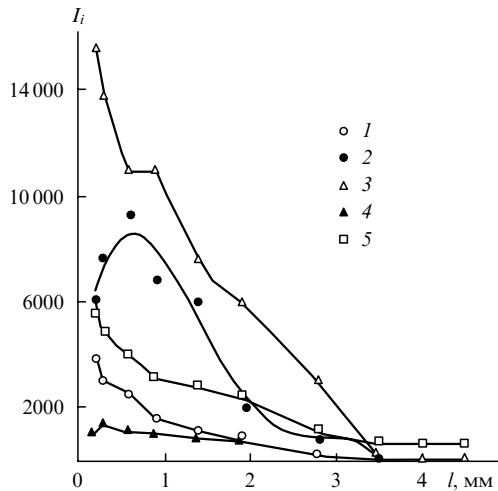


Рис. 4. Профили интенсивностей пиков исходного ТМФ ( $m/z$  140) (кривая 1) и ионов с  $m/z$  126 (2), 110 (3), 109 (4) и 80 (5) в пламени  $H_2/O_2/Ar$  с добавкой 0.2 об.% ТМФ при  $P = 47$  Торр, ЭИ = 21 эВ.<sup>14</sup>

## 2. Механизм деструкции триметилфосфата

В отличие от ДММФ механизм деструкции ТМФ в пламени был изучен более детально.<sup>15, 58, 64, 67–69</sup> В масс-спектрах проб, отобранных из  $H_2/O_2/Ar$ -пламени с добавкой ТМФ, зарегистрированы пики промежуточных и конечных продуктов деструкции ТМФ с  $m/z$  80, 95, 96, 109, 110, 111, 112 и 126. Профили интенсивностей некоторых из этих пиков, а также пика ТМФ с  $m/z$  140, полученные при ЭИ = 21 эВ, представлены на рис. 4. Так как пик иона с  $m/z$  126 отсутствует в масс-спектре ТМФ, а профиль его интенсивности проходит через максимум, то, по-видимому, этот пик связан с промежуточным продуктом деструкции ТМФ, идентифицированным как диметилфосфат  $HPO(OCH_3)_2$  (ДМФ).

В масс-спектрах три- и диметилфосфатов имеются пики ионов с  $m/z$  80, 95, 96, 109, 110, 111, 112. На рис. 5 и 6 представлены профили интенсивностей этих пиков в пламени за вычетом вкладов от ТМФ и ДМФ. Из рис. 6 видно, что профиль пика иона с  $m/z$  110 имеет три максимума, причем третий максимум выражен слабо и может быть результатом

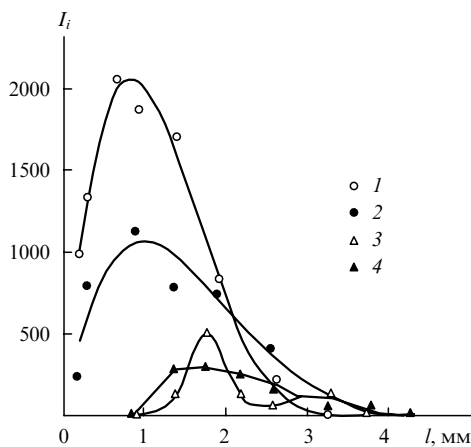


Рис. 5. Профили интенсивностей пиков ионов с  $m/z$  96 (кривая 1), 95 (2), 111 (3), 112 (4) с учетом вкладов от осколочных ионов ТМФ и ДМФ при  $P = 47$  Торр в пламени  $H_2/O_2/Ar$  с добавкой 0.2 об.% ТМФ.

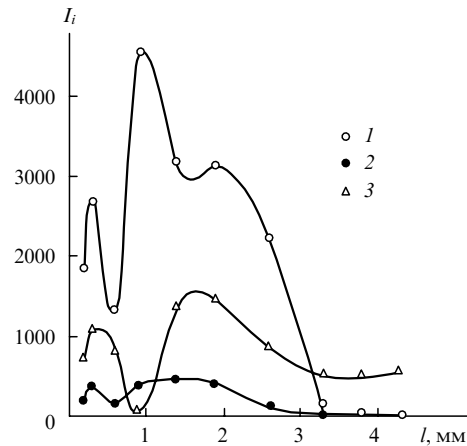


Рис. 6. Профили интенсивностей пиков ионов с  $m/z$  110 (кривая 1), 109 (2), 80 (3) с учетом вкладов от осколочных ионов ТМФ и ДМФ при  $P = 47$  Торр в пламени  $H_2/O_2/Ar$  с добавкой 0.2 об.% ТМФ.<sup>14</sup>

наложения двух кривых с максимумами при  $l = 1.1$  и  $1.9$  мм. Ион с  $m/z$  110 можно идентифицировать либо как молекулярный ион диметилфосфоната  $HPO(OCH_3)_2$  или диметилфосфита  $HOP(OCH_3)_2$ , либо как осколочный ион монометилфосфата  $(HO)_2PO(OCH_3)$  (молекулярная масса последнего 112). Из рис. 5 и 6 видно, что максимум пика иона с  $m/z$  112 расположен в том же месте, что и третий максимум пика с  $m/z$  110. На основании этого был сделан вывод, что третий максимум пика с  $m/z$  110 соответствует монометилфосфату, а первый — диметилфосфиту. Пока не найдено объяснения второму максимуму. Пики с  $m/z$  80 и 109 были приписаны осколочным ионам, образующимся из монометилфосфата и диметилфосфита. Пик иона с  $m/z$  96, вероятно, принадлежит монометилфосфиту (а пик с  $m/z$  95 — продукту его распада). Профили интенсивностей пиков ионов с  $m/z$  47 ( $PO$ ), 63 ( $PO_2$ ), 64 ( $HPO$ ) и 80 ( $HPO_2$ ) в пламенах с добавками ТМФ и ДМФ имеют одинаковый характер.

На основании этих данных были предложены возможные реакции разложения ТМФ в пламени. Полученная на основе проведенных исследований кинетическая модель деструкции ТМФ проверялась на различных пламенах. Для определения профилей концентраций фосфорорганических продуктов деструкции ТМФ были проведены прямые калибровки МПМС-установки по ТМФ, ДМФ и диметилфосфиту.<sup>64</sup> Получить чистый монометилфосфат не удалось, поэтому его концентрация была оценена из условий сохранения материального баланса по фосфору в пламенах. Кроме стадий превращений самого ТМФ и промежуточных продуктов его горения, которые логически следуют из анализа состава продуктов горения, рассматривалось также взаимодействие ТМФ с радикалом  $OH$ . Установлено, что в результате этой реакции образуются не диметилфосфат и метиловый спирт, как полагали ранее, а вода и фосфорорганический радикал — продукт отрыва атома  $H$  от молекулы ТМФ.<sup>70</sup>



$$(\Delta H_{298}^{\circ} = -79.09 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}).$$

Константа скорости этой реакции была измерена при температуре 300 К, а энергия активации не определялась.<sup>70</sup> Энергия активации этой реакции была принята равной энергии активации аналогичной реакции ДММФ с  $OH$ ,<sup>13</sup> т.е.  $16.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса рассчитывали, исходя из принятой энергии активации и измеренной величины константы скорости.<sup>70</sup> Таким образом, эта реакция была включена в меха-



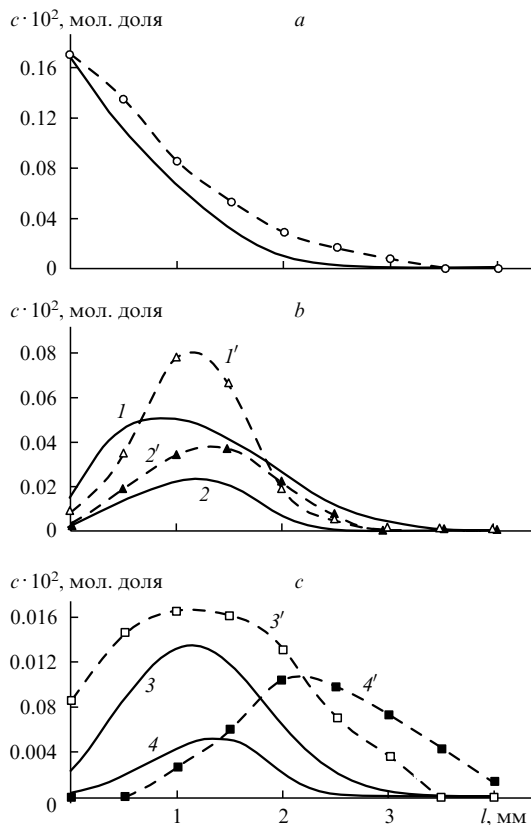


Рис. 7. Профили концентраций ТМФ (а) и промежуточных продуктов его распада — фосфитов (b) и фосфатов (с) — в пламени  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ .<sup>58</sup>

Точки — измеренные значения, сплошные линии — рассчитанные.  
b: 1, 1' — диметилфосфит; 2, 2' — монометилфосфит;  
c: 3, 3' — диметилфосфат; 4, 4' — монометилфосфат.

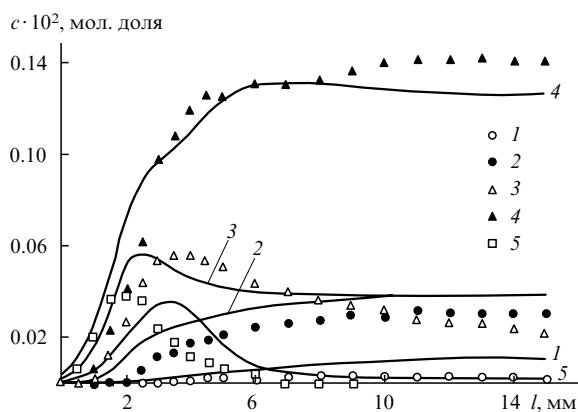


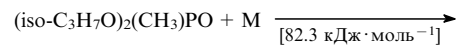
Рис. 8. Профили концентраций фосфорсодержащих продуктов горения ТМФ в пламени  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ .<sup>58</sup>

Фосфорсодержащие продукты: РО (кривая 1),  $\text{PO}_2$  (2), НОРО (3),  $\text{НОРО}_2$  (4),  $(\text{НО})_3\text{РО}$  (5). Точки — измеренные значения, сплошные линии — расчет.

### 3. Механизм деструкции диизопропилметилфосфоната и зарина

В работе<sup>71</sup> была изучена химия горения ДИМФ в пламени  $\text{H}_2/\text{O}_2$  при низком давлении. Диизопропилметилфосфонат в отличие от ТМФ и ДММФ сравнительно легко разлагается

при нагревании в потоке инертного газа, поэтому в механизм деструкции ДИМФ в пламени были введены реакции его термического разложения. Кинетика и продукты пиролиза ДИМФ в проточном реакторе изучены авторами работы<sup>72</sup>, чьи результаты представлены ниже.



$$k = 10^{12} \exp\left(\frac{-153.4 \pm 20}{RT}\right) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Оценивая вклад реакции термического распада ДИМФ в общую скорость распада исходного вещества в пламени, авторы работы<sup>72</sup> пришли к выводу, что термический распад играет незначительную роль в полном механизме деструкции ДИМФ. Как и в случае других ФОС, основными стадиями деструкции ДИМФ являются реакции молекул ФОС с атомом Н и радикалом ОН, приводящие к замещению или отщеплению групп  $\text{CH}_3$  и  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$  соответственно.

По аналогии со стадиями деструкции ДИМФ авторы работы<sup>71</sup> предложили также возможные стадии деструкции зарина. Всего они привели 10 реакций, для которых был вычислен тепловой эффект на основе термохимических данных Мелиуса (Ливерморская национальная лаборатория им. Лоренца).

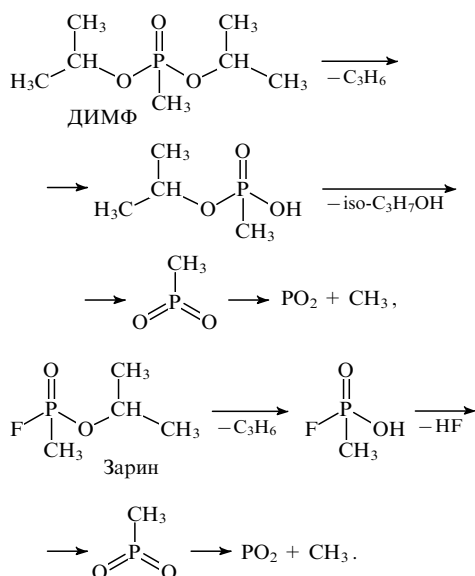
В работе<sup>54</sup> вычислены константы скоростей мономолекулярного распада диметилэтилфосфоната, триэтилфосфата и ДИМФ. Правильность расчета была проверена путем сопоставления данных моделирования с результатами эксперимента по пиролизу перечисленных выше ФОС в проточном реакторе.

В продолжение начатых исследований те же авторы<sup>73</sup> разработали механизмы деструкции различных фторированных ФОС, а также ТМФ, ДММФ, ДИМФ и зарина. Иерархические схемы реакций создавались на основе ранее предложенных механизмов деструкции ФОС при использовании принципа аддитивности химических связей. Кинетические модели горения перечисленных выше ФОС и зарина были использованы в расчетах, предсказывающих скорости их расходования при горении в смеси природного газа (94% метана и 6% этана) с воздухом в реакторе идеального перемешивания.<sup>4</sup> Сопоставление зависимостей концентраций различных ФОС в продуктах горения от температуры и времени пребывания в реакторе показало, что кинетики расходования ТМФ и ДММФ идентичны, то же можно сказать о ДИМФ и зарине. Из этого наблюдения авторами был сделан вывод о том, что только ДИМФ является подлинным имитатором зарина.

На схеме 3 приведены упрощенные схемы термической деструкции ДИМФ и зарина при высокой температуре в реакторе идеального перемешивания. Следует отметить, что механизмы деструкции ДИМФ и зарина включают не только стадии их термического разложения. В работе<sup>73</sup> приводится также полный механизм горения зарина, включающий 24 стадии, большая часть из которых — это реакции зарина с радикалами Н и ОН.

Проведенный авторами сравнительный анализ механизмов деструкции различных ФОС показал, что шестицентровая реакция элиминирования  $\text{C}_3\text{H}_6$  в механизмах деструкции ДИМФ и зарина определяет их большую реакционную способность по сравнению с ТМФ и ДММФ. Это означает, что

<sup>4</sup> Данный процесс имитирует утилизацию этих соединений методом сжигания в печи.



наиболее уязвимым к разрушению местом в молекуле ФОС являются связи С—С.

Необходимо отметить, что сделанные авторами работы<sup>73</sup> выводы противоречат выводам более раннего исследования<sup>71</sup>. Как уже упоминалось выше, авторы работы<sup>71</sup>, изучая экспериментально и методом численного моделирования механизм деструкции ДИМФ в водородно-кислородном пламени при низком давлении, пришли к выводу, что термическое разложение ДИМФ дает минимальный вклад в общую скорость его распада. По-видимому, можно дать следующее объяснение этим расхождениям. При низком давлении в водородно-кислородном пламени концентрация атомов и радикалов Н, О и ОН очень высока (по данным<sup>74</sup>, молярная концентрация Н+О+ОН составляет примерно 10%). Это позволяет предположить, что на фоне высокой скорости расходования ДИМФ в реакциях с радикалами Н, О и ОН роль термического разложения даже термически нестабильных соединений, по-видимому, пренебрежимо мала. В углеводородных пламенах суммарная молярная концентрация активных частиц, по данным работы<sup>75</sup>, на два порядка меньше. В этих условиях роль стадий термического разложения существенно возрастает.

#### 4. Механизм деструкции фосфорорганических соединений в нетермической плазме

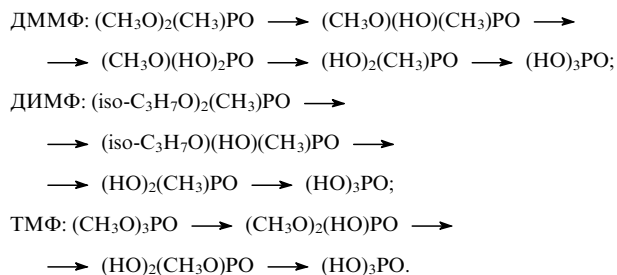
Механизмы деструкции ФОС в пламени и нетермической плазме имеют много общего. Поэтому необходимо кратко рассмотреть работы, посвященные изучению химии деструкции ФОС в нетермической плазме коронного разряда. С практической точки зрения нетермическая плазма привлекает внимание исследователей как среда для эффективной деструкции токсичных или опасных веществ в малых концентрациях.

Идентификация продуктов деструкции ФОС в нетермической плазме<sup>76–78</sup> позволила предложить механизм их деструкции. Среди стабильных промежуточных продуктов деструкции ДММФ в плазме коронного разряда были обнаружены метилметилфосфонат и монометилфосфат, а конечными продуктами деструкции ДММФ являются метилфосфоновая и ортофосфорная кислоты. Последние соединения являются также конечными продуктами деструкции ДИМФ, в то время как промежуточным продуктом его деструкции является изопропилметилфосфонат. При деструкции ТМФ образуются диметил- и монометилфосфаты

Схема 3

(промежуточные продукты), а также ортофосфорная кислота (конечный продукт).

