

ГАШЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛАМЕН ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ И СМЕСЯМИ НА ИХ ОСНОВЕ

А. Г. Шмаков¹, О. П. Коробейничев¹, В. М. Шварцберг¹, С. А. Якимов¹,
А. Н. Баратов², С. Н. Копылов², Д. Б. Жиганов²

¹Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск, shmakov@kinetics.nsc.ru

²ФГУ ВНИИПО МЧС России, 143903 Балашиха

С использованием методик чашечной горелки и <цилиндра> измерены минимальные гасящие концентрации смесей, состоящих из фосфорорганических и йодсодержащих соединений, а также инертных разбавителей. На основе полученных результатов разработаны и испытаны новые эффективные пламегасящие композиции, компоненты которых обладают синергетическим эффектом. Для данных смесей оценен нижний температурный режим их применения.

Ключевые слова: пламегасители, фосфорорганические соединения, огнетушащие смеси, синергетический эффект.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время достаточно подробно изучены свойства фосфорорганических соединений (ФОС) как ингибиторов горения и пламегасителей [1–10], а также механизм их воздействия на процесс горения [11–15]. Однако в литературе практически нет данных по пламегасящим смесям на основе ФОС. Перспективы применения таких смесей определяются возможностью их использования для пожаротушения, несмотря на их низкую летучесть. При нормальных условиях давление насыщенного пара подавляющего числа исследованных ФОС (включая фторированные соединения) меньше их минимальной гасящей концентрации (МГК).

Другой возможный путь решения этой проблемы связан с применением аэрозольной технологии для доставки пламегасителей к очагу возгорания. Аэрозольные частицы даже малолетучих соединений испаряются во фронте пламени и достигают зоны горения в виде паров или продуктов деструкции [4, 16]. Однако применение аэрозолей имеет определенные ограничения. Обычно форсунки и сопла обеспечивают образование аэрозольных частиц со среднемассовым размером $100 \div 500$ мкм. Частицы такого размера быстро оседают под действием силы тяжести, что приводит к потерям и перерасходу пламегасителей. Генерирование аэрозолей с малым размером частиц требует применения более сложных и дорогостоя-

щих генераторов, что, по-видимому, не всегда обосновано с практической точки зрения из-за невысокой надежности и высокой стоимости таких устройств.

Альтернативой аэрозольной технологии может быть применение пламегасящих смесей, компоненты которых создают достаточно высокое избыточное давление для выброса пламегасителей и доставки их к очагу пожара и понижения температуры пламени за счет разбавления. Применение таких смесей не требует ни специального дорогостоящего оборудования, ни существенной модификации используемых в настоящее время средств пожаротушения. Концентрация активных пламегасителей в таких смесях достаточно мала, что улучшает такие характеристики смесей, как токсичность, реакционная способность, устойчивость к воздействию воздуха и воды по сравнению с индивидуальными пламегасителями. Было показано [8], что большинство ФОС растворимы в жидкой углекислоте (CO_2) и хладоне $\text{C}_2\text{F}_4\text{H}_2$, которые могли бы служить средой для доставки химически активных пламегасителей смесей.

Ранее на примере CF_3H было показано, что компоненты смеси ФОС с гидрофторированными углеводородами действуют аддитивно (выполняется правило Ле-Шателье) [17]. Установлено, что в смесях ФОС с солями щелочных металлов (например, оксалат калия $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) компоненты взаимно снижают свою эффективность (антагонистический эффект) [17]. Взаимное снижение эффективно-

сти солей щелочных металлов и фторированных углеводородов, по-видимому, объясняется образованием в пламени солей металлов (фторидов), которые стабильны и дезактивируют калийсодержащий пламегаситель. Таким образом, оба типа упомянутых смесей показали свою неэффективность.

Йодсодержащие соединения (CF_3I , CH_3I , $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$, $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$), как известно [18, 19], являются эффективными ингибиторами и пламегасителями. Механизм их действия аналогичен механизму ингибирования бромсодержащими соединениями и заключается во взаимодействии атома йода с атомом Н в пламени с образованием HI . В свою очередь HI реагирует с атомом Н с образованием H_2 и атома йода, что приводит к обрыву радикальных цепей и ингибированию и гашению пламени. Взаимодействие ФОС с йодсодержащими соединениями в пламени ранее не изучалось, и тестирование таких смесей представляет интерес.