Таким образом, в нетермической плазме ДММФ, ДИМФ и ТМФ претерпевают следующие превращения:



Идентификация продуктов распада ФОС в нетермической плазме показала их идентичность многим продуктам деструкции ФОС в пламени. Вероятно, в коронном разряде, как и в пламени, происходит последовательная замена алкоксильных и алкильных групп на Н или ОН. Описаны два возможных механизма деструкции ФОС в нетермической плазме — радикальный и ионный. Согласно радикальному механизму, распад ФОС происходит в результате реакции образовавшихся в разряде атомов и радикалов с ФОС, аналогично тому как это происходит в пламени. Обсуждение ионного механизма деструкции ФОС в нетермической плазме выходит за рамки настоящего обзора. Следует отметить, что в настоящее время нет однозначных доказательств, какой из этих двух механизмов имеет место в действительности.

#### IV. Механизм промотирования и ингибирования пламен Н<sub>2</sub>/О<sub>2</sub> добавками фосфорорганических соединений

В работах<sup>14, 57, 64</sup> впервые экспериментально было показано, что добавка 0.2 об.% ФОС в пламена Н<sub>2</sub>/О<sub>2</sub>/Аг при низком давлении приводит к увеличению конечной температуры пламени и полноты сгорания, а также к уменьшению ширины зоны горения. На рис. 9 приведены измеренная и рассчитанная на расстоянии 15 мм от горелки конечные температуры пламени Н<sub>2</sub>/О<sub>2</sub>/Аг, стабилизированного на плоской горелке при давлении 47 Торр, в зависимости от начальной концентрации добавки ТМФ.<sup>79</sup> В этих условиях рост температуры стабилизированного пламени не связан с уменьшением теплотер в горелку, как это обычно имеет место при добавлении в пламена ингибитора; наоборот, при добавлении

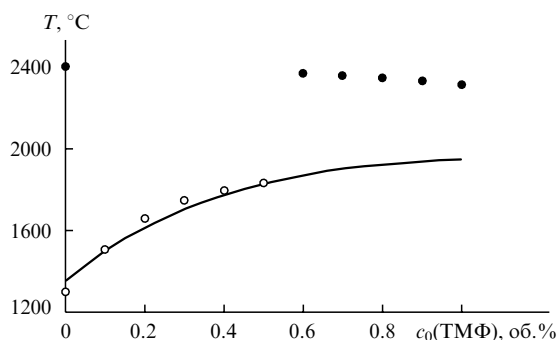


Рис. 9. Зависимость максимальной температуры пламени Н<sub>2</sub>/О<sub>2</sub>/Аг, стабилизированного на плоской горелке при давлении 47 Торр, от концентрации ТМФ.<sup>79</sup>

Сплошная линия — расчетные данные; светлые точки — экспериментальные значения, темные точки — изменение адиабатической равновесной температуры.

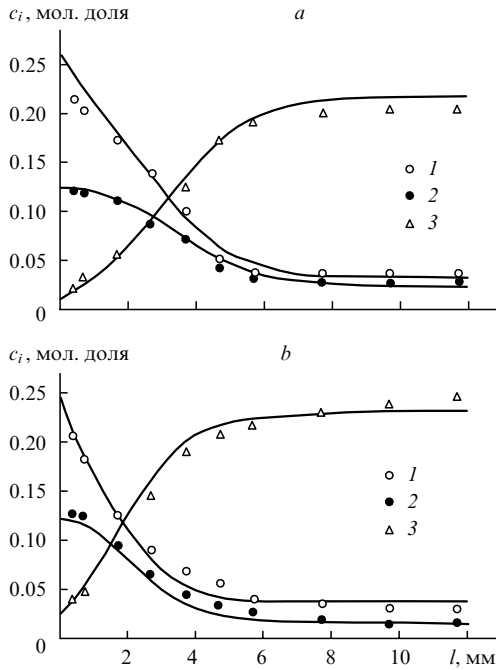


Рис. 10. Профили концентраций ( $c_i$ ) стабильных компонентов  $H_2$  (1),  $O_2$  (2) и  $H_2O$  (3) в пламени  $H_2/O_2/Ag$ , стабилизированном на плоской горелке при  $P = 47$  Торр, без добавки (а) и с добавкой 0.2 об.% ТМФ (б).<sup>66</sup>

Точки — эксперимент, линии — моделирование.

ТМФ температура пламени растет одновременно с ростом градиента температуры у поверхности горелки, т.е. с ростом теплопотерь. Таким образом, рост температуры пламени с увеличением концентрации ТМФ объясняется не введением в пламя дополнительного горючего, а увеличением полноты сгорания имеющегося горючего благодаря способности продуктов сгорания ФОС катализировать рекомбинацию радикалов  $H$  и  $OH$  с образованием воды, т.е. промотировать горение.

Результаты эксперимента и моделирования совпадают с удовлетворительной точностью, что показывает непротиворечивость разработанной кинетической модели. Для сравнения на рис. 9 приведены также равновесные температуры адиабатических пламен тех же составов. Различие между адиабатическими и стабилизированными на плоской горелке (охлажденными) пламенами заключается в том, что в последних значительная часть тепла поглощается горелкой.

На рис. 10 приведены профили концентраций стабильных компонентов  $H_2$ ,  $O_2$  и  $H_2O$  в пламени  $H_2/O_2/Ag$ , стабилизированном на плоской горелке при пониженном давлении 47 Торр, без добавки и с добавкой 0.2 об.% ТМФ.<sup>66</sup> Сужение ширины зоны горения (конечный состав продуктов горения достигается на более близком расстоянии от поверхности горелки) и повышение полноты сгорания компонентов  $H_2$  и  $O_2$  свидетельствуют о промотирующем влиянии ТМФ на пламя.

Наблюдаемый эффект промотирования был подтвержден путем сравнения экспериментальных данных с результатами моделирования с использованием механизма Глода и соавт.<sup>54</sup> Промотирующий эффект ФОС увеличивается с ростом его концентрации и достигает максимального значения при концентрации ФОС  $\sim 0.6$  об.%. Это видно из данных расчетов, приведенных на рис. 11, где показана зависимость скорости свободного распространения водородно-кислородного пламени от концентрации добавки при пониженном давлении (47 Торр). В диапазоне концентраций ТМФ от 0 до 0.6 об.% последний действует как промотор. При дальней-

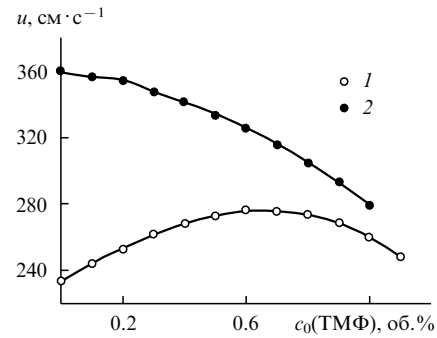


Рис. 11. Нормальная скорость распространения пламени  $H_2/O_2$  в зависимости от концентрации добавки ТМФ при давлениях 47 (кривая 1) и 760 Торр (кривая 2).

шем увеличении концентрации ТМФ скорость распространения пламени уменьшается. При давлении 760 Торр (1 атм) ФОС действует только как ингибитор.

Влияние ФОС на концентрацию радикалов  $H$ ,  $O$  и  $OH$  в пламени показано на рис. 12, на котором приведены рассчитанные и измеренные профили концентраций этих радикалов в пламени  $H_2/O_2/Ag$  без добавки и с добавкой 0.2 об.% ТМФ.<sup>66</sup> Введение добавки ФОС приводит к уменьшению концентрации атомов водорода и кислорода и увеличению концентрации гидроксила. Из сравнения профилей концентраций видно, что результаты расчета совпадают с данными эксперимента с удовлетворительной точностью.

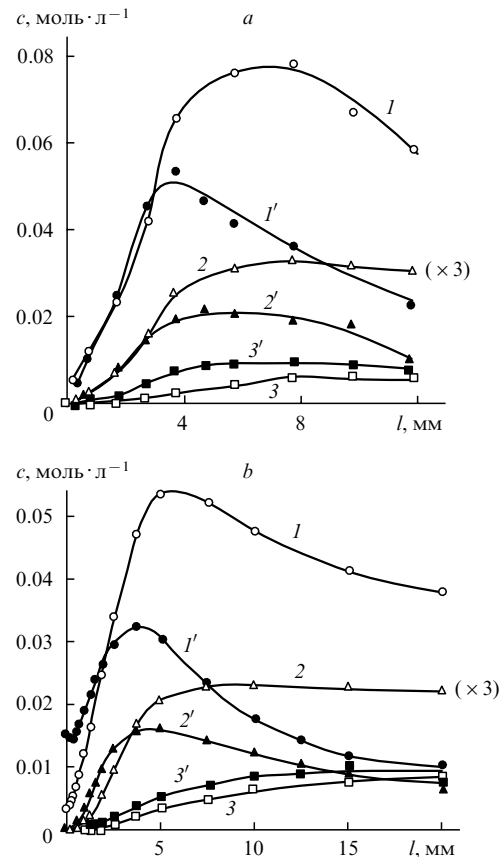


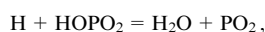
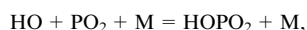
Рис. 12. Профили концентраций радикалов  $H$  (кривые 1, 1'),  $O$  (2, 2') и  $OH$  (3, 3') в пламени  $H_2/O_2/Ag$ , стабилизированном на плоской горелке при  $P = 47$  Торр, без добавки (светлые точки) и с добавкой 0.2 об.% ТМФ (черные точки).<sup>66</sup>

а — данные эксперимента, б — результаты моделирования.

Влияние ФОС на концентрацию радикалов Н, О и ОН является важнейшей особенностью этих соединений и обуславливает их возможное практическое применение как ингибиторов горения и пламегасителей.

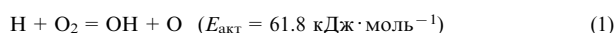
В работе<sup>69</sup> было показано, что добавка ФОС к метано-кислородному пламени при давлении 0.1 бар снижает скорость его распространения. Таким образом, ФОС являются промоторами горения только разреженных водородных пламен. Следует отметить, что эффекты увеличения скорости распространения пламен с ростом концентрации добавки ингибитора (бромэтана, дибромтетрафторэтана, брома, диэтиламина, метана и метанола) в бедных и богатых водородно-воздушных пламенах при высоких давлениях были описаны ранее.<sup>80</sup> Однако механизм этих эффектов иной и связан, как считают авторы, с тем, что активные добавки могут являться дополнительным топливом или окислителем.

Дополнительное выделение тепла за счет сгорания добавки (при определенной концентрации) способно компенсировать ее ингибирующее воздействие. Однако действие ФОС объясняется не теплофизическим, а кинетическим эффектом. Катализируемая продуктами деструкции ФОС рекомбинация радикалов Н и ОН в пламени является дополнительным каналом образования воды в пламени,



обеспечивающим выделение тепла. Выделяющееся тепло увеличивает температуру и ускоряет процесс рекомбинации активных частиц, несмотря на снижение их концентрации в пламени.

В работах<sup>79,81</sup> предложено детальное объяснение промоторирующего эффекта ФОС, базирующееся на анализе кинетической модели деструкции ФОС (см. работу<sup>58</sup>). Расчеты скорости реакции квадратичного разветвления



по зоне водородно-кислородного пламени при низком давлении показали, что скорость этой реакции заметно возрастает с увеличением концентрации ТМФ и достигает максимального значения при  $c_{\text{ТМФ}} = 0.5-0.6$  об.%. Такой рост скорости реакции объясняется главным образом увеличением температуры пламени<sup>†</sup> в результате увеличения скорости рекомбинации атомов и радикалов Н, О и ОН. Скорость реакции квадратичного разветвления перестает расти с увеличением концентрации ТМФ, когда температура пламени достигает равновесного значения.

При сравнении вкладов различных реакций в скорость распространения пламени было найдено, что с ростом концентрации ТМФ вклад реакции разветвления существенно превышает вклады реакций (2)–(5), входящих в механизм окисления водорода (рис. 13).



Рост скорости реакции разветвления с увеличением концентрации ТМФ и насыщение этого эффекта при приближении температуры пламени к равновесному значению показан на рис. 14. Из реакций с участием фосфорсодержащих соеди-

<sup>†</sup> Скорость реакции разветвления, пропорциональная произведению концентрации атома Н на константу скорости реакции, увеличивается с ростом концентрации ТМФ благодаря тому, что константа скорости реакции увеличивается (из-за роста температур) быстрее, чем уменьшается концентрация Н.

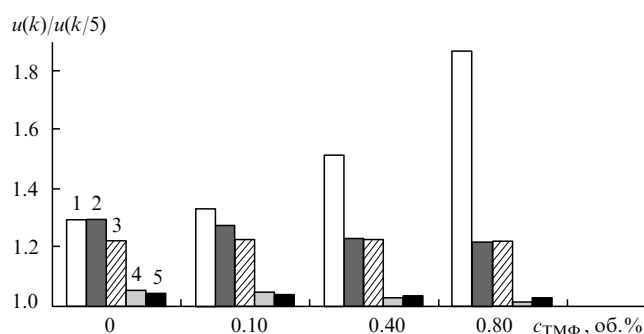
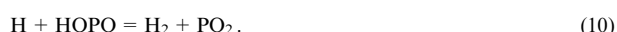
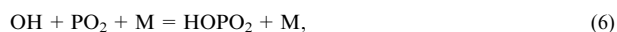


Рис. 13. Коэффициенты чувствительности  $[u(k)/u(k/5)]$  реакций (1)–(5), протекающих в пламени состава 26%  $\text{H}_2$  + 13%  $\text{O}_2$  + 61%  $\text{Ar}$  при  $P = 47.5$  Торр и  $T_0 = 370$  К, для различных концентраций ТМФ.<sup>81</sup>

$u(k)$  — скорость распространения пламени, рассчитанная со стандартным значением константы скорости реакции;  $u(k/5)$  — скорость, рассчитанная со значением константы, уменьшенной в 5 раз.

нений, к которым наиболее чувствительна скорость распространения пламени (по данным<sup>81</sup>), следует в первую очередь отметить реакции



Эти реакции приводят к обрыву цепи и играют важнейшую роль в каталитическом цикле рекомбинации радикалов. Расчет коэффициентов чувствительности скорости распространения пламени к константам скорости реакций для пламен с различной концентрацией ФОС показал, что в диапазоне концентраций добавок от 0 до 0.5 об.%, эти коэффициенты положительны, т.е. реакции рекомбинации увеличивают скорость распространения пламени. При концентрации ТМФ  $> 0.5$  об.%, коэффициенты отрицательны и уменьшаются с ростом концентрации ФОС в пламени, т.е. горение водорода замедляется. Таким образом,

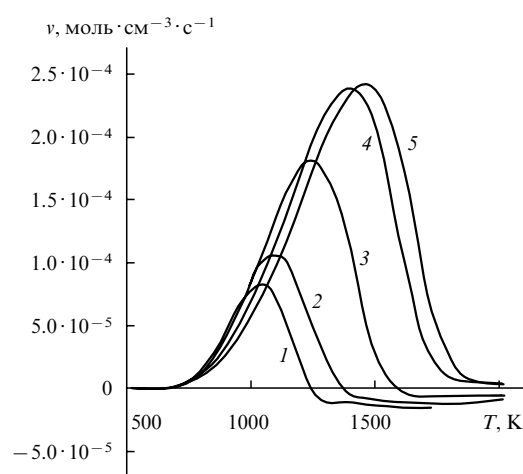


Рис. 14. Скорость реакции квадратичного разветвления  $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$  как функция температуры пламени состава 26%  $\text{H}_2$  + 13%  $\text{O}_2$  + 61%  $\text{Ar}$  без добавки ТМФ (кривая 1) и с добавкой ТМФ (кривые 2–5) различной концентрации при  $P = 47.5$  Торр и  $T_0 = 370$  К.<sup>81</sup>  $c_{\text{ТМФ}}$ , %: 0.1 (2), 0.4 (3), 0.8 (4), 1.0 (5).

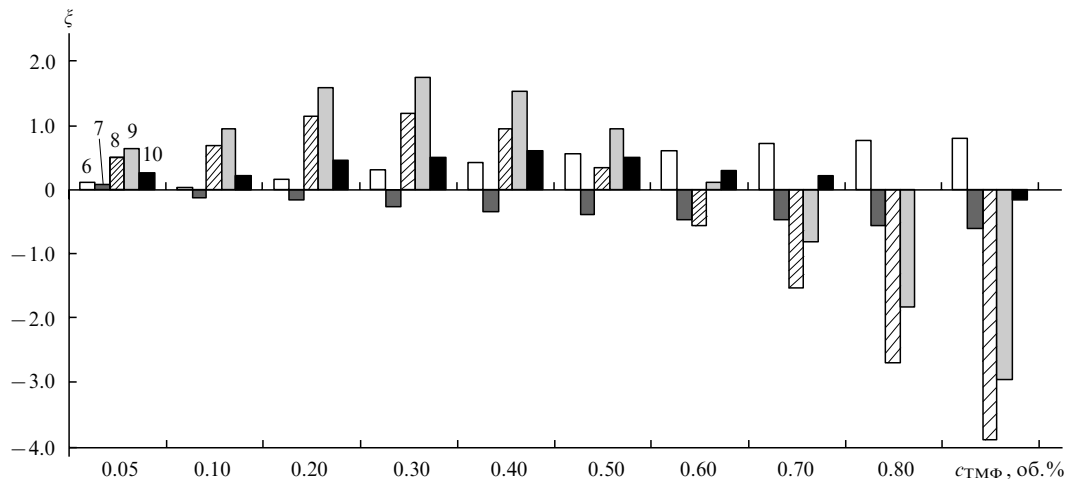


Рис. 15. Коэффициенты чувствительности ключевых реакций (6)–(10), протекающих в пламени  $H_2/O_2/Ar$  с участием ФОС, для различных концентраций ТМФ.81

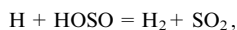
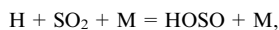
переход от промотирования к ингибированию, за который ответственны одни и те же процессы, свидетельствует об уникальных свойствах соединений фосфора. На рис. 15 приведены коэффициенты чувствительности ( $\xi$ ) ключевых реакций, протекающих в пламени с участием фосфорсодержащих соединений, при различных концентрациях ТМФ. Коэффициенты чувствительности определялись по формуле

$$\xi = \frac{u(k) - u(k/5)}{u(k)} \cdot 100\%,$$

где  $u(k)$  — скорость свободного распространения пламени  $H_2/O_2/Ar$  с добавкой ТМФ при давлении 47.5 Торр;  $u(k/5)$  — скорость свободного распространения пламени, рассчитанная с использованием константы скорости реакции, уменьшенной в 5 раз.

При атмосферном давлении концентрация активных частиц в пламенах на два порядка ниже, чем при пониженном давлении, а температура адиабатического пламени близка к термодинамическому равновесному значению, поэтому даже небольшая добавка соединений фосфора приводит только к ингибированию пламени.

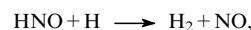
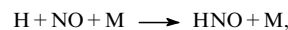
Химия горения соединений серы и азота близка к химии горения фосфора. Так, в работе<sup>82</sup> изучено ингибирующее действие  $SO_2$  на водородно-кислородное пламя, стабилизированное на плоской горелке. При этом реакции



играющие ключевую роль в механизме ингибирования и составляющие цикл ингибирования, аналогичны реакциям оксидов фосфора и фосфорных кислот. Однако эффективность соединений серы как ингибиторов заметно меньше, чем соединений фосфора. Это объясняется меньшей скоростью каталитических реакций.

Авторы работы<sup>83</sup> провели расчетно-теоретический анализ влияния примеси оксида азота на величину задержки воспламенения водородно-воздушной смеси. Расчеты показали, что при температурах, превышающих 1200 К, добавление в водородно-воздушную смесь  $NO$  несколько уменьшает время задержки воспламенения, т.е.  $NO$  действует как промотор. Однако при понижении температуры время задержки возрастает, т.е. примесь  $NO$  действует как ингибитор. Авторы считают, что влияние оксида азота на кинетику

окисления водорода заключается в его способности катализировать рекомбинацию радикалов



Приведенные реакции аналогичны реакциям с участием ФОС.

## V. Исследование механизма ингибирования и гашения углеводородных пламен добавками фосфорорганических соединений

### 1. Предварительно перемешанные ламинарные пламена

#### а. Структура пламен с добавками фосфорорганических соединений

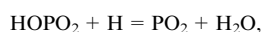
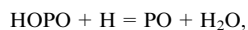
Первой из серии работ, посвященных изучению влияния ФОС на процессы горения при атмосферном давлении, следует признать работу Хэсти и Бонелла,<sup>6</sup> которые изучали влияние классического ингибитора  $CF_3Br$  и ТМФ на метано-кислородные и водородно-кислородные пламена различного типа и состава методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии и оптическими методами. Визуальные наблюдения за высотой конуса пламени, стабилизированного на горелке Бунзена, позволили им впервые сделать вывод, что введение добавки ТМФ приводит к снижению нормальной скорости свободного распространения метано-кислородного пламени, т.е. показать, что ТМФ является ингибитором горения. Хэсти и Бонелл<sup>6</sup> первыми предложили ряд реакций с участием фосфорсодержащих соединений (оксидов фосфора и фосфорных кислот), описывающих рекомбинацию радикалов  $H$  и  $OH$ . Это было, по сути, первым объяснением механизма ингибирования пламен добавками ФОС.

Многочисленные экспериментальные данные, полученные этими авторами, уникальны и представляют большой интерес. Важнейшим результатом их исследований явилось обнаружение изменения концентраций радикалов  $H$ ,  $O$  и  $OH$  при введении в пламя добавки ТМФ. Хэсти и Бонелл<sup>6</sup> впервые экспериментально доказали существование связи между введением добавки ТМФ и падением концентрации активных частиц в пламени. Ими были измерены профили

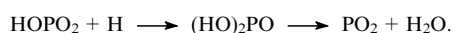
интенсивностей пиков ионов PO, PO<sub>2</sub> и HPO<sub>2</sub> в масс-спектрах. Следует отметить также вклад Хэсти в изучение поведения PO, PO<sub>2</sub> и HPO<sub>2</sub> в пламенах методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии.<sup>84</sup> Однако в работе<sup>84</sup> отсутствуют корректные количественные экспериментальные данные, которые можно было бы использовать для проверки правильности предложенного механизма ингибирования путем их сопоставления с результатами моделирования. Эта работа, видимо, не была завершена, так как ее результаты представлены только в отчете<sup>6</sup> и не были опубликованы в рецензируемых изданиях.

В работе<sup>85</sup> были экспериментально измерены профили концентраций оксидов фосфора и фосфорных кислот в метано-кислородном пламени с добавкой ТМФ при давлении 1 атм, а также определены зависимости скорости распространения пламени от концентрации добавки. Сопоставление полученных данных с результатами моделирования структуры пламени и скорости его распространения с использованием механизма, предложенного для описания разреженного пламени,<sup>58</sup> показало расхождение результатов моделирования с данными эксперимента. Анализ чувствительности скоростей распространения пламени к изменению констант скоростей стадий с участием частиц PO, PO<sub>2</sub>, HOP и HOPRO<sub>2</sub> и влияния этих реакций на концентрации фосфорсодержащих продуктов в пламени привел к выводу о необходимости изменения предэкспоненциального множителя в выражении для константы скорости ряда ключевых стадий в механизме, предложенном в работе<sup>58</sup>.

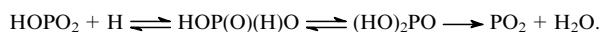
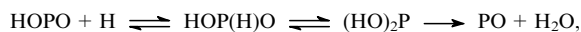
Значительный прогресс в понимании процессов, происходящих в пламенах с добавками ФОС, был достигнут благодаря проведению квантово-химических расчетов,<sup>55</sup> которые позволили усовершенствовать механизм ингибирования пламен фосфорорганическими соединениями Тваровски. Авторы работы<sup>55</sup> с помощью расчетов потенциальных поверхностей превращений



которые ранее считались элементарными реакциями,<sup>54</sup> показали, что фактически эти реакции протекают в две стадии:



Дальнейшие расчеты потенциальных поверхностей с применением более совершенных методов<sup>52, 53</sup> показали, что эти реакции могут протекать и через большее число стадий:



Расчет показал,<sup>53</sup> что константа скорости последней реакции при температуре 1500 К в 10 раз выше ее значения, предло-

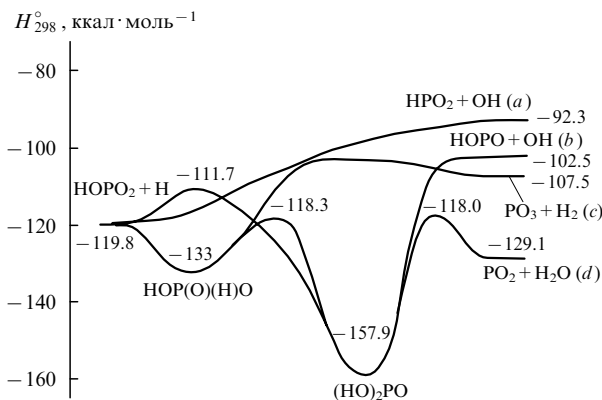


Рис. 16. Потенциальные поверхности возможных путей превращения системы HOPRO<sub>2</sub> + H (пути a–d) и продуктов взаимодействия HOPRO<sub>2</sub> с H.<sup>53</sup>

Приведены энтальпии образования (в ккал·моль<sup>-1</sup>) соединений и переходных состояний.

женного ранее в работе<sup>54</sup>. На рис. 16 приведены потенциальные поверхности возможных путей реакции HOPRO<sub>2</sub> + H. На основе квантово-химических расчетов констант скоростей некоторых реакций, а также расчетов термодинамических свойств фосфорсодержащих молекул и переходных состояний в Национальной Ливерморской лаборатории им. Лоренса был разработан наиболее полный и обоснованный в настоящее время механизм ингибирования пламен добавками ФОС при атмосферном давлении.<sup>86</sup> Он включает 210 стадий с участием 43 соединений. В механизм помимо рассмотренных выше стадий были включены также стадии с участием соединений типа P<sub>2</sub>O<sub>n</sub> и реакции оксидов фосфора с алкильными радикалами типа CH<sub>3</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Последующий анализ показал, что эти стадии не оказывают заметного влияния на результаты моделирования пламен в широком диапазоне коэффициентов избытка горючего. Таким образом, этот механизм можно считать даже несколько избыточным.

Условно механизм ингибирования пламен добавками ФОС можно разделить на две части. Первая часть включает реакции деструкции ФОС (ТМФ и ДММФ) до «легких» фосфорсодержащих соединений типа H<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>; вторая — реакции соединений H<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub> с радикалами H, O и OH, обеспечивающие удаление последних из пламени за счет их каталитической рекомбинации. Именно эта часть механизма является определяющей при описании явлений ингибирования пламен добавками ФОС. В табл. 4 приведены реакции из второй части механизма и их константы скоростей. Примечания к таблице дают представление о том, каким образом оценивались константы скорости.

Необходимо отметить, что авторами работы<sup>53</sup> был достигнут значительный прогресс не только в части разра-

Таблица 4. Реакции основных компонентов пламени с «легкими» фосфорсодержащими соединениями H<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub> и их константы скорости (константа скорости приведена в виде  $AT^n \exp(-E_a/RT)$ , размерность предэкспоненциального множителя  $A$  — с<sup>-1</sup>, л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> или л<sup>2</sup>·моль<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>).

Номер реакции	Реакция	$A$	$n$	$E_a$ , Дж·моль <sup>-1</sup>	Примечания
1	PO <sub>2</sub> + PO + M = P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + M	4.00 · 10 <sup>14</sup>	-1.00	0	Данные расчета
	высокое давление				
2	PO <sub>2</sub> + PO <sub>2</sub> + M = P <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + M	1.00 · 10 <sup>20</sup>	-2	0	То же
	высокое давление				
3	PO <sub>2</sub> + PO <sub>3</sub> + M = P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + M	6.00 · 10 <sup>14</sup>	-1	0	»
	высокое давление				
	низкое давление	5.00 · 10 <sup>20</sup>	-2	0	



Таблица 4 (продолжение).

Номер реакции	Реакция	$A$	$n$	$E_a$ , Дж·моль <sup>-1</sup>	Примечания
4	$PO_2 + OH + M = HOPRO_2 + M$ (низкое давление) <sup>b</sup>	$1.60 \cdot 10^{24}$	-2.28	1193.8	См. <sup>a</sup>
5	$PO_3 + H + M = HOPRO_2 + M$ (высокое давление) <sup>b</sup>	$4.80 \cdot 10^{24}$	-2.37	5977.4	»
6	$HOPRO + O + M = HOPRO_2 + M$ (высокое давление) <sup>b</sup>	$1.20 \cdot 10^{27}$	-2.99	8527.2	См. <sup>a</sup>
7	$PO_3 + H_2 = HOPRO_2 + H$	$2.00 \cdot 10^{12}$	0	0	См. <sup>c</sup>
8	$HOPRO + OH = PO_2 + H_2O$	$3.72 \cdot 10^{13}$	-0.22	13401.08	См. <sup>d</sup> (данные <sup>55</sup> )
9	$HOPRO_2 + H = PO(OH)_2$	$1.27 \cdot 10^{32}$	-6.10	36391.08	См. <sup>c</sup>
10	$HOPRO_2 + H = PO_2 + H_2O$	$5.16 \cdot 10^{19}$	-1.83	44726	»
11	$PO(OH)_2 = PO_2 + H_2O$	$1.45 \cdot 10^{28}$	-4.97	186678.8	»
12	$HOPRO_2 + OH = PO(OH)_2O$	$1.00 \cdot 10^{19}$	-2	0	Данные расчета
13	$PO(OH)_2O + H = HOPRO_2 + H_2O$	$2.00 \cdot 10^{13}$	0	0	То же
14	$PO(OH)_2 + H = HPO_2 + H_2O$	$4.00 \cdot 10^{19}$	-2	0	Оценка Глода и соавт. <sup>54</sup>
15	$PO(OH)_2 + OH = HOPRO_2 + H_2O$	$2.00 \cdot 10^{13}$	0	0	Данные расчета
16	$PO(OH)_2 + H = HOPRO_2 + H_2$	$5.00 \cdot 10^{12}$	0	0	То же
17	$PO(OH)_2 + OH = PO(OH)_3$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0	0	Оценка Глода и соавт. <sup>54</sup>
18	$PO(OH)_2 + O = HOPRO_2 + OH$	$5.00 \cdot 10^{13}$	0	0	То же
19	$P_2O_4 + H_2O = HOPRO + HOPRO_2$	$1.00 \cdot 10^{11}$	0	0	Данные расчета
20	$P_2O_5 + H_2O = HOPRO_2 + HOPRO_2$	$1.00 \cdot 10^{11}$	0	0	То же
21	$HOPRO_2 + O = OH + PO_3$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0	51664.8	См. <sup>f</sup>
22	$HOPRO_2 + OH = H_2O + PO_3$	$1.20 \cdot 10^6$	2	8360	См. <sup>g</sup>
23	$HOPRO + HO_2 = HOPRO_2 + OH$	$1.50 \cdot 10^{14}$	0	98648	См. <sup>h</sup>
24	$HOPRO_2 + HO_2 = H_2O_2 + PO_3$	$2.50 \cdot 10^{12}$	0	103078.8	См. <sup>i</sup>
25	$HOPRO_2 + O_2 = HO_2 + PO_3$	$7.00 \cdot 10^{12}$	0	276130.8	См. <sup>j</sup>
26	$HOPRO_2 + CH_3 = CH_4 + PO_3$	$1.50 \cdot 10^{12}$	0	54758	См. <sup>k</sup>
27	$PO + OH + M = HOPRO + M$ (низкое давление) <sup>b</sup>	$1.00 \cdot 10^{21}$	-2.09	6646.2	См. <sup>a</sup>
28	$PO_2 + H + M = HOPRO + M$ (низкое давление) <sup>b</sup>	$4.87 \cdot 10^{24}$	-2.04	2698.6	См. <sup>a, d, l</sup>
29	$HOPRO + H = H_2 + PO_2$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0	45980	Данные расчета
30	$HOPRO + O = OH + PO_2$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0	0	Оценка Глода и соавт. <sup>54</sup>
31	$HOPRO + O = H + PO_3$	$1.00 \cdot 10^{12}$	0	62700	То же
32	$HOPRO + OH = PO_2 + H_2O$	$1.20 \cdot 10^6$	2	-6270	См. <sup>d, m</sup>
33	$HOPRO + HO_2 = H_2O_2 + PO_2$	$2.50 \cdot 10^{12}$	0	97394	Оценка Глода и соавт. <sup>54</sup>
34	$HOPRO + O_2 = HO_2 + PO_2$	$7.00 \cdot 10^{12}$	0	189354	См. <sup>j</sup>
35	$HOPRO + CH_3 = CH_4 + PO_2$	$1.50 \cdot 10^{12}$	0	54758	Оценка Глода и соавт. <sup>54</sup>
36	$PO + O + M = PO_2 + M$ (низкое давление) <sup>b</sup>	$1.60 \cdot 10^{25}$	-2.63	7189.6	См. <sup>a</sup>
37	$PO + OH = H + PO_2$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0	0	См. <sup>n</sup>
38	$PO + HO_2 = PO_2 + OH$	$2.10 \cdot 10^{12}$	0	-2090	См. <sup>o</sup>
39	$PO + O_2 = PO_2 + O$	$1.00 \cdot 10^{12}$	0	0	См. <sup>p</sup>
40	$PO + CH_3 = CH_3PO$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0	0	Оценка Глода и соавт. <sup>54</sup>
41	$PO_2 + O + M = PO_3 + M$ (низкое давление) <sup>b</sup>	$1.30 \cdot 10^{27}$	-3.15	7858.4	См. <sup>a</sup>
42	$PO_3 + H = PO_2 + OH$	$3.16 \cdot 10^{13}$	0	167.2	Данные <sup>62</sup>
43	$PO_2 + HO_2 = OH + PO_3$	$5.00 \cdot 10^{11}$	0	0	Оценка Глода и соавт. <sup>54</sup>
44	$PO_2 + O_2 = O + PO_3$	$1.00 \cdot 10^{12}$	0	125400	То же
45	$PO_2 + CH_3 = CH_3PO_2$	$6.30 \cdot 10^{14}$	-0.60	0	То же <sup>q</sup>
46	$PO_2 + CH_3 = CH_3OPO$	$2.10 \cdot 10^{12}$	-0.60	0	То же <sup>r</sup>
47	$PO_2 + CH_3 = CH_3O + PO$	$5.00 \cdot 10^{11}$	0	180994	То же
48	$PO_2 + CH_3O = CH_2O + HOPRO$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0	0	»
49	$HOPRO + PO_3 = PO_2 + HOPRO_2$	$5.00 \cdot 10^{11}$	0	0	»
50	$PO_3 + PO = PO_2 + PO_2$	$5.00 \cdot 10^{11}$	0	0	»
51	$PO_3 + CH_3 = CH_3OPO_2$	$5.00 \cdot 10^{11}$	0	0	»
52	$PO_3 + CH_3 = PO_2 + CH_3O$ $PO_2 + CH_3O = PO_3 + CH_3$	$5.00 \cdot 10^{11}$	0	63954 45980	» »

Таблица 4 (окончание).