Цель настоящей работы заключается в поиске и определении оптимального состава новых пламегасящих композиций, состоящих из ФОС, йодсодержащих соединений и инертных разбавителей путем измерения МГК методами чашечной горелки и <цилиндра>. Интерес в первую очередь представляют такие смеси, компоненты которых усиливают действие друг друга, т. е. проявляют синергетический эффект. Под синергетическим эффектом понимается комбинированное воздействие двух или более факторов, характеризующееся тем, что их объединенное действие существенно превосходит эффект каждого отдельно взятого компонента и их суммы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для приготовления смесей использовались следующие ФОС: $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$ (трис(2,2,2-трифторэтил)фосфит — ФТЭФ), $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ (триметилфосфит), $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$ (триметилфосфат — ТМФ), $\text{F}_6\text{P}_3\text{N}_3$ (гексафтороцикло-трифосфазен — ГФЦФ). В качестве йодсодержащей добавки был взят йодистый метил (CH_3I). Выбор этих соединений обусловлен их наиболее низкой температурой кипения среди ранее исследованных фосфатов и фосфитов [4, 17] и фосфазенов [20]. Их температуры кипения и МГК приведены в табл. 1. В качестве инертных разбавителей в большинстве экспериментов был использован CO_2 , а также N_2 . Минимальные гасящие концентрации смесей и инди-

Таблица 1
МГК исследованных пламегасителей
(чашечная горелка, 75 °С)

Химическая формула	$T_{\text{кип}}$, °С	МГК, % (по объему)	МГК, г/м ³
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$	111	Отсутствует, горючее вещество	
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$, ТМФ	181	—//—	
$(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$, ФТЭФ	131	2.6 ± 0.2	381
$\text{F}_6\text{P}_3\text{N}_3$, ГФЦФ	50.9	0.93 ± 0.2	103
CH_3I	42.5	4.1 ± 0.2	260

видуальных веществ определялись методом чашечной горелки. Схема установки и методика подробно описаны в работе [3]. Жидкие ФОС и йодистый метил вводились в поток газа с помощью форсунки. Для предотвращения осаждения ФОС на внутренних стенках установки нижняя часть корпуса горелки нагревалась, что обеспечивало температуру газовой смеси у очага пламени 75 °С. В качестве топлива в горелке применялся *n*-гептан.

Пламегасящие композиции на основе ФОС и йодистого метила были также исследованы методом <цилиндра>. Конструкция установки и методика эксперимента описаны в работе [18]. Эксперименты проводились на двух установках <цилиндр>, отличающихся объемом испытательных камер. Уменьшенный вариант установки (№ 1) объемом 22.4 л (диаметр камеры 0.25 м) использовался в предварительных экспериментах. Другая серия экспериментов была проведена на установке стандартного размера объемом 53 л и диаметром испытательной камеры 0.38 м (установка № 2). Применение камеры меньшего (нестандартного) размера позволило оценить, как влияет объем камеры на значение МГК. Камеры установок имеют цилиндрическую форму и изготовлены из стали. Установки снабжены системой приготовления газовых смесей и системой вакуумной откачки. Требуемый состав газовой смеси формировался по парциальному давлению в испытательной камере, которая предварительно откачивалась до давления $1 \div 2$ Торр. Дозировка ФОС и CH_3I проводилась по объему (массе) жидкости, введенной в камеру. ФОС и CH_3I вводились в камеру через вакуумное уплотнение с помощью шприца. Затем в камеру поступали газообразные соединения в порядке увеличе-

ния их доли в конечной смеси. В камере установки № 1 для лучшего перемешивания компонентов смеси установлен вентилятор. В качестве очага пламени использовалась стальная чашечка с *n*-гептаном диаметром 40 мм и высотой 23 мм. Очаг пламени поджигался и вводился в экспериментальную камеру с заранее приготовленной газовой смесью. Момент гашения пламени определялся визуально. Минимальная концентрация, при которой достигалось гашение, соответствовала времени погасания очага пламени через 10 с после его внесения в камеру. Гашение пламени в камере, наполненной воздухом (без пламегасителей), происходило не ранее чем через 2 мин после внесения очага пламени (для установки № 1). Это показывает, что влияние собственных продуктов горения *n*-гептана на процесс гашения пламени крайне мало.