Номер реакции	Реакция	$A$	$n$	$E_a$ , Дж·моль <sup>-1</sup>	Примечания
53	$PO_3 + CH_3O = CH_2O + HOPO_2$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0	0	Оценка Глода и соавт. <sup>54</sup>
54	$CH_3PO + H = CH_3 + HPO$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0	25080	»
55	$CH_3PO + O = CH_3 + PO_2$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0	0	»
56	$CH_3PO_2 = CH_3PO + O$	$1.00 \cdot 10^{14}$	0	555940	»
57	$PO + H + M = HPO + M$ (низкое давление) <sup>b</sup>	$1.80 \cdot 10^{22}$	-1.95	5559.4	См. <sup>a</sup>
58	$HPO + H = H_2 + PO$	$2.40 \cdot 10^8$	1.50	0	Оценка Глода и соавт. <sup>54</sup>
59	$HPO + O = OH + PO$	$1.70 \cdot 10^8$	1.50	0	То же
60	$HPO + O = PO_2 + H$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0.00	12540	»
61	$HPO + O_2 = PO + HO_2$	$7.00 \cdot 10^{12}$	0.00	83600	»
62	$HPO + OH = PO + H_2O$	$1.20 \cdot 10^6$	2.00	-8360	»
63	$HPO + OH = PO(H)(OH)$	$1.40 \cdot 10^{12}$	0	0	Оценка Глода и соавт. <sup>54</sup>
64	$HOPO + H = H_2O + PO$	$3.00 \cdot 10^{12}$	0	34694	См. <sup>s</sup>
65	$PO(H)(OH) + H = HOPO + H_2$	$5.00 \cdot 10^{13}$	0	0	Оценка Глода и соавт. <sup>54</sup>
66	$PO(H)(OH) + OH = HOPO + H_2O$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0	0	То же
67	$PO(H)(OH) + O = HOPO + OH$	$5.00 \cdot 10^{13}$	0	0	»
68	$HPO + HO_2 = PO + H_2O_2$	$2.00 \cdot 10^{11}$	0	20900	»
69	$HPO + PO_2 = PO + HOPO$	$2.00 \cdot 10^{11}$	0	0	»
70	$HPO + PO_3 = PO + HOPO_2$	$2.00 \cdot 10^{11}$	0	0	»
71	$HPO + CH_3 = PO + CH_4$	$8.10 \cdot 10^5$	1.87	0	»
72	$PO_2 + H + M = HPO_2 + M$ (низкое давление) <sup>b</sup>	$4.87 \cdot 10^{21}$	-2.04	2696.1	См. <sup>d,t</sup>
73	$PO_2 + H + M = HOPO + M$ (низкое давление) <sup>b</sup>	$4.87 \cdot 10^{23}$	-2.04	2696.1	См. <sup>d,u</sup>
74	$HPO_2 = HOPO$	$2.35 \cdot 10^{14}$	0	193952	См. <sup>v</sup>
75	$HPO_2 + H = H_2 + PO_2$	$2.40 \cdot 10^8$	1.50	20900	Оценка Глода и соавт. <sup>54</sup>
76	$HPO_2 + H = PO(H)(OH)$	$5.00 \cdot 10^{12}$	0	20900	То же
77	$HPO_2 + O = OH + PO_2$	$1.70 \cdot 10^8$	1.50	10450	»
78	$HPO_2 + O_2 = PO_2 + HO_2$	$7.00 \cdot 10^{12}$	0	143792	»
79	$HPO_2 + OH = H_2O + PO_2$	$1.20 \cdot 10^6$	2	-8360	»
80	$HPO_2 + OH = H + HOPO_2$	$1.00 \cdot 10^{12}$	0	8360	»
81	$HPO_2 + HO_2 = H_2O_2 + PO_2$	$2.00 \cdot 10^{11}$	0	41800	»
82	$HPO_2 + CH_3 = CH_4 + PO_2$	$8.10 \cdot 10^5$	1.87	29260	»
83	$HPO + PO_2 = HPO_2 + PO$	$1.00 \cdot 10^{11}$	6.00	0	»
84	$HPO_2 + PO_2 = HOPO + PO_2$	$5.00 \cdot 10^{11}$	0	0	»
85	$HPO_2 + PO_3 = HOPO_2 + PO_2$	$5.00 \cdot 10^{11}$	0	0	»

<sup>a</sup> Константа скорости взята из работы <sup>62</sup> (выражение для константы переделано в аррениусовскую форму). <sup>b</sup> Коэффициенты эффективности третьего тела М (H<sub>2</sub>O или H<sub>2</sub>) приведены относительно N<sub>2</sub> (коэффициент эффективности H<sub>2</sub>O равен 16, H<sub>2</sub> — 2.5). <sup>c</sup> Предэкспоненциальный множитель в уравнении для константы скорости прямой реакции вычислен с использованием предэкспоненциального множителя в уравнении для константы скорости обратной реакции с учетом частичного равновесия. Энергия активации прямой реакции CH<sub>3</sub>OH + H = CH<sub>3</sub>O + H<sub>2</sub> (отрыва атома водорода) по результатам вычисления равнялась нулю. Оценка Глода и соавт.<sup>54</sup> <sup>d</sup> В предложенном механизме содержатся несколько реакций с одинаковыми исходными соединениями и продуктами, но они идут по разным каналам (например, реакции отрыва и присоединения). <sup>e</sup> Константа скорости была подогнана к диапазону температур 300–2400 К и P = 1 атм (см. текст). <sup>f</sup> Оценка Глода и соавт.<sup>54</sup> Предэкспоненциальный множитель прямой реакции взят из реакции CH<sub>3</sub>OH + O = CH<sub>3</sub>O + OH.<sup>87</sup> Энергия активации прямой реакции вычислена из энергии активации обратной реакции с учетом частичного равновесия (энергия активации обратной реакции равна 0 (из диаграммы Эванса–Поляни<sup>88</sup>)). <sup>g</sup> По данным расчета константа скорости реакции (22) такая же, как и реакции H<sub>2</sub>O + OH = H<sub>2</sub>O + OH, оценка Глода и соавт.<sup>54</sup> <sup>h</sup> Вычислено по аналогии с реакцией CO + HO<sub>2</sub> = CO<sub>2</sub> + OH (см.<sup>42</sup>). Оценка Глода и соавт.<sup>54</sup> <sup>i</sup> Вычислено по аналогии с реакцией C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + HO<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (см.<sup>89</sup>). Оценка Глода и соавт.<sup>54</sup> <sup>j</sup> Основано на рекомендациях Уокера для реакций RH + O<sub>2</sub> = R + HO<sub>2</sub> (см.<sup>90</sup>). Оценка Глода и соавт.<sup>54</sup> <sup>k</sup> Вычислено по аналогии с реакцией CH<sub>3</sub>OH + CH<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>O + CH<sub>4</sub> (см.<sup>91</sup>). Оценка Глода и соавт.<sup>54</sup> <sup>l</sup> Присоединение атома Н к атому О в PO<sub>2</sub>. Константа скорости, вычисленная Тваровски и увеличенная в 3 раза.<sup>65</sup> <sup>m</sup> По аналогии с реакцией ROH + OH = RO + H<sub>2</sub>O (см.<sup>92</sup>). Энергия активации взята равной энергии связи Н–С (третичный атом углерода), что примерно соответствует энергии связи Н–О в HOPO. <sup>n</sup> Вычислена на основании скорости рекомбинации радикалов. <sup>o</sup> Основана на реакции NO + HO<sub>2</sub> = NO<sub>2</sub> + OH (см.<sup>93</sup>). Оценка Глода и соавт.<sup>54</sup> <sup>p</sup> Вычислена на основе компактного переходного состояния с нулевым активационным барьером. <sup>q</sup> По аналогии с реакцией CH<sub>3</sub> + NO<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (см.<sup>94</sup>). <sup>r</sup> По аналогии с реакцией CH<sub>3</sub> + NO<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>ONO (см.<sup>95</sup>). <sup>s</sup> Реакция присоединения Маки,<sup>55</sup> предэкспоненциальный множитель уменьшен. <sup>t</sup> Присоединение атома Н к атому Р в PO<sub>2</sub>. Предполагается, что 1% от всех продуктов реакции — это HPO<sub>2</sub>. <sup>u</sup> Присоединение атома Н к атому Р в PO<sub>2</sub>. Предполагается, что практически вся реакция идет с образованием HOPO. Константа скорости взята из работы<sup>65</sup>. <sup>v</sup> Константа скорости рассчитана из данных ВАС МР4. Использовалась *цис*-форма переходного состояния.<sup>96,97</sup>

ботки самого механизма, но и в глубоком понимании процессов, происходящих в пламенах с добавками ФОС. В этой работе в качестве меры эффективности действия ингибитора на предварительно перемешанные пламена были использованы два параметра: изменение концентрации радикалов Н и ОН и скорость распространения пламени. Оба параметра обсуждались на примере «бедных» и «богатых» пламен с коэффициентами избытка горючего  $\phi = 0.8$  и 1.3 соответственно.

Ранее упоминалось, что добавка ФОС ингибирует распространение пламени путем ускорения рекомбинации радикалов Н и ОН, поэтому распределение концентраций этих двух радикалов по зоне пламени без добавки и с добавкой ФОС является важным показателем. Как следует из результатов расчета,<sup>53</sup> ДММФ заметно снижает концентрацию этих радикалов в обоих пламенах, при этом концентрация радикала Н в богатом пламени снижается быстрее, чем в бедном. На этом основании авторы делают вывод, что имеется разница в эффективности ингибирования бедных и богатых пламен добавками ФОС (эффективность ингибирования представляет собой разницу в скоростях распространения пламен без добавки ( $u_0$ ) и с добавкой ( $u$ ) ДММФ, нормированную к скорости распространения пламени без добавки ДММФ:  $(u_0 - u)/u_0$ ). По данным эксперимента и расчета была построена зависимость эффективности ингибирования от коэффициента избытка горючего ( $\phi$ ). Эта величина оказалась очень чувствительной к точности измерения скорости горения.<sup>‡</sup> Разработанный Национальной Ливерморской лабораторией механизм ингибирования пламен добавками ФОС хорошо описывает зависимость эффективности ингибирования от коэффициента избытка горючего.

Согласно данным моделирования,<sup>98</sup> эффективность ингибирования распространения пламени путем добавления ДММФ монотонно растет с ростом коэффициента избытка горючего от 0.8 до 1.3. Однако авторы работы<sup>53</sup> при проведении эксперимента с богатыми и бедными пламенами не обнаружили существенных различий в действии ДММФ на эти пламена, и только расчеты показали небольшое различие в эффективности ингибирования таких пламен. Для того чтобы понять, каким образом ФОС ингибируют бедные и богатые пламена, было выполнено детальное исследование циклов ингибирования этих пламен.<sup>53</sup> С помощью программы PREMIX<sup>99</sup> авторы осуществили моделирование профилей концентраций ФОС, участвующих в рекомбинации радикалов Н и ОН, в свободно распространяющемся пропано-воздушном пламени с добавкой ДММФ при  $P = 1$  атм и рассчитали профили скоростей образования  $\text{PO}_2$  для бедного (рис. 17,а) и богатого (рис. 17,б) пламен. Из полученных данных следует, что для обоих пламен основной реакцией образования  $\text{PO}_2$  является реакция



Этот путь образования  $\text{PO}_2$  логичен для бедного пламени, характеризующегося высокой концентрацией радикалов ОН, но для богатого пламени, характеризующегося высокой концентрацией радикалов Н, логичнее было предположить, что основной реакцией образования  $\text{PO}_2$  будет реакция (10).

Однако оказалось, что реакция (10) вносит несущественный вклад в образование  $\text{PO}_2$  из-за ее высокой энергии активации (11 ккал·моль<sup>-1</sup>) (для сравнения, энергия активации реакции (11) составляет  $-1.5$  ккал·моль<sup>-1</sup>). Основной реакцией расходования  $\text{PO}_2$  в обоих пламенах является реакция (7). Вместе реакции (7) и (11) образуют каталитический

‡ Следует отметить, что точность измерения скоростей распространения богатых пламен относительно низкая. Это затрудняет сравнение экспериментальных и расчетных данных.

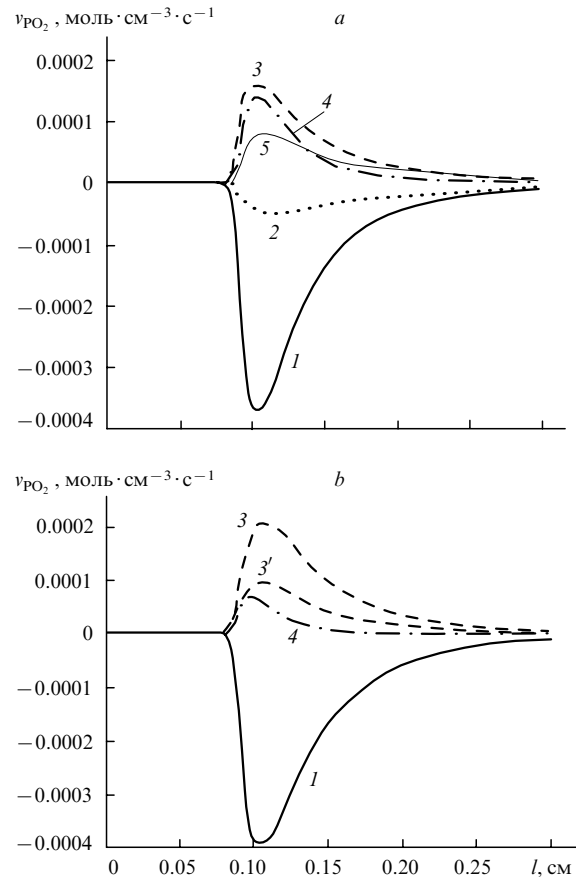
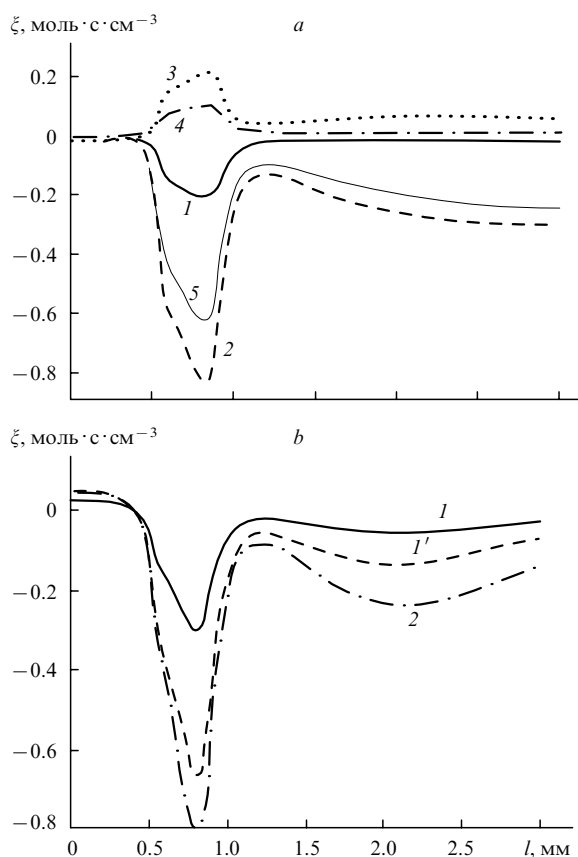


Рис. 17. Скорости образования и расходования  $\text{PO}_2$  ( $v_{\text{PO}_2}$ ) по реакциям (6)–(9) и (11) в бедном (а) и богатом (б) пламенах.<sup>53</sup> 1, 2 — расходование  $\text{PO}_2$  по реакциям (7) и (6) соответственно, 3–5 — образование  $\text{PO}_2$  по реакциям (11), (8) и (9) соответственно (3 — через отрыв Н, 3' — через образование аддукта).