Поскольку определение МГК методом чашечной горелки требует меньшего расхода испытываемых веществ, этот метод был использован для предварительного поиска состава наиболее эффективных смесей. Определение МГК смесей пламегасителей методом <цилиндра> проведено для подтверждения результатов предварительных испытаний (методом чашечной горелки). Кроме того, эти два принципиально разных метода (гашение пламени в спутном потоке воздуха и в неподвижной среде) позволяют более достоверно определить МГК смесей, так как на практике при тушении пожара реализуются обе ситуации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты опытов, выполненных методом чашечной горелки

Для того чтобы найти состав (соотношение компонентов) наиболее эффективной пламегасящей смеси, первоначально была определена эффективность нескольких наборов двойных смесей: ФОС+СО₂, ФОС+N₂, ФОС+йодистый метил, СО₂ + йодистый метил при различных соотношениях компонентов.

На рис. 1 представлены зависимости огне-тушащей концентрации одного компонента (например, диоксида углерода, азота или СН₃I) от концентрации второго компонента смеси (ФТЭФ, СН₃I или ГФЦФ). Видно, что характер полученных зависимостей нелинейный, что свидетельствует о синергетическом взаимодей-

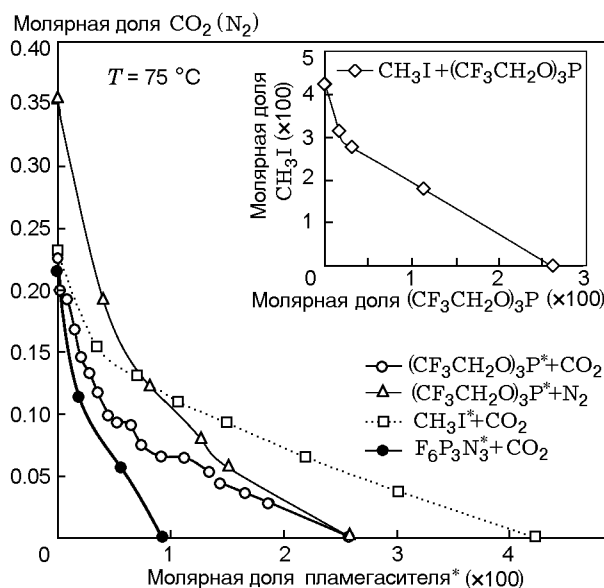


Рис. 1. Результаты испытаний методом чашечной горелки: минимальная гасящая концентрация одного пламегасителя (СО₂, N₂ или СН₃I) в зависимости от концентрации другого компонента смеси (помечен звездочкой)

ствии между компонентами огнетушащей смеси. Для более точной оценки синергетического эффекта для полученных результатов был рассчитан индекс взаимодействия компонентов огнетушащей смеси F по формуле [21]

$$F = \frac{C^A}{C_0^A} + \frac{C^B}{C_0^B},$$

где C_0^A и C_0^B — МГК индивидуальных компонентов смеси, C^A и C^B — концентрации компонентов в смеси друг с другом. Полученные зависимости индекса взаимодействия от содержания одного из компонентов смеси представлены на рис. 2.

Минимум на зависимости индекса F от концентрации одного из компонентов смеси соответствует оптимальному составу смеси с точки зрения взаимного усиления пламегасящей эффективности компонентов. При $F = 1$ компоненты смеси действуют аддитивно, при $F < 1$ наблюдается синергетический эффект. Интересно отметить, что для смеси ФТЭФ с СО₂ или N₂ оптимальный состав соответствует доле ФТЭФ в смеси 4 ÷ 5 % (по объему). Смесь ФТЭФ с СО₂ обладает более сильным синергетическим эффектом, чем его смесь с N₂. Для смеси ГФЦФ с СО₂ из-за ограниченного ко-

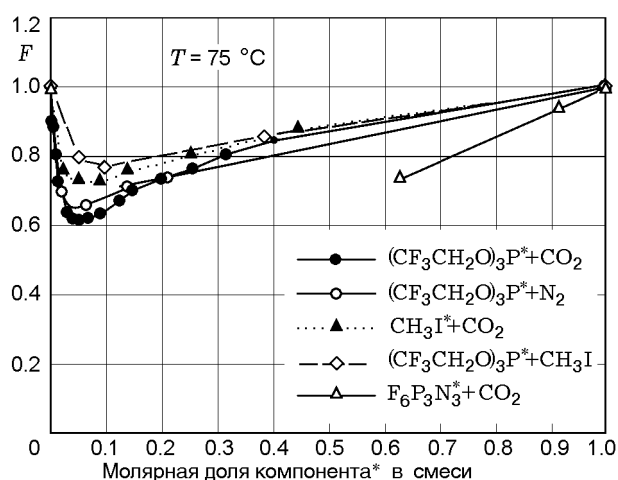


Рис. 2. Зависимость индекса взаимодействия F от концентрации одного из компонентов:

звездочкой помечены компоненты смесей, в зависимости от концентрации которых рассчитывался индекс взаимодействия

личества экспериментальных данных не удалось найти оптимального соотношения компонентов, однако приведенные на рис. 2 результаты свидетельствуют о том, что эта смесь также проявляет большой синергетический эффект, по крайней мере при концентрации ГФЦФ в смеси $60 \div 90$ % (по объему). Наименьший синергетический эффект среди всех исследованных композиций обнаружен у смеси ФТЭФ + CH_3I . Смесь йодистого метила с CO_2 также обладает синергетическим эффектом. Для смеси $\text{CH}_3\text{I} + \text{CO}_2$ и $\text{CH}_3\text{I} + \text{ФТЭФ}$ оптимальный состав соответствует объемной доле йодистого метила в смеси $8 \div 10$ %.

Полагая, что в тройной смеси максимальной эффективности соотношение между долями компонентов соответствует соотношениям компонентов в двойных смесях, можно сформулировать несколько условий для определения оптимального состава тройных смесей. Например, оптимальная концентрация CO_2 в бинарных смесях с химически активными пламегасителями составляет $90 \div 95$ %, а оптимальное соотношение CH_3I и ФТЭФ $1:10 \div 1:20$. Принимая во внимание большую летучесть CH_3I в сравнении с ФТЭФ, можно предположить, что для обеспечения наиболее низкой температурной границы применения состава и ее высокой пламегасящей эффективности предпочтительны составы с максимально возможной концентрацией CH_3I . Таким образом, эти достаточно

простые критерии для выбора состава позволяют найти наиболее эффективные смесевые пламегасители.

Поскольку в двойных смесях с CO_2 оптимальная концентрация ФОС составляет $4 \div 5$ % (по объему) (см. рис. 2), что соответствует объемной доле ФОС $0.4 \div 0.5$ % в воздухе при гашении такой смесью, то возможно, что горючесть некоторых ФОС (проявляющаяся при концентрациях в воздухе более 1.5 %) не будет препятствием их использованию в таких смесях. Для проверки этой гипотезы были испытаны смеси, в которых в качестве фосфорсодержащих ингибиторов использовались наиболее летучие соединения, не содержащие фтора: ТМФ и $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$. Результаты измерений МГК отдельных компонентов и их смесей с углекислым газом, полученные методом чашечной горелки, представлены в табл. 2.

Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что самыми эффективными пламегасителями с точки зрения величины минимальной объемной гасящей концентрации являются ФТЭФ и ГФЦФ. Однако сравнительно большое значение массовой МГК для ФТЭФ (для сравнения $\text{МГК}_{\text{CF}_3\text{Br}} = 306 \text{ г/м}^3$), низкая летучесть и высокая стоимость делают их практическое при-

Таблица 2
Минимальные гасящие концентрации пламегасителей и их смесей, определенные методом чашечной горелки при температуре воздуха 75°C

Пламегасители, % (по объему)	МГК в воздухе, % (по объему)	МГК*, г/м^3
CO_2	$21 \div 22$	432
N_2	35.0	437
CF_3Br	4.6	306
CH_3I	4.1	260
ФТЭФ	2.6	380
$\text{CO}_2 + \text{ФТЭФ}$ (96:4)	10.5	267
$\text{CH}_3\text{I} + \text{ФТЭФ}$ (95:5)	3.6	243
$\text{CH}_3\text{I} + \text{ТМФ}$ (95:5)	3.06	226
$\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{I} + \text{ФТЭФ}$ (87:12.4:0.6)	11.5	297
$\text{CO}_2 + \text{ГФЦФ}$ (98.4:1.6)	11.5	243
$\text{CO}_2 + \text{ГФЦФ}$ (90.7:9.3)	6.1	173

Примечание. *Расчет при $T = 25^\circ\text{C}$.