цикл  $\text{НОРО} \rightleftharpoons \text{PO}_2$ , в котором радикалы Н и ОН рекомбинируют с образованием  $\text{H}_2\text{O}$ .

В работе<sup>53</sup> проанализированы коэффициенты чувствительности ( $\xi$ ) реакций (6)–(11) к концентрации атомов Н для определения тех из них, которые оказывают максимальное влияние на концентрацию атомов водорода, и для установления природы ключевого ингибитора. Коэффициенты чувствительности отдельных реакций к концентрации атомов Н определялись как производные массовой доли атомов Н по предэкспоненциальному множителю, входящему в уравнение константы скорости (рис. 18). Отрицательное значение коэффициента чувствительности означает, что увеличение скорости рассматриваемой реакции приводит к снижению концентрации атомов Н, т.е. к ингибированию, а положительное — к увеличению концентрации. При этом рассматривались только реакции с участием соединений типа  $\text{H}_x\text{PO}_y$ . Авторы работы<sup>53</sup> отмечают, что коэффициент чувствительности ключевой реакции (1) к концентрации атомов Н по своей величине намного превышает коэффициенты чувствительности других реакций.

Было установлено,<sup>53</sup> что максимальная чувствительность реакций с участием соединений  $\text{H}_x\text{PO}_y$  к концентрации атомов Н в пламени наблюдается в зоне образования конечных продуктов. Наиболее чувствительной к концентрации атомов Н является реакция (7), а в бедном пламени еще и реакция (9) (константа скорости последней реакции увеличи-

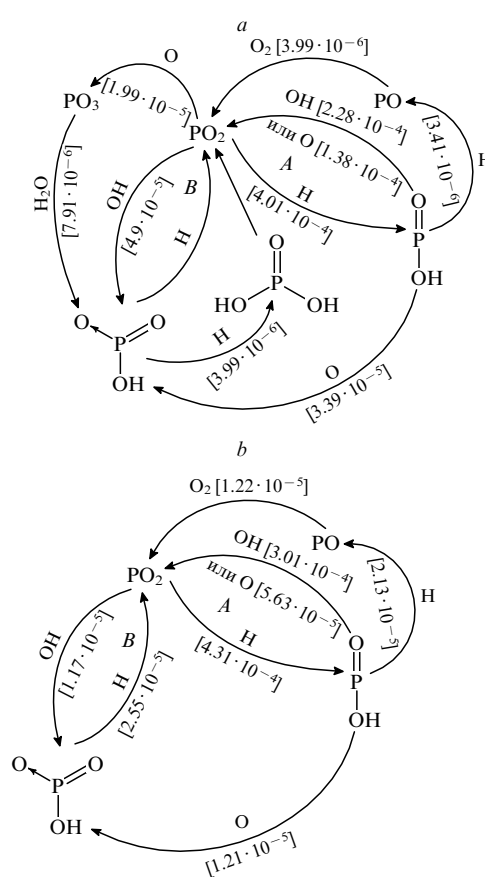


**Рис. 18.** Чувствительности реакций с участием  $H_xPO_y$ , протекающих в бедном (a) и богатом (b) пламенах, к концентрации атома Н.<sup>53</sup> 1, 1' — реакции (11) (1 — через образование аддукта, 1' — через отщепление атома Н); 2 — реакции (7); 3 — реакции (6); 4 — реакции (12); 5 — реакции (9).

вається благодаря появлению нового реакционного пути, который обсуждался ранее).

Любопытным фактом является увеличение скорости реакции (6) в бедном пламени при увеличении концентрации атомов Н (в богатом пламени чувствительность этой реакции к концентрации атомов Н незначительна). Авторы считают,<sup>53</sup> что изменение знака коэффициента чувствительности реакции (6) к концентрации атомов Н наблюдается благодаря тому, что концентрации радикалов Н и ОН в цикле  $НОРО \rightleftharpoons PO_2$  уменьшаются быстрее, чем в цикле  $НОРО_2 \rightleftharpoons PO_2$ . Образование  $НОРО_2$  по реакции (6) приводит к снижению концентрации  $PO_2$  и уменьшению скорости реакции (7), в результате чего меньшее количество радикалов Н и ОН рекомбинирует. Это заставляет предположить, что соединение  $НОРО$  является лучшим катализатором, чем  $НОРО_2$ . В бедном пламени, где концентрация  $НОРО_2$  больше, чем в богатом, можно было бы ожидать снижения эффективности ингибирования. Данные расчета относительного изменения скорости распространения пламени (см. ниже) также показывают, что в бедных смесях фосфор ингибирует пламя менее эффективно, чем в богатых.

Чувствительность других реакций была интерпретирована авторами работы<sup>53</sup> исходя из того факта, что в каталитическом цикле  $НОРО \rightleftharpoons PO_2$  рекомбинация атомов Н и ОН протекает более эффективно, чем в цикле  $НОРО_2 \rightleftharpoons PO_2$ . Увеличение констант скоростей реакций, направляющих реакционный поток по более эффективному циклу  $НОРО \rightleftharpoons PO_2$ , приводит к снижению концентраций радикалов Н и ОН (ингибирование пламени), а увеличение констант скоростей реакций, направляющих реакционный поток через цикл  $НОРО_2 \rightleftharpoons PO_2$ , приводит к снижению общей скорости



**Рис. 19.** Пути превращения  $PO_2$  в бедном (a) и богатом (b) пламенах.<sup>53</sup>

рекомбинации радикалов Н и ОН, а следовательно, к увеличению их концентрации в пламени.

Реакция



направляющая реакционный поток по менее эффективному циклу, ускоряет образование радикалов Н и ОН. То же можно сказать о реакции (6). Обе эти реакции характеризуются положительным коэффициентом чувствительности к концентрации атомов Н. В то же время увеличение константы скорости реакции (9) возвращает реакционный поток к более эффективному циклу  $НОРО \rightleftharpoons PO_2$  и ингибирует образование радикалов Н и ОН. Пути превращения исходных компонентов, конечных и промежуточных продуктов в бедном и богатом пламенах схематически изображены на рис. 19, a, b соответственно (приведены только реакции со скоростями  $> 2 \cdot 10^{-6}$  моль·см<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>, которые вносят максимальный вклад в образование и расходование радикалов Н и ОН (даны в квадратных скобках §)).

Как видно из рис. 19, основными циклами ингибирования являются циклы  $НОРО \rightleftharpoons PO_2$  (цикл А) и  $НОРО_2 \rightleftharpoons PO_2$  (цикл В). В обоих циклах фосфорные соединения действуют как катализаторы рекомбинации радикалов Н и ОН с образованием  $H_2O$ . Реакция (12) также имеет место и является частью большого цикла. МакДональд и соавт.<sup>100</sup> наблюдали также рекомбинацию двух атомов Н с участием  $PO_2$  и  $НОРО$  в диффузионных пламенах. Анализ показал, что реакции рекомбинации  $H + ОН$  и  $H + O$  доминируют над реакцией  $H + H$ .

§ Значения скоростей реакций приведены на расстоянии 1.07 мм от поверхности горелки, где скорость образования  $PO_2$  максимальна.

Для того чтобы понять, как два цикла ингибирования меняются с изменением коэффициента избытка горючего, была изучена степень окисления ключевых фосфорсодержащих соединений в условиях бедных и богатых пламен. Можно было ожидать (что и было показано в работе<sup>52</sup>), что в бедном пламени в большей концентрации будут присутствовать соединения с большей степенью окисления (например,  $\text{НОРО}_2$ ), чем соединения с меньшей степенью окисления (например,  $\text{НОРО}$ ). Для богатого пламени справедливо обратное утверждение: концентрация  $\text{НОРО}$  больше концентрации  $\text{НОРО}_2$ . Концентрация  $\text{НРО}$  в обоих типах пламен незначительна и не влияет на скорости реакций. В результате различия концентраций  $\text{НОРО}$  и  $\text{НОРО}_2$ , т.е. в зависимости от коэффициента избытка горючего, меняются направления реакционных потоков. В обоих пламенах более эффективным является цикл  $\text{НОРО} \rightleftharpoons \text{РО}_2$ , но в богатом пламени, где концентрация  $\text{НОРО}$  больше, чем в бедном, он на 30% эффективнее цикла  $\text{НОРО}_2 \rightleftharpoons \text{РО}_2$ . В богатом пламени в ингибировании значительную роль играет соединение  $\text{РО}$ , в то время как в бедном пламени таким соединением является  $\text{РО}_3$ . В бедном пламени цикл  $\text{НОРО}_2 \rightleftharpoons \text{РО}_2$  примерно в 5 раз важнее, чем в богатом пламени, благодаря намного более высокой концентрации  $\text{НОРО}_2$ . По этой причине становится важным путь ингибирования с участием  $(\text{НО})_2\text{РО}$ .

Следует отметить, что хотя эффективности ингибирования пламени с участием каталитических циклов  $\text{НОРО}_2 \rightleftharpoons \text{РО}_2$  и  $\text{НОРО} \rightleftharpoons \text{РО}_2$  в бедном и богатом пламенах различаются, общая их эффективность в обоих случаях сравнима, т.е. фосфор «находит» наиболее эффективный путь для ингибирования пламени. Таким образом, способность соединений фосфора ингибировать пламя по своей сути уникальна.

Другой интересный момент заключается в том, что реакции ингибирования пламени фосфорсодержащими соединениями максимально эффективны в достаточно высокотемпературной области пламени при  $T > 1600 \text{ K}$  (это соответствует расстоянию 0.9 мм от поверхности горелки). Это связано с тем, что при  $T < 1300 \text{ K}$  концентрации всех ключевых фосфорсодержащих радикалов малы (температура 1300 К, которую авторы приняли за точку отсчета, отвечает расходованию половины ДММФ). Соединение  $(\text{НО})_2\text{РО}$ , образующееся в начале зоны горения и также являющееся ингибитором, расходуется при более высокой температуре.

Авторы работы<sup>53</sup> указали на определенное сходство ФОС с «идеальным» ингибитором, описанным Рамминджером и соавт.,<sup>101</sup> которые на примере стехиометрического метано-воздушного пламени показали, что при 1 атм эффективный ингибитор начинает работать при  $T > 1700 \text{ K}$  и не теряет активности по крайней мере до 2150 К. По мнению авторов работы<sup>101</sup>, ингибитор, проявляющий активность при низких температурах, является малоэффективным. Этот вывод основан на численных расчетах скорости распространения и структуры пламени, а также на вычислении скорости образования и расходовании радикалов по зоне пламени. Расчеты<sup>101</sup> показали, что ингибирование протекает наиболее эффективно в том случае, когда максимум скорости обрыва цепи в реакциях каталитической рекомбинации радикалов  $\text{H}$  и  $\text{OH}$  с участием ингибитора совпадает с максимумом концентрации этих радикалов. Анализ модели показал, что фактическим критерием является совпадение в пространстве максимумов скорости образования атомов  $\text{H}$  по реакции квадратичного разветвления цепи (1) и скоростей расходовании атомов  $\text{H}$  в реакциях каталитической рекомбинации.

Исследования<sup>75, 102</sup>, которые отчасти подтвердили выводы авторов работы<sup>53</sup>, посвящены изучению структуры метано-кислородных пламен с добавками ТМФ, стабилизи-

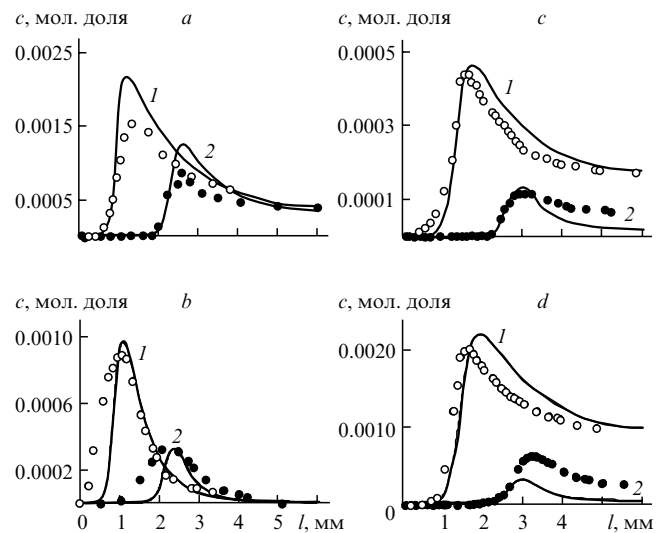


Рис. 20. Профили концентраций радикалов  $\text{H}$  ( $b, d$ ) и  $\text{OH}$  ( $a, c$ ) в бедном ( $a, b$ ) и богатом ( $c, d$ ) пламенах без добавки (светлые точки и кривые 1) и с добавкой (темные точки и кривые 2) 0.22 об.% ТМФ.<sup>102</sup> Точки — экспериментальные данные, линии — результаты моделирования.

рованных на плоской горелке при атмосферном давлении. На рис. 20,  $a-d$  приведены профили концентраций радикалов  $\text{H}$  и  $\text{OH}$  в бедном ( $\phi = 0.8$ , рис. 20,  $a, b$ ) и богатом ( $\phi = 1.2$ , рис. 20,  $c, d$ ) пламенах без добавки и с добавкой 0.22 об.% ТМФ. Следует отметить, что в работе<sup>102</sup> впервые были измерены профили концентраций атома водорода в пламени при атмосферном давлении. Обнаружено, что введение ингибитора приводит к более резкому снижению концентраций радикалов  $\text{H}$  и  $\text{OH}$  в богатом пламени по сравнению с бедным, при этом максимальное снижение концентрации радикалов  $\text{H}$  и  $\text{OH}$  наблюдается в зоне протекания химических реакций, а не в зоне образования конечных продуктов горения (что согласуется с результатами моделирования<sup>53</sup>).

В работах<sup>75, 102</sup> установлено, что концентрации радикалов и ключевых фосфорсодержащих соединений в зоне продуктов горения в ингибированных пламенах при атмосферном давлении близки к равновесным значениям. Сопоставление экспериментальных данных с результатами расчета структуры пламен с использованием механизма ингибирования<sup>53</sup> показывает, что в случае бедных пламен между ними имеется удовлетворительное согласие. Для богатых углеводородных пламен согласие менее удовлетворительное, что, вероятно, связано с тем, что механизм ингибирования богатых пламен нуждается в доработке. На это указывают и результаты исследования<sup>103</sup>, в котором изучалась структура богатого и стехиометрического метано-кислородных пламен без добавки и с добавкой  $\sim 0.05$  об.% ДММФ при давлении 660–670 Торр. Экспериментальная методика, используемая в работе<sup>103</sup>, включала микрозондовый отбор пробы из пламени с последующим анализом газообразных продуктов методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье. Хотя применяемая методика отбора не позволила авторам измерить концентрации лабильных компонентов, тем не менее ими были измерены профили концентраций формальдегида, метанола, всех  $\text{C}_2$ -углеводородов, а также оксидов  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  в пламени.

Установлено, что добавка ДММФ в богатое пламя приводит почти к семикратному увеличению концентрации метанола и двукратному увеличению концентрации ацетилена, при этом концентрация этилена несколько снижается.

Поскольку для превращения радикала  $\text{CH}_3$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  требуется атом кислорода, а для превращения  $\text{CH}_3$  в углеводороды  $\text{C}_2$  необходим только  $\text{CH}_3$ , то увеличение концентрации  $\text{CH}_3\text{OH}$  может свидетельствовать об изменении концентрации атомов кислорода в пламени при введении ингибитора.

Проведенное авторами работы<sup>103</sup> моделирование структуры пламен с использованием двух разных механизмов ингибирования добавками ФОС, предложенных авторами работ<sup>54,65</sup>, показало, что ни один из этих механизмов не предсказывает правильно изменения концентраций  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{C}_2$ -углеводородов, вызванные введением ингибитора. Несогласие результатов эксперимента и моделирования указывает на то, что ни одна из использованных в расчетах моделей не учитывает важнейших процессов химии ингибирования богатых пламен ФОС. Таким образом, механизм ингибирования богатых пламен добавками ФОС, учитывающий взаимодействие фосфорсодержащих продуктов с углеродсодержащими компонентами пламен, до сих пор не разработан, что отчасти связано с недостаточным пониманием химии горения углеводородов в условиях избытка горючего и с отсутствием модели, описывающей горение богатых пламен.

#### б. Скорость распространения пламен с добавками фосфорорганических соединений

Изучена зависимость скорости свободного распространения пропано-воздушного пламени состава 4 : 96 от концентрации добавки ФОС при начальной температуре  $95^\circ\text{C}$ .<sup>104</sup> Результаты измерения скоростей распространения пламен с добавками 19 различных ФОС, включая фторированные ФОС, приведены на рис. 21. Здесь же представлены результаты расчета для ТМФ. Все исследуемые соединения продемонстрировали близкую эффективность (в пределах погрешности измерений).<sup>104</sup> Используемые ФОС и их температуры кипения представлены в табл. 5.