менение в виде самостоятельных пламегасителей проблематичным. Гораздо больший интерес представляют смеси ФОС с йодистым этилом, массовые МГК которых низки. Наиболее перспективной с точки зрения практического применения является тройная смесь ФТЭФ с йодистым метилом и с CO_2 . Ее массовая МГК практически равна МГК CF_3Br , при этом смесь на 87 % состоит из диоксида углерода.

Результаты опытов, выполненных методом <цилиндра>

Для ряда смесей, выбранных по результатам испытаний методом чашечной горелки и расчета индекса взаимодействия, были определены МГК методом <цилиндра>. Результаты экспериментов показаны на рис. 3 и 4, а также в табл. 3. Установлено, что МГК наиболее эффективных двойных смесей $\text{CO}_2 + \text{ФТЭФ}$ и $\text{CO}_2 + \text{ГФЦФ}$ составляют $210 \div 280$ и 250 г/м^3 соответственно, а МГК тройных смесей $\text{CO}_2 + \text{ФТЭФ} + (\text{CH}_3\text{I}) = 182 \div 208 \text{ г/м}^3$. Как было показано ранее [4], эффективность фосфорсодержащих ингибиторов определяется главным образом наличием атома фосфора в их молекулах. Это согласуется с полученными результатами для смесей ГФЦФ и ФТЭФ с CO_2 (см. табл. 3), согласно которым массовые МГК этих смесей близки (смеси 10 и 12). Нужно заметить, что концентрация ГФЦФ в этих смесях почти на порядок меньше концентрации ФТЭФ, что связано с тем, что в молекуле ГФЦФ содержит-

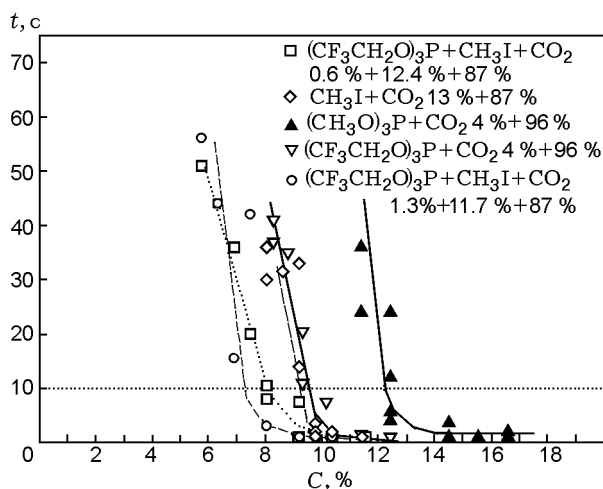


Рис. 3. Зависимость времени гашения от объемной концентрации смеси в воздухе:

МГК смеси соответствует времени гашения $t = 10$ с

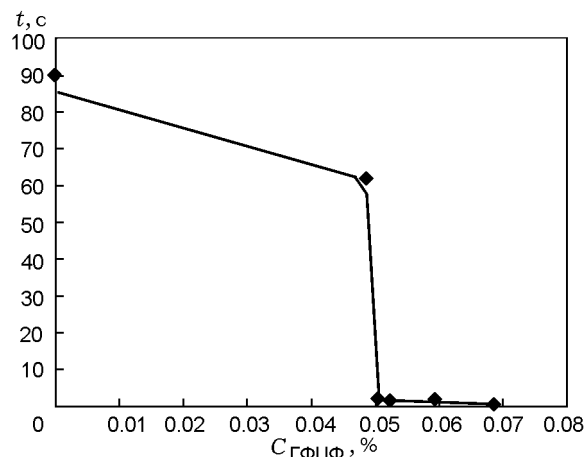


Рис. 4. Зависимость времени гашения от объемной концентрации ГФЦФ в смеси CO_2 — воздух (10:90 по объему):

МГК смеси соответствует времени гашения $t = 10$ с

ся в три раза больше фосфора, чем в ФТЭФ.

Полученные результаты показывают, что при применении двойных смесей их массовый расход в $1.3 \div 1.7$ раза меньше расхода чистой углекислоты. Массовый расход тройных смесей меньше, чем расход CO_2 , в $1.7 \div 2$ раза. Замена фторированного соединения ФТЭФ на не содержащий фтора триметилфосфит $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ приводит к небольшому уменьшению эффективности смеси. Последнее обстоятельство, по-видимому, связано с горючестью $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ [3].

Путем добавления CH_3I к смеси $\text{CO}_2 + \text{ФТЭФ}$ удалось не только уменьшить МГК смеси, но и значительно снизить нижний температурный предел ее применения, что является важным практическим результатом. Эффективность смеси CO_2 с CH_3I при добавлении в нее 0.6 и 1.3 % (по объему) ФТЭФ увеличилась на 13 и 22 % (по массе на 9.5 и 21 %) соответственно. Таким образом, применение ФОС и CH_3I как добавки к CO_2 при создании огнетушащих смесей оказывается весьма эффективным. К преимуществам таких смесей можно отнести хорошую взаимную растворимость всех трех компонентов. Это открывает возможности для применения этих смесей на практике в тех же средствах пожаротушения, в которых обычно используется CO_2 . Замена углекислоты азотом с практической точки зрения нерациональна, так как в отличие от CO_2 азот под давлением обычно находится в газообразном состоянии, что не позволяет создать его гомогенную смесь с ФОС и CH_3I .

Таблица 3

Минимальные гасящие концентрации пламегасителей и их смесей, определенные методом <цилиндра> при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, и нижняя температурная граница их применения ($T_{\min}$)

№ п/п	Пламегасители, % (по объему)	МГК, % (по объему)	МГК, г/м ³	$T_{\min}$, $^{\circ}\text{C}$
1	$\text{CO}_2 + \text{ФТЭФ}$ (96:4)	9.6	237	≈ 25
2	$\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{I} + \text{ФТЭФ}$ (87:12.4:0.6)	8,0	208	-5
3	$\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{I} + \text{ФТЭФ}$ (87:11.7:1.3)	7.2	182	5
4	$\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{I}$ (87:13)	9.2	230	-50
5	$\text{CO}_2 + (\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ (96:4)	12.5	263	—
6	$\text{N}_2 + \text{ФТЭФ}$ (94:6)	12.8	266	≈ 35
7*	$\text{CO}_2 + \text{ФТЭФ}$ (99:1)	11.6	244	≈ 10
8*	$\text{CO}_2 + \text{ФТЭФ}$ (98:2)	9.6	210	≈ 15
9*	$\text{CO}_2 + \text{ФТЭФ}$ (96.8:3.2)	11.9	281	≈ 25
10*	$\text{CO}_2 + \text{ФТЭФ}$ (96:4)	10.3	258	≈ 25
11*	$\text{CO}_2 + \text{ФТЭФ}$ (93:7)	9.5	270	≈ 32
12*	$\text{CO}_2 + \text{ГФЦФ}$ (99.5:0.5)	10.5	252	—
13	CO_2	18.1	362	—
14*	CO_2	18.0	360	—

Примечание. *Измерения на установке № 2.

В табл. 3 также представлены оценки минимальной температуры применения огнетушащих составов, ниже которой возможна частичная конденсация хотя бы одного из компонентов смеси при атмосферном давлении, т. е. в процессе подачи огнетушащей композиции. Приведенные оценки выполнены при допущении, что минимальная гасящая концентрация при минимальной температуре смеси практически соответствует значению при температурах 75 и 20 $^{\circ}\text{C}$ для методов чашечной горелки и <цилиндра> соответственно. Такое допущение, по нашему мнению, несколько завышает минимальную температуру применения, так как ранее [5] на примере ФТЭФ и CF_3Br было экспериментально показано, что значение МГК для этих пламегасителей уменьшается с падением температуры. Таким образом, оценки минимальной температуры применения смеси в табл. 3 приведены со значительным запасом (реально они соответствуют еще более низким температурам). Для смеси ГФЦФ с CO_2 провести оценку минимальной температуры применения не удалось из-за отсутствия данных о зависимости паров этого соединений от температуры.