Снижение нормальной скорости распространения пламени при введении в него ингибитора происходит благодаря двум факторам: химическому (гибель радикалов) и тепловому (разбавление пламени ингибитором и введение в него дополнительного горючего). Для определения вклада от каждого из этих факторов был использован метод, осно-

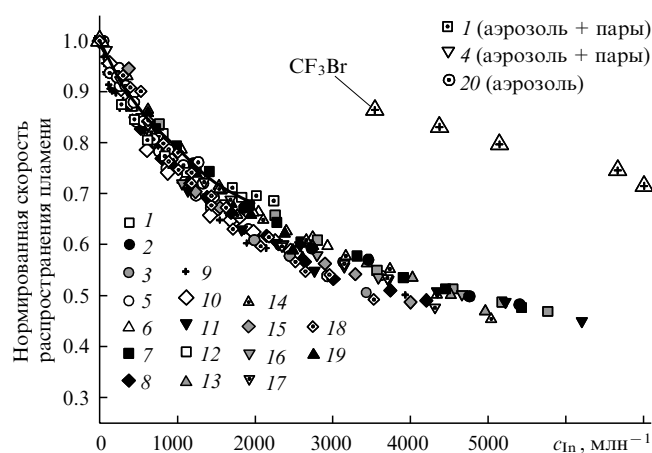


Рис. 21. Скорость распространения пламени  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2$  в зависимости от концентрации ингибитора ( $c_{\text{ин}}$ ).<sup>104</sup>

В качестве ингибиторов использовались различные ФОС (приведены в табл. 5) и  $\text{CF}_3\text{Br}$ . Точки — экспериментальные данные, сплошная линия — результат моделирования с добавлением ТМФ.

Таблица 5. Исследованные пламегасители и их температуры кипения.

Номер соединения	ФОС	Температура кипения, $^\circ\text{C}$	Давление, Торр
1	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$ (ТМФ)	180	760
2	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$	215	760
3	$(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$	187	760
4	$(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$	90	0.5
5	$(\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$	97	2.5
6	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$ (ДММФ)	181	760
7	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$	194	760
8	$(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$	193	760
9	$(\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$	92	9
10	$(\text{C}_3\text{F}_7)_3\text{PO}$	144	760
11	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$	111	760
12	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$	204	760
13	$(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$	194	760
14	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$	158	760
15	$(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$	131	760
16	$(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$	95	3
17	$(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CF}_3$	147	760
18	$(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{PO}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)$	83	10
19	$\text{POCl}_3$	105	760
20	$\text{H}_3\text{PO}_4$ (60%-ный водный раствор)	—	—
21	$(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$	115	6

ванный на анализе кривых зависимости скорости распространения пламени от предельной концентрации ингибитора.<sup>105</sup> (Этот метод ранее был успешно использован для сравнения химической эффективности добавок.<sup>106</sup>) Показано, что при введении исследованных ФОС в пламя в небольших концентрациях ( $<0.3$ – $0.4\%$ ) основным фактором, влияющим на уменьшение скорости горения, является гибель радикалов в реакциях рекомбинации с участием этих ФОС. Поэтому эффективность всех исследованных соединений близка (см. рис. 21), практически не зависит от их химической структуры и определяется наличием атома фосфора в их молекуле.

В работе<sup>75</sup> изучено влияние ТМФ (0.06 об.%) на скорость распространения метано-воздушных пламен при температуре смеси  $35^\circ\text{C}$  в зависимости от стехиометрического состава смеси (значение  $\phi$  менялось в диапазоне от 0.75 до 1.45). Скорость распространения пламени измерялась методом теплового потока в горелку<sup>23,24</sup> и рассчитывалась с применением механизма ингибирования пламен соединениями фосфора, описанного в работах<sup>53,86</sup>, и двух различных механизмов окисления метана — механизма GRI<sup>46</sup> и механизма Курана<sup>50,51</sup> (рис. 22).

Значения рассчитанных скоростей распространения пламени зависели от выбранного механизма окисления метана, при этом ни один из используемых механизмов не позволил удовлетворительно описать измеренную зависимость скорости горения от коэффициента избытка горючего во всем его диапазоне (это дополнительный аргумент в пользу несовершенства предлагаемых многостадийных кинетических моделей горения углеводородов).

На рис. 23 приведена эффективность ингибирования пламен ( $E_f$ ) в зависимости от  $\phi$ . Значение

$$E_f = \frac{u_0 - u}{u_0}$$

определяли из данных эксперимента и моделирования. Все кривые (как рассчитанные из экспериментальных данных, так и полученные в процессе моделирования) имели максимум в области  $\phi = 1.1$ – $1.3$ . Данные расчетов предсказывают рост

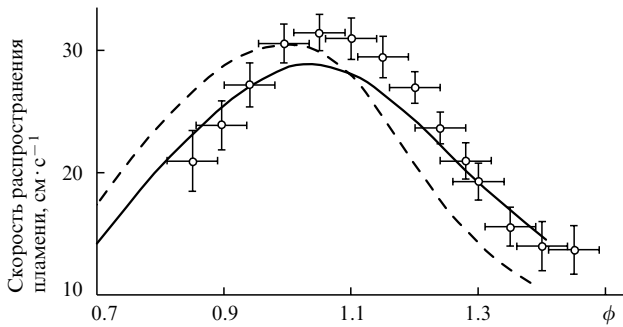


Рис. 22. Скорость распространения метано-воздушных пламен с добавкой 0.06 об.% ТМФ в зависимости от  $\phi$ .<sup>75</sup>

Точки — экспериментальные данные, сплошная линия — результаты моделирования с использованием механизма GRI,<sup>46</sup> пунктирная линия — моделирование с применением механизма Курана.<sup>50, 51</sup>

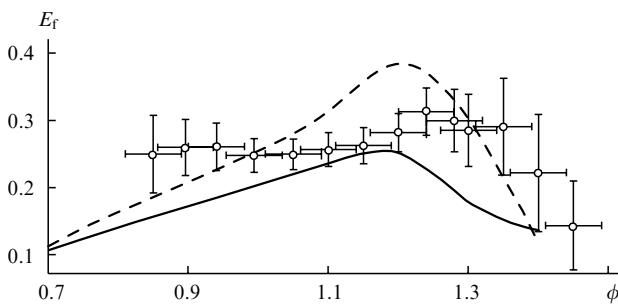


Рис. 23. Эффективность ингибирования ( $E_q$ ) в зависимости от  $\phi$ .<sup>104</sup>

Точки — экспериментальные данные, сплошная линия — результаты моделирования с использованием механизма GRI,<sup>46</sup> пунктирная линия — с использованием механизма Курана.<sup>50, 51</sup>

эффективности ингибирования в диапазоне  $\phi = 0.7-1.2$ , что объясняется большей эффективностью цикла  $\text{PO}_2 \rightleftharpoons \text{НОРО}$  по сравнению с  $\text{PO}_2 \rightleftharpoons \text{НОРО}_2$ . Эффективность ингибирования, рассчитанная из экспериментальных данных, в этом диапазоне  $\phi$  практически не меняется. Падение эффективности ингибирования в богатых пламенах авторы работы<sup>74</sup> связывают с неполным превращением фосфорсодержащих продуктов деструкции ТМФ в активные ингибиторы — оксиды фосфора и фосфорные кислоты. Полученные данные указывают на то, что необходимы дальнейшие исследования химии горения ФОС с целью установления механизма ингибирования пламен с большим избытком горючего.

## 2. Диффузионные пламена, возникающие на противотоках горючего и окислителя

В последнее время возрос интерес к исследованию диффузионных пламен. Диффузионное пламя, возникающее на противотоках горючего и окислителя, является удобным объектом исследований по следующим причинам. Такое пламя стабилизировано в пространстве между соплами на некотором расстоянии от них в условиях, близких к адиабатическим. Несмотря на то что диффузионное пламя является двумерным, моделирование его структуры сводится к одномерной задаче, что реализовано в широко доступной программе OPDIFF.<sup>35</sup> Это позволяет сравнивать экспериментальные данные по структуре пламени с результатами моделирования и делает пламена на противотоках удобным объектом исследования в химии горения ФОС.

Рассмотрим работы<sup>36, 37, 107</sup>, которые посвящены изучению действия ФОС на диффузионные пламена, стабилизированные на горелке Поттера с противоположно направленными потоками горючего и окислителя. Диффузионные пламена являются «растяженными». Важнейшая характеристика таких пламен — степень растяжения ( $a$ ,  $\text{с}^{-1}$ ), которая рассчитывается по формуле

$$a = \frac{2V}{L} \left( 1 + \frac{V_f}{V_{\text{ox}}} \sqrt{\frac{\rho_f}{\rho_{\text{ox}}}} \right),$$

где  $V$  — линейная скорость газа,  $L$  — расстояние между соплами,  $\rho$  — плотность (индексы  $f$  и  $\text{ox}$  относятся к горючему и окислителю соответственно). Степень растяжения фактически обратно пропорциональна времени пребывания реагирующей смеси в пламени. Эту величину называют также градиентом скорости (изменение скорости потока газа в пространстве между двумя соплами).

Типичные значения степени растяжения пламен на противотоках составляют от 100 до 800  $\text{с}^{-1}$ . Чем выше скорости подачи горючего и окислителя, тем больше степень растяжения пламени. В конце концов при определенном значении степени растяжения (степень растяжения при гашении) происходит гашение пламени. Ингибитор (пламегаситель) снижает величину степени растяжения пламени, необходимую для его гашения, поэтому эффективность пламегасителей удобно определять из зависимости степени растяжения пламени при гашении от концентрации пламегасителя.

В работе<sup>100</sup> для сравнения эффективности гашения пламен на противотоках различными ингибиторами был предложен параметр  $E_q$ , рассчитываемый по формуле

$$E_q = \frac{a_{q0} - a_q}{a_{q0}},$$

где  $a_{q0}$  — степень растяжения пламени при гашении чистого пламени,  $a_q$  — степень растяжения пламени при гашении пламени с добавкой ингибитора. Индекс  $q$  (quenching) показывает, что все параметры относятся к моменту гашения. Найдено, что ДММФ и ТМФ являются в 2–4 раза более эффективными гасителями, чем  $\text{CF}_3\text{Vg}$ .<sup>7, 63, 108, 109</sup> Введение добавки фосфорсодержащего вещества (в количестве 1500  $\text{млн}^{-1}$ ) уменьшает величину степени растяжения пламени на пределе гашения на 35%. Обнаружено, что введение добавки в поток окислителя в диффузионном метано-воздушном пламени в 2–4 раза более эффективно, чем ее введение в поток горючего (при этом в диффузионном пламени со стороны введения горючего образуется область с избытком горючего).<sup>109</sup> Это объясняется низкой эффективностью ингибирования богатых пламен ( $\phi > 1.2$ ) соединениями фосфора.<sup>75</sup>

Исследована эффективность гашения пламени  $\text{CH}_4/\text{O}_2 - \text{O}_2/\text{N}_2$  (0.2/0.8–0.4/0.6) на противотоках добавками 14 ФОС и  $\text{CF}_3\text{Vg}$  (рис. 24, нумерация ФОС соответствует приведенной в табл. 5).<sup>104</sup> Добавки вводились в поток окислителя, температура которого составляла 100°C. Зависимости степени растяжения при гашении от концентрации ингибиторов были сопоставлены со степенью растяжения при гашении одним из наиболее эффективных ингибиторов — пентакарбонилем железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (кривая 2 на рис. 24).<sup>110</sup>

Как показали результаты измерений, все исследованные ФОС при  $c_{\text{in}} < 0.1$  об.% обладали одинаковой эффективностью, в 7 раз превышающей эффективность  $\text{CF}_3\text{Vg}$ , но в 3 раза меньшей эффективности пентакарбонила железа. Эти результаты свидетельствуют о том, что эффективность ФОС зависит от концентрации оксидов фосфора и фосфорных кислот и слабо зависит от строения исходной молекулы. Рассчитанные значения (кривая 3 на рис. 24) степени растя-

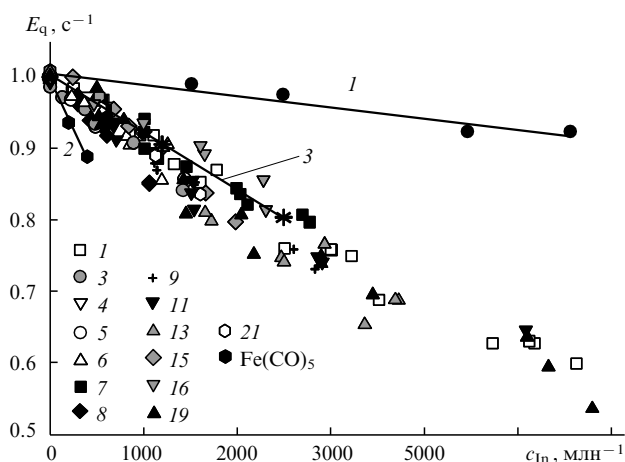


Рис. 24. Зависимости степени растяжения пламени при гашении ( $E_q$ ) на противотоках от начальной концентрации ингибитора ( $c_{in}$ ).<sup>104</sup> Ингибитор: ФОС (нумерация соединений соответствует приведенной в табл. 5),  $CF_3Br$  (кривая 1),  $Fe(CO)_5$  (кривая 2). 3 — результаты расчета для ТМФ.

жения при гашении для пламен с добавкой 0.12 и 0.25 об.% ТМФ (обозначены \* на рис. 24) с использованием механизма ингибирования ФОС, предложенного в работах<sup>58,85</sup>, сопоставлены с данными эксперимента. Экспериментально установлено, что степень растяжения при гашении 0.12 и 0.25 об.% ТМФ уменьшается на 10 и 20% соответственно, при этом численное моделирование предсказывает падение на 9.4 и 18.8%. Таким образом, результаты измерения с хорошей точностью совпадают с данными расчета.

Химическая структура пламен на противотоках (диффузионных и предварительно перемешанных) исследовалась методами лазерно-индуцированной флуоресценции<sup>7,8,111,112</sup> и зондовой масс-спектрометрии.<sup>113–115</sup> Метод молекулярно-пучковой масс-спектрометрии для зондирования диффузионного пламени на противотоках был впервые применен авторами работы<sup>116</sup>. В работах<sup>113–118</sup> получены профили концентраций стабильных компонентов и соединений фосфора, а также измерен профиль концентраций радикала ОН в пламени без добавки и с добавкой 0.12 об.% ТМФ.

Анализ профилей концентраций оксидов фосфора и фосфорных кислот показывает, что состав этих соединений в «бедной» части диффузионного пламени (где существует избыток кислорода) соответствует их составу в бедном предварительно перемешанном пламени, где преобладает  $HOPO_2$ .<sup>75,102</sup> В «богатой» области диффузионного пламени основным фосфорсодержащим компонентом является  $HOPO$ , что характерно для богатых предварительно перемешанных пламен.<sup>75,102</sup> Численный расчет распределения температуры пламени и сопоставление полученных данных с результатами измерений показало, что измерение температуры термопарой, расположенной на оси горелки, дает значения, наилучшим образом совпадающие с результатами расчета.

Структура пламени была также рассчитана методом моделирования с использованием механизма ингибирования ФОС.<sup>53,85</sup> Рассчитанные профили концентраций с удовлетворительной точностью описывают данные эксперимента, однако экспериментально полученные профили концентраций соединений в пламени немного уширены по сравнению с рассчитанными, что объясняется несовершенством модели, на которой базируется программа OPPDIF (модель не учитывает краевые эффекты).

### 3. Диффузионные пламена со спутным потоком воздуха

Исследования диффузионных пламен со спутным потоком воздуха в первую очередь направлены на определение минимальных гасящих концентраций пламегасителей методом чашечной горелки. Изучение ФОС, не содержащих атомов фтора, выявило их горючесть и бесперспективность в использовании в качестве самостоятельных пламегасителей, поэтому были выбраны фторзамещенные ФОС. Измерения МГК фторзамещенных фосфорорганических ингибиторов методом чашечной горелки проводились независимо российскими<sup>31</sup> и американскими<sup>119</sup> исследователями. В обеих работах применялась практически одинаковая чашечная горелка с подачей пламегасителей через форсунку, отличие заключалось лишь в температуре потока воздуха: в работе<sup>119</sup> исследования проводились при 55°C, а в работе<sup>31</sup> — при 75°C. Кроме того, в работе<sup>31</sup> дополнительно были исследованы пять фторорганических соединений и  $CF_3Br$  (следует отметить, что фторорганические соединения оказались менее эффективными, чем ФОС). Измеренные величины МГК приведены в табл. 6. Минимальные гасящие концентрации обычно измеряют в объемных долях или процентах, но с практической точки зрения важно знать массовую МГК. Анализ данных, приведенных в табл. 6, показывает, что многие фторсодержащие ФОС способны гасить пламя при малых объемных концентрациях, но из-за большой молекулярной массы их массовый расход превышает расход такого менее эффективного ингибитора, как  $CF_3Br$ . К сожалению, погасить пламя соединением  $(CF_3)_3PO$ , имеющим небольшой молекулярный вес, не удалось,<sup>119</sup> по-видимому, из-за его горючести.

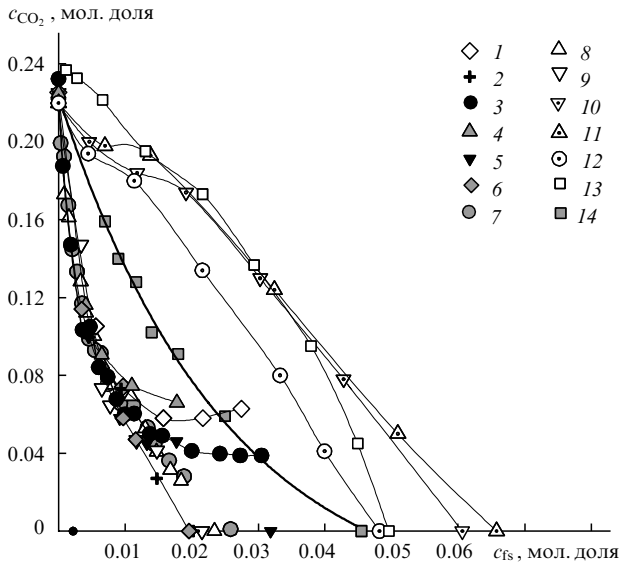
Результаты экспериментов на чашечной горелке позволяют получить не только величину МГК, но и зависимость гасящей концентрации одного пламегасителя (часто инертного разбавителя, например  $CO_2$ ) от гасящей концентрации другого, обычно активного, агента. Так, на рис. 25 приведены зависимости гасящей концентрации  $CO_2$  от гасящей концентрации фторзамещенных ФОС, фторорганических соединений и  $CF_3Br$ . Из приведенных данных видно, что

Таблица 6. Минимальные гасящие концентрации фторзамещенных ФОС и  $CF_3Br$ .<sup>31</sup>

Соединение	Минимальная гасящая концентрация	
	об.%	$г \cdot м^{-3}$
$[(CF_3)_2CHO]_2PO(C_2H_5)$	$2.0 \pm 0.2$	366
$[(CF_3)_2CHO]_3P$	$2.2 \pm 0.2$	523
$(CF_3CH_2O)_2PO(CF_3)$	$2.3 \pm 0.2$	322
$(CF_3CH_2O)_3P$	$2.6 \pm 0.2$ (3.1) <sup>a</sup>	381
$(CF_3CH_2O)_2PO[OCH(CF_3)_2]$	Нет гашения при концентрации 3%	—
$(CF_3CH_2O)PO[OCH(CF_3)_2]_2$	Горит	—
$(CF_3CH_2O)_2PO(C_2H_5)$	»	—
$[(CF_3)_2CHO]_2PO(CH_3)$	$3.0 \pm 0.2$	530
$[(CF_3)_2CHO]_2PO(CF_3)$	$2.0 \pm 0.2$	400
$(CF_3)_3PO$	Нет гашения при концентрации 5% (см. <sup>a</sup> )	—
$(CF_3)_2(CH_3)OP$	Воспламеняется на воздухе <sup>a</sup>	—
$(CF_3CH_2O)_2P(CF_3)$	$3.0^a$	400
$(CH_3O)PO(CF_3)_2$	$4.6^a$	443
$(CF_3CH_2O)P(CF_3)_2$	$1.8^a$	215
$(CF_3CH_2O)PO(CF_3)_2$	Нет гашения при концентрации 5% (см. <sup>a</sup> )	—
$CF_3Br$	4.6	306

<sup>a</sup> Данные работы<sup>119</sup>.





**Рис. 25.** Зависимость гасящей концентрации  $CO_2$  от гасящей концентрации ( $c_{fs}$ ) фторзамещенных ФОС (кривые 1–9), фторорганических соединений (кривые 10–13) и  $CF_3Br$  (кривая 14).<sup>31</sup> Соединения: 1 —  $(CF_3CH_2O)_2PO(C_2H_5)$ , 2 —  $[(CF_3)_2CHO]_2.PO(C_2H_5)$ , 3 —  $(CF_3CH_2O)_2PO[OCH(CF_3)_2]$ , 4 —  $(CF_3CH_2O).PO[OCH(CF_3)_2]_2$ , 5 —  $[(CF_3)_2CHO]_2PO(CH_3)$ , 6 —  $[(CF_3)_2CHO]_2.PO(CF_3)$ , 7 —  $(CF_3CH_2O)_3P$ , 8 —  $(CF_3CH_2O)_2PO(CF_3)$ , 9 —  $[(CF_3)_2CHO]_3P$ , 10 —  $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CH_2CF_3$ , 11 —  $CF_3CF_2CF_2OCF_2CH_2CF_3$ , 12 —  $(CF_3)_2C=CF_2CF_3$ , 13 —  $(CF_3)_2CF_2CF=CF_3$ , 14 —  $CF_3Br$ .

несмотря на отличающиеся значения МГК, все фосфорсодержащие пламегасители (при концентрации  $\sim 0,5\%$ ) имеют близкую эффективность. Следует отметить, что гасящая концентрация  $CO_2$  перестает снижаться с ростом гасящей концентрации некоторых ФОС (например,  $(CF_3CH_2O)_2(C_2H_5)PO$ ), что свидетельствует о горючести этих соединений в данных условиях (выделяющееся при их сгорании тепло компенсирует эффект ингибирования).

Английские исследователи<sup>120, 121</sup> для изучения гашения диффузионных пламен (водородно- и метано-воздушных) со спутным потоком воздуха различными пламегасителями использовали модернизированный пламенно-ионизационный детектор (ПИД) хроматографа. Они провели испытания большого количества ФОС. При использовании метано-воздушного пламени МГК пламегасителей, определенные предложенным методом и методом чашечной горелки, совпадали с удовлетворительной точностью. Преимущество метода, предложенного в работах<sup>120, 121</sup>, состоит в возможности использования малых количеств пламегасителя для определения его МГК. Несмотря на обнадеживающие результаты и простоту конструкции, метод с применением ПИД пока не нашел широкого распространения.

#### 4. Турбулентные пламена

Эффективность гашения турбулентных пламен кратковременным впрыскиванием в поток воздуха соединений  $(CF_3CH_2O)_3P$  и  $CF_3Br$  определялась<sup>31</sup> на экспериментальном стенде, являющимся аналогом стенда, описанного в работе<sup>30</sup>. При изучении температурной зависимости МГК фосфита  $(CF_3CH_2O)_3P$  в области температур воздуха от  $35$  до  $86^\circ C$  показано,<sup>31</sup> что при  $T < 60^\circ C$  пламегаситель присутст-

вует в пламени частично в виде аэрозоля, а частично в парообразном состоянии, поэтому МГК представляет собой суммарную концентрацию. При  $T > 60^\circ C$  МГК соответствует только концентрации парообразного пламегасителя.

При  $T = 75^\circ C$  МГК, измеренная для турбулентного пламени, равна  $4$  об.%, что примерно в  $1,5$  раза выше концентрации, измеренной для диффузионного пламени методом чашечной горелки. Причины такого различия могут быть связаны как с потерями  $(CF_3CH_2O)_3P$  при его доставке к очагу пламени, так и с тем, что гашение турбулентного пламени существенно отличается от гашения ламинарного пламени. При определении МГК  $CF_3Br$  таких различий не наблюдалось,<sup>31</sup> однако отмеченное совпадение МГК может быть случайным.

Определить МГК триметилфосфата авторам работы<sup>31</sup> не удалось, так как после гашения пламени смесь паров ТМФ с воздухом и продуктами горения самовоспламенялась.<sup>¶</sup> Найдено, что при температуре воздуха  $90^\circ C$  и концентрации ТМФ  $8,5$  об.% повторного воспламенения паров ТМФ не происходит, но вряд ли правильно считать эту гасящую концентрацию минимальной.

## VI. Токсичность фосфорорганических соединений и их влияние на окружающую среду

### 1. Определение токсичности

С целью оценки перспектив применения ФОС в качестве пламегасителей была изучена токсичность ряда ФОС. Так, в работе<sup>123</sup> определена токсичность следующих соединений: ТМФ, ДММФ, ДЭМФ, трис(2,2,2-трифторэтил)фосфата, триметилфосфита и трис(2,2,2-трифторэтил)фосфита. Токсикологические параметры определялись на лабораторных мышах при внутрижелудочном введении исследуемых веществ в различных дозах. Диметил- и диэтилметилфосфонаты перед применением предварительно растворяли в воде, а  $(CF_3CH_2O)_3PO$ , который практически нерастворим в воде, использовали в виде эмульсии в оливковом масле. Каждая серия испытаний проводилась на  $4-8$  мышах.

По данным работы<sup>123</sup>, токсичность ( $LD_{50}$ ) исследованных ФОС при их внутрижелудочном введении оказалась невысокой и изменялась от  $0,27$  до  $10,5 \pm 0,09$  мл на  $1$  кг живого веса. Наименее токсичным оказался ДММФ, а наиболее токсичным — трис(2,2,2-трифторэтил)фосфит. Воздействие данных соединений на кожу и слизистые оболочки не обнаружено.

Изучена также токсичность паров трис(2,2,2-трифторэтил)фосфита при их вдыхании. Концентрация паров трис(2,2,2-трифторэтил)фосфита при температуре  $25^\circ C$  составляет  $0,4$  об.% ( $59$  мг·л<sup>-1</sup>). Эта концентрация оказалась не смертельной для мышей, которые находились в течение  $15$  мин в камере в атмосфере, насыщенной парами этого фосфита. Все они были живы в течение  $5$  недель. Однако при увеличении температуры в камере до  $30-35^\circ C$  и концентрации ФОС до  $0,68$  об.% ( $100$  мг·л<sup>-1</sup>) одна мышь погибла через  $15$  мин после вдыхания паров  $(CF_3CH_2O)_3P$ , а остальные четыре — через  $2$  дня. Причиной гибели животных было повреждение легких. Хотя токсикологические параметры ( $LC_{50}$ ) паров трис(2,2,2-трифторэтил)фосфита определить не удалось, очевидно, что токсичность паров гораздо выше, чем токсичность жидкого соединения при его внутрижелудочном введении.

<sup>¶</sup> Ранее было показано,<sup>122</sup> что при повышенной температуре наблюдается горение паров ТМФ.

**Таблица 7.** Параметры GWP и HGWP, рассчитанные для различных промежутков времени, которые характеризуют влияние ФОС на изменение климата.

Соединение	HGWP				GWP			
	20 лет	100 лет	500 лет	$\infty$	20 лет	100 лет	500 лет	$\infty$
$P_3N_3F_6$	0.1	43.5	12.9	4.0	$6.9 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	0
$(CF_3CH_2O)_3P$	$7.56 \cdot 10^{-4}$	$3.1 \cdot 10^{-4}$	$2.74 \cdot 10^{-4}$	$2.71 \cdot 10^{-4}$	4.8	0.43	0.426	0.426

## 2. Влияние фосфорорганических соединений на окружающую среду

При исследовании влияния различных соединений на окружающую среду в первую очередь рассматриваются два основных фактора: их влияние на озоновый слой Земли и вклад в глобальное потепление климата. Влияние на озоновый слой определяется безразмерным параметром ODP (потенциал истощения озона). В качестве эталона был выбран фтортрихлорметан, ODP которого приравнен к 1. Такой эффективный гаситель пламени, как  $CF_3Br$  (хладон 13B1), производство которого запрещено Монреальской конвенцией, эффективно истощает озоновый слой, значение ODP для него составляет 10.

Влияние  $(CF_3CH_2O)_3P$  как одного из представителей ФОС на окружающую среду было изучено в лаборатории химической физики атмосферы Института энергетических проблем химической физики РАН.<sup>124</sup> Расчеты показали, что ODP данного ФОС можно считать равным нулю. Присутствие  $(CF_3CH_2O)_3P$  в атмосфере в практически неограниченных количествах не приводит к истощению озонового слоя. Согласно данным расчета, время существования  $(CF_3CH_2O)_3P$  в атмосфере составляет 0.019 года.

Вклад соединений в глобальное потепление (усиление парникового эффекта) характеризуется двумя безразмерными параметрами — основным параметром GWP (Global Warming Potential, потенциал глобального потепления) и дополнительным параметром HGWP (Halocarbon Global Warming Potential), который рассчитывается относительно GWP фтортрихлорметана. Параметры GWP и HGWP рассчитываются для конкретных временных интервалов. За единицу принят GWP углекислого газа для временного интервала  $t = \infty$ . В работе<sup>124</sup> были рассчитаны параметры GWP и HGWP для двух ФОС: фосфазена  $P_3N_3F_6$  и трис(2,2,2-трифторэтил)фосфита. Результаты расчета приведены в табл. 7. Полученные данные свидетельствуют, что эти ФОС не обладают свойствами парниковых газов и практически не оказывают влияния на потепление климата Земли.

\* \* \*

Из приведенных в настоящем обзоре данных видно, что за последние 10 лет достигнут значительный прогресс в понимании химии горения ФОС. Однако остается ряд нерешенных задач. В первую очередь это относится к химии горения богатых углеводородных пламен. Отсутствуют также данные по химии горения и механизму ингибирования фосфорорганическими соединениями атмосферных водородно-кислородных пламен, особенно богатых, хотя они являются значительно более простыми в плане возможных промежуточных и конечных продуктов горения по сравнению с углеводородными.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 07-03-11 005-ано).

## Литература

1. R.Boyle. *Philos. Trans. R. Soc. London*, **13**, 196 (1680)
2. A.Twarowski. *Combust. Flame*, **94**, 91 (1993)
3. *Johnston Atoll Chemical Agent Disposal System. (JACADS). Final Second Supplemental Environmental Impact Statement for the Storage and Ultimate Disposal of the European Chemical Munitions Stockpile*. Edgewood, MD, 1990
4. *Demilitarization and Disposal of U.S. Chemical Warfare Agent and Munitions. Conference on Disarmament*. Ad Hoc Committee on Chemical Weapons. CD/CW/WP. 265 (1989)
5. *World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project. Scientific Assessment of Stratospheric Ozone. Vol. 1*. Geneva, 1989. Report 20
6. J.W.Hastie, D.W.Bonnell. *Molecular Chemistry of Inhibited Combustion Systems*. National Bureau of Standards, NBSIR 80-2169, 1980
7. M.A.MacDonald, T.M.Jayaweera, E.M.Fisher, F.C.Gouldin. *Combust. Flame*, **116**, 166 (1999)
8. J.E.Siow, N.M.Laurendeau. *Combust. Flame*, **136**, 16 (2004)
9. Р.М.Фристром, А.А.Вестенберг. *Структура пламени*. Металлургия, Москва, 1969
10. R.M.Fristrom, C.Grunfelder, S.Favin. *J. Phys. Chem.*, **64**, 1386 (1960)
11. О.П.Коробейничев, А.Г.Терещенко, И.Д.Емельянов, Л.В.Куйбыда, Р.А.Мавлиев, К.П.Купеногий, А.Л.Рудницкий, С.Ю.Федоров, Н.Е.Ермолин, В.М.Фомин. *Обоснование метода масс-спектрометрического зондирования пламен конденсированных систем с узкими зонами горения*. Препринт № 14. Изд-во СО РАН, Новосибирск, 1985
12. J.H.Werner, T.A.Cool. *Chem. Phys. Lett.*, **275**, 278 (1997)
13. J.H.Werner, T.A.Cool. *Combust. Flame*, **117**, 78 (1999)
14. О.П.Коробейничев, С.В.Ильин, В.В.Мокрушин, А.Г.Шмаков. *Combust. Sci. Technol.*, **116**, 51 (1996)
15. О.П.Коробейничев, В.М.Шварцберг, А.А.Чернов, В.В.Мокрушин. *Proc. Combust. Institute*, **26**, 1035 (1996)
16. П.А.Сквородко, А.Г.Терещенко, О.П.Коробейничев, Д.А.Князьков, А.Г.Шмаков. *Хим. физика*, **25**, 23 (2006)
17. П.А.Сквородко, А.Г.Терещенко, О.П.Коробейничев, Д.А.Князьков, А.Г.Шмаков. *Хим. физика*, **25**, 33 (2006)
18. K.A.Burton, H.D.Ladouceur, J.W.Fleming. *Combust. Sci. Technol.*, **81**, 141 (1992)
19. W.E.Kaskan. *Proc. Combust. Institute*, **6**, 134 (1957)
20. A.N.Hayhurst, D.B.Kittelson. *Combust. Flame*, **28**, 301 (1977)
21. О.П.Коробейничев, В.М.Шварцберг, Т.А.Большова, А.Г.Шмаков, Д.А.Князьков. *Физика горения и взрыва*, **38** (2), 3 (2002)
22. G.T.Linteris, L.Trutt. *Combust. Flame*, **105**, 15 (1996)
23. L.P.H.de Goeij, A.van Maaren, R.M.Quax. *Combust. Sci. Technol.*, **92**, 1 (1993)
24. A.van Maaren, D.S.Thung, L.P.H.de Goeij. *Combust. Sci. Technol.*, **96**, 327 (1994)
25. Б.Льюис, Г.Эльбе. *Горение и взрывы в газах*. Мир, Москва, 1968
26. *NFPA 2001: Standard on «Clean Agents Fire Extinguishing Systems»*. USA, 1994
27. J.D.Mather, R.E.Tapscott, T.A.Moore. In *Proceedings of Halon Options Technical Working Conference 1998*. CD-ROM, NIST SP 948-3. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2005