Сопоставление экспериментальных результатов, полученных методами чашечной горелки и <цилиндра>, показало их удовлетворительное согласие, если принимать во внимание различную температуру воздуха в экспериментах (рис. 5). Таким образом, эти

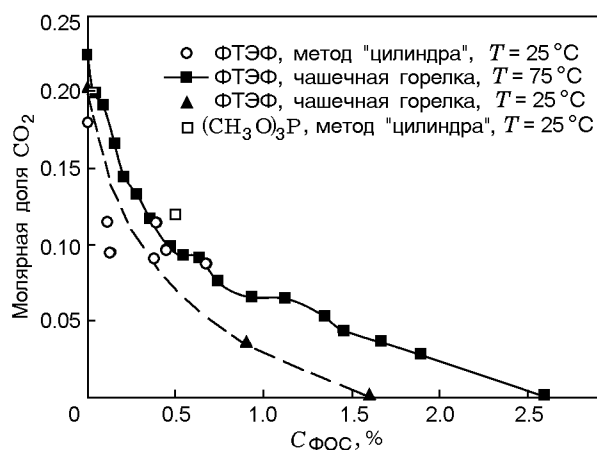


Рис. 5. Зависимости минимальной гасящей концентрации CO_2 от концентрации ФТЭФ (или $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$), определенные методами чашечной горелки и <цилиндра>

методы, несмотря на различия в сценарии гашения, эквивалентны, так как они дают очень близкие значения МГК смесей пламегасителей. Полученные данные дополнительно подтверждают обоснованность применения обеих методик. Важно также отметить, что уменьшение объема испытательной камеры установки <цилиндр> практически не повлияло на результаты измерений МГК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами чашечной горелки и <цилиндра> определены минимальные огнетушащие концентрации ряда смесей CO_2 с ФОС и йодистым метилом (CH_3I) при гашении пламени *n*-гептана. Показано, что ФОС, уголекислота и CH_3I обнаруживают в смесях синергетический эффект. На основании расчета индекса взаимодействия между компонентами смеси были определены двух- и трехкомпонентные огнетушащие смеси с наибольшим синергетическим эффектом. Из полученных данных следует, что смеси CO_2 с ФОС и йодсодержащими соединениями могут быть использованы как перспективные огнетушащие составы.

Одной из важнейших, но малоизученных проблем, связанных с ингибированием и гашением пламен, является объяснение механизма синергизма пламегасителей. По-видимому, для детального анализа этого явления в каждом конкретном случае необходимо проведение дополнительных экспериментов и расчетов. Авторы данной статьи не претендуют на решение этой проблемы, а только приводят ряд новых экспериментальных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Gann R. G.** Next generation fire suppression technology program: FY2003 progress // Proc. of the Halon Options Technical Working Conference, Albuquerque, 2003, NIST SP 948-3. CD version: <http://www.bfrl.nist.gov/866/HOTWC/HOTWC2006/pubs/R0301557.pdf>.
2. **Mather J. D., Tapscott R. E., Shreeve J. M., Singh R. P.** Fluoroalkyl phosphorus compounds NGP element: 4D/14/1 // Ibid. CD version: <http://www.bfrl.nist.gov/866/HOTWC/HOTWC2006/pubs/R0301564.pdf>.
3. **Korobeinichev O. P., Shmakov A. G., Shvartsberg V. M., et al.** Study of effect of aerosol and vapor of organophosphorus fire suppressants on diffusion heptane and premixed C_3H_8 /air flames // Ibid. CD version: <http://www.bfrl.nist.gov/866/HOTWC/HOTWC2006/pubs/R0301562.pdf>.
4. **Shmakov A. G., Korobeinichev O. P., Shvartsberg V. M., et al.** Inhibition of premixed and non-premixed flames with phosphorus-containing compounds // Proc. Combust. Inst. 2004. V. 30, N 2. P. 2345–2352.
5. **Korobeinichev O. P., Shmakov A. G., Chernov A. A., et al.** Study of effectiveness of flame suppression by organophosphorus compounds in laboratory and scaled-up tests // Proc. of the Halon Options Technical Working Conference, Albuquerque, 2004, NIST SP 948-3. CD version: <http://www.bfrl.nist.gov/866/HOTWC/HOTWC2006/pubs/R0401176.pdf>.
6. **Riches J., Grant K., Knutsen L.** Laboratory testing of some phosphorus-containing compounds as flame suppressants // Proc. of the Halon Options Technical Working Conference, Albuquerque, 1999. CD version: <http://www.bfrl.nist.gov/866/HOTWC/HOTWC2006/pubs/R9902743.pdf>.
7. **Knutsen L., Morrey E., Riches J.** Comparison of agent extinguishment of hydrogen and hydrocarbon flames using FID // Proc. of the Halon Options Technical Working Conference, Albuquerque, 2001. CD version: <http://www.bfrl.nist.gov/866/HOTWC/HOTWC2006/pubs/R0200493.pdf>.
8. **Morrey E., Knutsen L.** Initial investigation of combined fire extinguishing efficiency of novel phosphorus containing compounds in potential delivery media // Proc. of the Halon Options Technical Working Conference, Albuquerque, 2003, NIST SP 948-3. CD version: <http://www.bfrl.nist.gov/866/HOTWC/HOTWC2006/pubs/R0301565.pdf>.
9. **Linteris G. T.** Suppression of cup-burner diffusion flames by super-effective chemical inhibitors and inert compounds // Proc. of the Halon Options Technical Working Conference, Albuquerque, 2001, NIST SP 948-3. CD version: <http://www.bfrl.nist.gov/866/HOTWC/HOTWC2006/pubs/R0200488.pdf>.
10. **Linteris G. T., Katta V. R., Takahashi F.** Experimental and numerical evaluation of metallic compounds for suppressing cup-burner flames // Combust. Flame. 2004. V. 138. P. 78–96.
11. **Korobeinichev O. P., Bolshova T. A., Shvartsberg V. M., Chernov A. A.** Inhibition and promotion of combustion by organophosphorus compounds added to flames of CH_4 or H_2 in O_2 and Ar // Combust. Flame. 2001. V. 125. P. 744–751.
12. **Korobeinichev O. P., Shvartsberg V. M., Shmakov A. G., et al.** Flame inhibition by phosphorus-containing compounds in lean and rich propane flames // Proc. Combust. Inst. 2004. V. 30, N 2. P. 2353–2360.

13. **Jayaweera T. M., Melius C. F., Pitz, et al.** Flame inhibition by phosphorus-containing compounds over a range of equivalence ratios // *Combust. Flame*. 2005. V. 140, N 1–2. P. 103–115.
14. **Korobeinichev O. P., Shvartsberg V. M., Shmakov A. G., et al.** Inhibition of atmospheric lean and rich $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ flames by phosphorus-containing compound // *Proc. Combust. Inst.* 2007. V. 31, N 2. P. 2741–2748.
15. **Князьков Д. А., Шварцберг В. М., Шмаков А. Г., Коробейничев О. П.** Влияние фосфорорганических ингибиторов на структуру атмосферных бедных и богатых метанокислородных пламен // *Физика горения и взрыва*. 2007. Т. 43, № 2. С. 23–31.
16. **Jayaweera T. M., Fisher E. M., Fleming J. W.** Flame suppression by aerosols derived from aqueous solutions containing phosphorus // *Combust. Flame*. 2005. V. 141. P. 308–321.
17. **Шмаков А. Г., Коробейничев О. П., Шварцберг В. М., Якимов С. А., Князьков Д. А., Комаров В. Ф., Сакович Г. В.** Исследование фосфорорганических, фторорганических, металлосодержащих соединений и твердотопливных газогенерирующих составов с добавками фосфорсодержащих соединений в качестве эффективных пламегасителей // *Физика горения и взрыва*. 2006. Т. 42, № 6. С. 64–73.
18. **Baratov A. N., Kopylov N. P., Timofeev E. V.** About substitution for ozone-depleting agents for fire extinguishing // *Proc. of the Halon Options Technical Working Conference*, Albuquerque, 2002, NIST SP 948-3. CD version: <http://www.bfrl.nist.gov/866/HOTWC/HOTWC2006/pubs/R0201309.pdf>.
19. **Christian S. D., Kerr P., Tucker E. E., Sliepcevich C. M., Hagen A. P.** Synergism in flame extinguishment: new results for mixtures of physical and chemical agents // *Proc. of the Halon Options Technical Working Conference*, Albuquerque, 1997, NIST SP 948-3. CD version: <http://www.bfrl.nist.gov/866/HOTWC/HOTWC2006/pubs/R0301106.pdf>.
20. **Kaizerman J. A., Tapscott R. E.** Advanced Streaming Agent Development. V. III: Phosphorus Compounds. WL-TR-96-XX, NMERI Report No. 96/5/32540, V. 3 of 5. Wright Laboratory (WL/FIVCF), Tyndall Air Force Base, Florida and Applied Research Associates, Inc., Tyndall Air Force Base, Florida, May 1996.
21. **Lott J. L., et al.** Synergism between chemical and physical fire-suppressant agents // *Fire Technol.* 1996. V. 32, N 3. P. 260–271.

Поступила в редакцию 18/V 2007 г.