28. A.N.Baratov, N.P.Kopylov, E.V.Timofeev. In *Proceedings of Halon Options Technical Working Conference, 2002*. CD-ROM, NIST SP 948-3. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2005
29. A.N.Baratov, S.G.Tsarichenko, A.F.Zhevlakov, E.V.Timofeev, R.A.Yajliyan. In *Proceedings of the Fourth Asia-Pacific Symposium on Fire Science and Technology*. Tokyo, 2000. P. 351
30. W.Grosshandler, A.Hamins, K.McGrattan, C.Presser. *Transient Application, Recirculating Pool Fire, Agent Effectiveness Screen, Final Report*. NGP Project 3A/2/890. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2001
31. А.Г.Шмаков, О.П.Коробейничев, В.М.Шварцберг, С.А.Якимов, Д.А.Князьков, В.Ф.Комаров, Г.В.Сакович. *Физика горения и взрыва*, **42** (6), 64 (2006)
32. R.J.Kee, J.F.Grcar, M.D.Smooke, J.A.Miller. *Sandia National Laboratories Report, 1990*. SAND85-8240
33. R.J.Kee, F.M.Rupley, J.A.Miller. *CHEMKIN-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics*. Sandia National Laboratories Report. New Mexico, CA, 1989. SAND89-8009B
34. C.M.Lund. *HCT — A General Computer Program for Calculating Time-Dependent Phenomena Involving One-Dimensional Hydrodynamics, Transport, and Detailed Chemical Kinetics*. Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, 1978. Report UCRL-52504
35. A.E.Lutz, R.J.Kee, J.F.Grcar, F.M.Rupley. *Chemkin Collection, Unlimited Release*. Sandia National Laboratories, Livermore, CA, 1997
36. A.E.Potter, J.N.Butler. *Int. ARS J.*, **50** (1959)
37. A.E.Potter, S.Heimel, J.N.Butler. *Proc. Combust. Institute*, **9**, 1027 (1962)
38. Ю.Варнац. В кн. *Химия горения*. (Под ред. У.Гардинера). Мир, Москва, 1988. С. 209
39. G.Dixon-Lewis. *Arch. Combust.*, **4**, 279 (1984)
40. J.A.Miller, M.D.Smoke, R.M.Green, R.J.Kee. *Combust. Sci. Technol.*, **34**, 149 (1983)
41. G.Dixon-Lewis, M.M.Sutton, A.Williams. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **317**, 227 (1970)
42. W.Tsang, J.Hampson. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **15**, 1087 (1986)
43. R.A.Yetter, F.L.Dryer, H.Rabitz. *Combust. Sci. Technol.*, **79**, 97 (1991)
44. D.L.Baulch, D.D.Drysdale, D.G.Horne. *Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions. Vol. 1. Homogeneous Gas Phase Reactions of the H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> System*. Butterworths, London, 1976
45. M.Ó.Connaire, H.J.Curran, J.M.Simmie, W.J.Pitz, C.K.Westbrook. *Int. J. Chem. Kinet.*, **36**, 603 (2004)
46. G.P.Smith, D.M.Golden, M.Frenklach, N.W.Moriarty, V.Eiteneer, M.Goldenberg, C.T.Bowman, R.K.Hanson, S.Song, W.C.Gardiner Jr., V.V.Lissianski, Z.Qin. *GRI Mech 3.0*, 1999. [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech)
47. A.Konnov. *Detailed Reaction Mechanism for Small Hydrocarbons Combustion*. Release 0.5, <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov>
48. A.van Maaren, L.P.H.de Goey. *Combust. Sci. Technol.*, **102**, 309 (1994)
49. C.M.Vagelopoulos, F.N.Egolfopoulos, C.K.Law. *Proc. Combust. Institute*, **25**, 1341 (1994)
50. M.Ó.Connaire, H.J.Curran, J.M.Simmie. In *Proceedings of the European Combustion Meeting*. Orléans, France, 2003
51. H.J.Curran, T.M.Jayaweera, W.J.Pitz, C.K.Westbrook. In *Western States Section of the Combustion Institute*. Davis, CA, 2004. Paper 04S-58
52. О.П.Коробейничев, В.М.Шварцберг, А.Г.Шмаков, Т.А.Большова, Т.М.Жайавеера, С.Ф.Мелиус, В.Д.Питц, С.К.Уэстбрук, Н.Д.Курран. *Proc. Combust. Institute*, **30**, 2353 (2005)
53. Т.М.Жайавеера, С.Ф.Мелиус, В.Д.Питц, С.К.Уэстбрук, О.П.Коробейничев, В.М.Шварцберг, А.Г.Шмаков, И.В.Рыбитская, Н.Д.Курран. *Combust. Flame*, **140**, 103 (2005)
54. P.A.Glaude, H.J.Curran, J.W.Pitz, C.K.Westbrook. *Proc. Combust. Institute*, **28**, 1749 (2000)
55. J.C.Mackie, G.B.Bacskay, N.L.Haworth. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 10825 (2002)
56. C.W.Bauschlicher. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 11126 (1999)
57. О.П.Коробейничев, А.А.Чернов, В.М.Шварцберг. *Prepr. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, **39** (1), 193 (1994)
58. О.П.Коробейничев, С.В.Ильин, Т.А.Большова, В.М.Шварцберг, А.А.Чернов. *Combust. Flame*, **121**, 593 (2000)
59. С.Б.Ильин. Дис. канд. физ.-мат. наук. ИХКиГ СО РАН, Новосибирск, 1998
60. E.R.Wils. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **338**, 22 (1990)
61. A.Twarowski. *Combust. Flame*, **94**, 341 (1993)
62. A.Twarowski. *Combust. Flame*, **102**, 41 (1995)
63. A.Twarowski. *Combust. Flame*, **105**, 407 (1996)
64. О.П.Коробейничев, В.М.Шварцберг, А.А.Чернов. *Combust. Flame*, **118**, 727 (1999)
65. R.T.Wainner, K.L.McNesby, A.W.Daniel, A.W.Miziolek, V.I.Babushok. In *Proceedings of Halon Options Technical Working Conference, 2000*. CD-ROM, NIST SP 948-3. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2005
66. О.П.Коробейничев, С.В.Ильин, В.М.Шварцберг, А.А.Чернов. *Combust. Flame*, **118**, 718 (1999)
67. В.М.Шварцберг. Дис. канд. хим. наук. ИХКиГ СО РАН, Новосибирск, 2000
68. О.П.Коробейничев, В.М.Шварцберг, С.Б.Ильин. *Физика горения и взрыва*, **33** (3), 32 (1997)
69. О.П.Коробейничев, Т.А.Большова, В.М.Шварцберг, А.А.Чернов. *Combust. Flame*, **125**, 744 (2001)
70. R.Atkinson. *J. Chem. Phys. Ref. Data (Monograph I)*, 201 (1989)
71. О.П.Коробейничев, А.А.Чернов, Т.А.Большова. *Combust. Flame*, **123**, 412 (2000)
72. E.J.P.Zegers, E.M.Fisher. *Combust. Flame*, **115**, 230 (1998)
73. P.A.Glaude, C.F.Melius, W.J.Pitz, C.K.Westbrook. *Proc. Combust. Institute*, **29**, 2469 (2002)
74. О.П.Коробейничев, В.М.Шварцберг, С.Б.Ильин, А.А.Чернов, Т.А.Большова. *Физика горения и взрыва*, **35** (3), 29 (1999)
75. О.П.Коробейничев, В.М.Шварцберг, А.Г.Шмаков, Д.А.Князьков, И.В.Рыбитская. *Proc. Combust. Institute*, **31**, 2741 (2007)
76. О.П.Коробейничев, А.А.Чернов, Л.Н.Красноперов. In *Proceedings of International CWA Destruction Symposium*. Munster, Germany, 1998. P. 225
77. О.П.Коробейничев, А.А.Чернов, В.В.Соколов, Л.Н.Красноперов. *Int. J. Chem. Kinet.*, **34**, 331 (2002)
78. О.П.Коробейничев, А.А.Чернов, В.В.Соколов, Л.Н.Красноперов. *Химическая физика*, **21** (12), 27 (2002)
79. Т.А.Большова. Дис. канд. физ.-мат. наук. ИХКиГ СО РАН, Новосибирск, 2006
80. В.С.Бабкин, А.В.Вьюн. *Физика горения и взрыва*, **17** (5), 8 (1981)
81. Т.А.Большова, О.П.Коробейничев. *Физика горения и взрыва*, **42** (5), 3 (2006)
82. M.R.Zachariah, O.I.Smith. *Combust. Flame*, **69**, 125 (1987)
83. В.Н.Строкин, В.М.Хайлов. *Физика горения и взрыва*, **10** (2), 230 (1974)
84. J.W.Hastie. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **16**, 89 (1975)
85. О.П.Коробейничев, А.Л.Мамаев, В.В.Соколов, Т.А.Большова; В.М.Шварцберг, Л.Захаров, И.Ю.Кудрявцев. In *Proceedings Halon Options Technical Working Conference, 2001*. CD-ROM, NIST SP 948-3. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2005
86. [http://www.kinetics.nsc.ru/labor/kcp\\_en/opc\\_mech.html](http://www.kinetics.nsc.ru/labor/kcp_en/opc_mech.html)
87. J.Warnatz. In *Combustion Chemistry*. (Ed. W.C.J.Gardiner). Springer-Verlag, New York, 1998. P. 509
88. M.G.Evans, M.Polanyi. *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 11 (1938)
89. N.Marinov. *Int. J. Chem. Kinet.*, **31**, 183 (1999)
90. T.Ingham, R.W.Walker, R.E.Woolford. *Proc. Combust. Institute*, **25**, 767 (1994)
91. W.Tsang. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **16**, 471 (1987)
92. R.Atkinson. *Int. J. Chem. Kinet.*, **18**, 555 (1986)

93. W.B.DeMore, S.P.Sander, D.M.Golden, R.F.Hampson, M.J.Kurylo, C.J.Howard, A.R.Ravishankara, C.E.Kolb, M.J.Molina. *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling. (Evaluation Number 12)*. Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, CA, 1997. Publication 97-4
94. K.Glaenger, J.Troe. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **78**, 182 (1974)
95. C.Canosa, R.-D.Penzhorn, C.von Sonntag. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **83**, 217 (1979)
96. C.F.Melius.M.D.Allendorf. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 2168 (2000)
97. C.F.Melius. In *Chemistry and Physics of Energetic Materials*. (Ed. S.N.Bulusu). Kluwer Academic, Dordrecht, 1990. P. 21
98. T.M.Jayaweera, C.F.Melius, W.J.Pitz, C.K.Westbrook, O.P.Korobeinichev, V.M.Shvartsberg, A.G.Shmakov, I.V.Pybitskaya, H.Curran. In *Western States Section of the Combustion Institute*. Davis, CA, 2004. Paper 042-43
99. R.J.Kee, F.M.Rupley, J.A.Miller, M.E.Coltrin, J.F.Greer, E.Meeks, H.K.Moffat, A.E.Lutz, G.Dixon-Lewis, M.D.Smooke, J.Warnatz, G.H.Evans, R.S.Larson, R.E.Mitchell, L.R.Petzold, W.C.Reynolds, M.Caracotsios, W.E.Stewart, P.Glarborg, C.Wang, O.Adigun, W.G.Houf, C.P.Chou, S.F.Miller. *Chemkin Collection. Release 3.7.1*. Reaction Design, San Diego, CA, 2003
100. M.A.MacDonald, F.C.Gouldin, E.M.Fisher. *Combust. Flame*, **124**, 668 (2001)
101. M.D.Rummingier, V.I.Babushok, G.T.Linteris. *Proc. Combust. Institute*, **29**, 329 (2002)
102. Д.А.Князьков, В.М.Шварцберг, А.Г.Шмаков, О.П.Коробейничев. *Физика горения и взрыва*, **43** (2), 23 (2007)
103. M.F.M.Nogueira, E.M.Fisher. *Combust. Flame*, **132**, 352 (2003)
104. A.G.Shmakov, O.P.Korobeinichev, V.M.Shvartsberg, D.A.Knyazkov, T.A.Bolshova, I.V.Rybitskaya. *Proc. Combust. Institute*, **30**, 2345 (2005)
105. В.В.Замашиков, В.А.Бунев. *Физика горения и взрыва*, **37** (1), 15 (2001)
106. В.В.Замашиков, В.А.Бунев. *Физика горения и взрыва*, **38** (5), 3 (2002)
107. Д.А.Князьков. Дис. канд. физ.-мат. наук. ИХКиГ СО РАН, Новосибирск, 2006
108. M.A.MacDonald, T.M.Jayaweera, E.M.Fisher, F.C.Gouldin. *Technical Meeting «Central States Section of The Combustion Institute»*. Point Clear, AL, 1997
109. M.A.MacDonald, T.M.Jayaweera, E.M.Fisher, F.C.Gouldin. *Proc. Combust. Institute*, **27**, 2749 (1998)
110. D.Reinelt, G.T.Linteris. *Proc. Combust. Institute*, **26**, 1421 (1996)
111. R.R.Skaggs, R.G.Daniel, A.W.Miziolek, K.L.McNesby. *Proceedings of the First Joint Meeting of the US Sections of the Combustion Institute*. Washington, DC, 1999. P. 575
112. D.D.Thomsen, N.M.Laurendeau. *Combust. Flame*, **124**, 350 (2001)
113. S.C.Li, F.A.Williams. *Proc. Combust. Institute*, **28**, 1031 (2000)
114. M.M.Y.Waly, F.A.Williams. *Proc. Combust. Institute*, **28**, 2005 (2000)
115. R.Seiser, L.Truett, D.Trees, K.Seshadri. *Proc. Combust. Institute*, **27**, 649 (1998)
116. N.M.Marinov, W.J.Pitz, C.K.Westbrook, A.E.Lutz, A.M.Vincitore, S.M.Senkan. *Proc. Combust. Institute*, **27**, 605 (1998)
117. Д.А.Князьков, О.П.Коробейничев, А.Г.Шмаков. *Физика горения и взрыва*, **42** (4), 26 (2006)
118. D.A.Knyazkov, A.G.Shmakov, O.P.Korobeinichev. In *Proceedings of the 5th International Seminar on Flame Structure*. (Ed. O.P.Korobeinichev). Novosibirsk, 2005. Paper OP-03 (CD)
119. J.D.Mather, R.E.Tapscott, J.M.Shreeve, R.P.Singh. In *Proceedings of Halon Options Technical Working Conferences, 2003*. CD-ROM, NIST SP 984-4. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2006
120. J.Riches, L.Knutsen, E.Morrey, K.Grant. In *Proceedings of Halon Options Technical Working Conferences, 2000*. CD-ROM, NIST SP 984-4. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2006
121. L.Knutsen, E.Morrey, J.Riches. In *Proceedings of Halon Options Technical Working Conferences, 2002*. CD-ROM, NIST SP 984-4. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2006
122. O.P.Korobeinichev, A.G.Shmakov, V.M.Shvartsberg, D.A.Knyazkov, K.P.Kutsenogii, V.I.Makarov, Y.M.Samsonov, E.E.Nifantiev, I.Yu.Kudryavtsev, E.I.Goryunov, V.P.Nikolin, B.I.Kaledin. In *Proceedings of Halon Options Technical Working Conferences, 2003*. CD-ROM, NIST SP 984-4. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2006
123. O.P.Korobeinichev, A.G.Shmakov, A.A.Chernov, V.M.Shvartsberg, I.V.Rybitskaya, V.I.Makarov, E.E.Nifantiev, I.Yu.Kudryavtsev, E.I.Goryunov, V.P.Nikolin. In *Proceedings of Halon Options Technical Working Conferences, 2004*. CD-ROM, NIST SP 984-4. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2006
124. A.G.Shmakov, O.P.Korobeinichev, D.A.Knyazkov, V.M.Shvartsberg, S.A.Yakimov, A.N.Baratov, S.N.Kopylov, D.B.Zhiganov, I.K.Larin. In *Proceedings of Halon Options Technical Working Conferences, 2006*. CD-ROM, NIST SP 984-4. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2006

## THE CHEMISTRY OF COMBUSTION OF ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS

**O.P.Korobeinichev, V.M.Shvartsberg, A.G.Shmakov**

*Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences  
3, Ul. Institutskaya, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)330-7350*

The current state of studies into combustion of organophosphorus compounds (OPC) is presented. The chemical processes occurring in flames upon introduction of OPC additives, the mechanisms of their transformations and influence on the combustion rate and the structure and propagation limits of hydrogen and hydrocarbon flames are considered. The key results of experimental and theoretical studies and simulation of the combustion chemistry of hydrogen and hydrocarbon mixed and diffusion flames with and without OPC are described. The mechanism of flame promotion and inhibition by OPC is analysed. The prospects of practical applications of phosphorus compounds as flame-arresters are evaluated. The OPC toxicity and environmental impact are discussed.

Bibliography — 124 references.

*Received 4th April 2007*